



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

THAÍS MARQUES DA SILVA MOURA

Análise da compensação de retração em materiais álcali-ativados por sistema expansivo binário – Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) e fonte de Sulfato (Gesso FGD)

FLORIANÓPOLIS

2026

THAIS MARQUES DA SILVA MOURA

Análise da compensação de retração em materiais álcali-ativados por sistema expansivo binário – Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) e fonte de Sulfato (Gesso FGD)

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em engenharia civil da Universidade Federal de Santa Catarina com requisito à obtenção do título de Doutor (a) em Engenharia civil.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Janaíde Cavalcante Rocha.

FLORIANÓPOLIS

2026

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Marques da Silva Moura, Thais

Análise da compensação de retração em materiais álcali
ativados por sistema expansivo binário – Cimento de
Aluminato de Cálcio (CAC) e fonte de Sulfato (Gesso FGD) /
Thais Marques da Silva Moura ; orientadora, Janaide
Cavalcante Rocha, 2026.

246 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Álcali-ativados. 3. Cimento
expansivo. 4. Compensação da retração. 5. Cimento
sustentável. I. Cavalcante Rocha, Janaide. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Thaís Marques da Silva Moura

Análise da compensação de retração em materiais álcali-ativados por sistema expansivo binário – Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) e fonte de Sulfato (Gesso FGD)

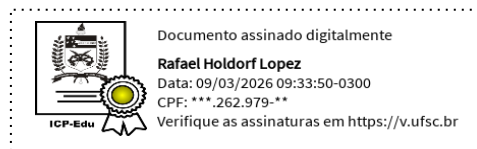
O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 12 de dezembro de 2025, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Berenice Martins Toralles Carbonari, Dra.
Universidade Estadual de Londrina

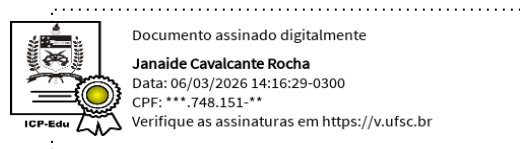
Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense

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 Doutora em Engenharia Civil.



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Profa. Janaíde Cavalcante Rocha, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2026

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as oportunidades que me fizeram chegar até aqui. Por ter recebido força, ajuda e ânimo para continuar essa jornada desafiadora.

Aos meus pais, obrigada por todo o suporte, orações e incentivos que recebi em toda a minha trajetória acadêmica e que foi intensificada nesse processo do doutorado, obrigada por tudo! Ao meu irmão, meus familiares e amigas, sou grata por ter vocês me apoiando, incentivando.

Agradeço à professora Janaíde Rocha pela oportunidade, orientação e ajuda em todo o processo desta tese.

Aos meus colegas e amigos de pós-graduação que me auxiliaram, me ouviram e aconselharam. Alamanda, Geannina, Fernanda, Madelaine Taborda, Edna Moser, vocês foram essenciais durante o doutorado. Sou muito grata por todas vocês.

Sou grata à minha mãe do coração, Jussara, que Florianópolis me presenteou, e à minha irmã Larissa Daniele. Obrigada por me receber e me acolher em seu lar durante a pandemia e por ser minha família em Florianópolis.

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

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFSC pelo ambiente acadêmico.

Aos laboratórios ValoRes e LMCC do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, por permitirem o desenvolvimento da pesquisa. Em especial, aos técnicos do LMCC Luís Henrique e Renato (in memoriam). Renato me ensinou tantas coisas, foi minha companhia no laboratório, estava sempre disponível para ajudar. Que pena não o ter mais entre nós. Mas fica aqui a minha gratidão e saudade.

Ao Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC). À equipe do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, pelo auxílio com a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Agradeço aos técnicos do Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do Departamento de Física da UFSC e ao Professor Carlos Campos. Agradeço ao Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) e ao Professor Pedro Luiz Guzzo pelas análises térmicas.

Agradeço ao apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

RESUMO

A busca por materiais de construção com menor impacto ambiental tem impulsionado o desenvolvimento de materiais álcali-ativados (AA) como alternativa ao cimento Portland, devido à sua capacidade de valorizar resíduos industriais e reduzir as emissões de CO₂. No entanto, a elevada instabilidade volumétrica, manifestada por altas taxas de retração autógena e por secagem, permanece como um dos principais desafios técnicos para a aplicação prática desses sistemas, frequentemente resultando em fissuração e comprometimento da durabilidade das estruturas. Nesse contexto, esta tese propõe uma abordagem inovadora ao desenvolver e aplicar um sistema expansivo binário composto por cimento de aluminato de cálcio (CAC) e gesso residual proveniente da dessulfurização de gases de combustão (FGD), projetado para mitigar a retração em matrizes álcali-ativadas. A inovação reside na exploração da sinergia entre o CAC e o gesso FGD para promover a formação controlada de etringita (AFt) em ambiente altamente alcalino, atuando como agente de compensação de retração. O estudo foi conduzido em etapas que envolveram a caracterização de precursores, como metacaulim (MK), cinza pesada (CZP) e lama vermelha (LV), seguida pelo desenvolvimento do agente expansivo CAC-FGD, sua aplicação em sistemas de argamassas AA e a avaliação da influência de diferentes teores desse agente sobre o comportamento de retração em distintas condições de cura. O método experimental consistiu na obtenção do material expansivo por meio da análise da formação controlada da fase AFt, utilizando técnicas térmicas e microestruturais, além da avaliação da expansão resultante. Os precursores CZP e LV foram investigados em sistemas baseados em metacaulim. Na primeira etapa, pastas ativadas com três molaridades de solução alcalina (10 M, 12 M e 14 M) foram avaliadas, constatando-se que a concentração de 10 M foi suficiente para ativar o MK, a LV e a CZP, possibilitando a cura em temperatura ambiente. A análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) revelou que a banda característica Si–O–T, típica do processo de geopolimerização, esteve associada à formação do gel N–A–S–H em todas as composições analisadas. Maiores deslocamentos dessa banda foram observados nas misturas contendo CZP e LV, indicando modificações na estrutura do gel que contribuíram para o aumento das resistências mecânicas. Os resultados demonstraram que a incorporação do sistema expansivo influenciou positivamente as propriedades mecânicas iniciais e a microestrutura, promovendo o refinamento da rede porosa e a redução dos tempos de pega. Observou-se que a eficácia do sistema na mitigação da retração depende da dosagem do agente expansivo e das condições de cura, sendo que o teor de 10% de CAC-FGD associado à cura úmida apresentou os resultados mais promissores na redução das deformações. As análises microestruturais por termogravimetria (TG) e difração de raios X (DRX) confirmaram a presença de etringita, AH₃ e gel N–A–S–H, fases que contribuíram para a redução da retração observada nesse sistema. Além disso, a substituição parcial do metacaulim pelos resíduos CZP e LV favorece a sustentabilidade do material e contribui para a redução da retração por secagem. Por fim, a avaliação de modelos numéricos indicou que modelos tradicionais desenvolvidos para cimento Portland tendem a subestimar a retração em materiais álcali-ativados, evidenciando a complexidade desses sistemas e reforçando a necessidade de abordagens específicas, como a proposta nesta pesquisa.

Palavras-chave: cimento expansivo, retração por secagem, retração autógena, ativação alcalina, cimento Aluminato de Cálcio, gesso FGD, modelos numéricos.

ABSTRACT

The search for construction materials with lower environmental impact has driven the development of alkali-activated materials (AAMs) as an alternative to Portland cement, due to their ability to valorize industrial residues and reduce CO₂ emissions. However, high volumetric instability, manifested by elevated autogenous and drying shrinkage, remains one of the main technical challenges for the practical application of these systems, often resulting in cracking and compromising the durability of structures. In this context, this thesis proposes an innovative approach by developing and applying a binary expansive system composed of calcium aluminate cement (CAC) and flue gas desulfurization gypsum (FGD), designed to mitigate shrinkage in alkali-activated matrices. The innovation lies in exploiting the synergy between CAC and FGD gypsum to promote the controlled formation of ettringite (AFt) in a highly alkaline environment, acting as a shrinkage-compensating agent. The study was conducted in stages that involved the characterization of precursors such as metakaolin (MK), bottom ash (BA), and red mud (RM), followed by the development of the CAC–FGD expansive agent, its application in AAM mortar systems, and the evaluation of the influence of different contents of this agent on shrinkage behavior under distinct curing conditions. The experimental method consisted of obtaining the expansive material through the analysis of the controlled formation of the AFt phase using thermal and microstructural techniques, in addition to evaluating the resulting expansion. The precursors BA and RM were investigated in metakaolin-based systems. In the first stage, pastes activated with three alkaline solution molarities (10 M, 12 M, and 14 M) were evaluated, and the 10 M concentration was found to be sufficient to activate MK, RM, and BA, allowing curing at ambient temperature. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis revealed that the characteristic Si–O–T band, typical of the geopolymerization process, was associated with the formation of the N–A–S–H gel in all analyzed compositions. Larger shifts of this band were observed in mixtures containing BA and RM, indicating modifications in the gel structure that contributed to increased mechanical strength. The results demonstrated that the incorporation of the expansive system positively influenced the early mechanical properties and microstructure, promoting pore network refinement and reducing setting times. It was observed that the effectiveness of the system in mitigating shrinkage depends on the dosage of the expansive agent and curing conditions, with the 10% CAC–FGD content combined with moist curing showing the most promising results in reducing deformation. Microstructural analyses by thermogravimetry (TG) and X-ray diffraction (XRD) confirmed the presence of ettringite, AH₃, and N–A–S–H gel, phases that contributed to the reduction of shrinkage observed in this system. Furthermore, the partial replacement of metakaolin with BA and RM residues enhances the sustainability of the material and contributes to the reduction of drying shrinkage. Finally, the evaluation of numerical models indicated that traditional models developed for Portland cement tend to underestimate shrinkage in alkali-activated materials, highlighting the complexity of these systems and reinforcing the need for specific approaches, such as the one proposed in this research.

Keywords: expansive cement, drying shrinkage, autogenous shrinkage, alkaline activation, calcium aluminate cement, FGD gypsum, numerical models.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes principais do sistema de ativação alcalina.	14
Figura 2 - Modelo proposto para formação de gel N-A-S-H	17
Figura 3 - Resistência à compressão de amostras de FA e BA curadas em 28 e 90 dias à temperatura ambiente.....	18
Figura 4 - Resistência à compressão da LV e Escória em temperatura ambiente e à 60 °C.....	22
Figura 5 - Retração de AA de CZP e CV em comparação ao CP.	24
Figura 6 - Resistência à compressão de MK e CZP.....	26
Figura 7 - Efeito da Umidade Relativa na perda de peso e retração de MAA e CP	33
Figura 8 - Efeitos do módulo do ativador alcalino e do teor alcalino na retração de argamassas de escória AA	34
Figura 9 - Contração de secagem versus tamanho dos poros para pastas AAS e CP com a/c = 0,5, UR 50% e 23 °C.....	36
Figura 10 - Retração de argamassa CP-CAC-C\$ com diferentes teores (a. 2% C\$; b. 4% C\$; c. 6% C\$)	45
Figura 11 - Expansão do sistema CP-CSA na condição de cura C1	54
Figura 12 - Expansão do sistema CP-CSA na condição de cura C2	55
Figura 13 - Curvas de retração de argamassas AAM com agente expansivo (CSA)	56
Figura 14 - Expansão livre (a) e expansão limitada (b)	58
Figura 15 – Calorimetria isotérmica do CAC e CAC-FGD	61
Figura 16 - Eficiência dos modelos analíticos propostos para prever a retração.....	67
Figura 17 - Fluxograma das etapas da metodologia	77
Figura 18 - Fluxograma de caracterização dos materiais.....	81
Figura 19 - Ilustração do procedimento da produção da solução alcalina.....	84
Figura 20 - Ilustração do procedimento de mistura	85
Figura 21 - Fluxograma do procedimento dos testes de retração	89
Figura 22 - Corpo-de-prova para retração autógena	91
Figura 23 - Corpos-de-prova para ensaio de retração por secagem	93
Figura 24 - Curva granulométrica do MK, CZP e LV	97
Figura 25 - Curva granulométrica do CCA e FGD (Hemi).....	97
Figura 26 - CZP antes (a) e depois (b) da calcinação	99
Figura 27 - Difrátogramas dos materiais precursores (MK, CZP e LV)	100
Figura 28 - Difrátogramas de DRX do CAC e FGD.....	101
Figura 29 - Espectrogramas dos materiais precursores.....	102
Figura 30 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura das matérias-primas CAC (a-b) e o Gesso FGD (hemidrato) (c-d).....	103
Figura 31 - Imagens MEV das matérias-primas – (a) MK, (b) CZP e (c) LV.....	103
Figura 32 - Imagem do Mini Slump com suas medidas.....	105
Figura 33 - Aspecto visual das pastas AA	105
Figura 34 - Curvas de fluxo de calor e calor total acumulado de pastas ativadas por álcalis (10M) ...	108
Figura 35 - Resistência à compressão pastas com concentração do NaOH de 10M	110
Figura 36 - Resistência à compressão pastas com concentração do NaOH de 12M	111
Figura 37 - Resistência à compressão pastas com concentração do NaOH de 14M	112
Figura 38 - Aspecto da pasta 30MK70LV 14M aos 28 dias	114
Figura 39 - Efeito na resistência à compressão pela interação da molaridade e idade para MK	115

Figura 40 - Efeito na resistência à compressão pela interação da molaridade, idade e teor de CZP ...	116
Figura 41 - Efeito na resistência à compressão pela interação da molaridade, idade e teor de LV	117
Figura 42 - Espectros FTIR pastas álcalis ativadas 10M em 1dia (a) e 28 dias (b)	118
Figura 43 - Padrões de DRX de pastas AA em 1 dia (a) e 28 dias (b).....	119
Figura 44 - Capturas da MEV do MK (a,b), 50MK50CZP (c,d), 30MK70CPZ (e,f), 50MK50LV (g,h), 30MK70LV (i,j).....	121
Figura 45 - Curvas granulométricas do CAC e FGD (Hemi)	127
Figura 46 – Curvas granulométricas da Areia.	128
Figura 47- Curvas de fluxo de calor das pastas CAC-FGD	129
Figura 48 - Curvas de calor acumulado das pastas CAC-FGD.....	130
Figura 49 - Aspecto visual das argamassas binárias CAC-FGD.....	131
Figura 50 - Tempo de pega dos sistemas CAC-FGD.....	132
Figura 51 - Resistência à tração na flexão CAC-FGD.....	134
Figura 52 - Resistência à compressão CAC-FGD	134
Figura 53 - Expansão das argamassas CAC e CAC-FGD	135
Figura 54 - Taxa de Absorção de água correlacionada a Porosidade aberta	137
Figura 55 - Análise Térmica do CAC DTG e TGA (a) e CAC-FGD DTG e TGA (b)	138
Figura 56 - Padrões de DRX das argamassas aos 28 dias	141
Figura 57 - Imagens do MEV das argamassas CAC e composições CAC-FGD aos 28 dias	142
Figura 58 - Calorimetria pastas AA com e sem agente expansivo.....	149
Figura 59 - Curvas de calor Série MK-LV	151
Figura 60 - Resistências das pastas da Série MK	152
Figura 61 - Resistências das pastas da Série MK-CZP	153
Figura 62 - Resistências das pastas da Série MK-LV	155
Figura 63 – Distribuição de partículas de areia	156
Figura 64 - Fotografias das argamassas no estado fresco	156
Figura 65 - espalhamento (flow-table) das argamassas no estado fresco.....	157
Figura 66 - Resistência à flexão da argamassa com MK	160
Figura 67 - Resistência à flexão da argamassa da série MK-CZP	161
Figura 68 - Resistência à flexão da argamassa da série MK-LV	162
Figura 69 - Resistência à compressão da argamassa da série MK	162
Figura 70 - Resistência à compressão da argamassa da série MK-CZP.....	163
Figura 71 - Resistência à compressão da argamassa da série MK-LV.....	164
Figura 72 - Absorção capilar das argamassas das séries MK, MKCZP e MKLV	168
Figura 73 - Retração Autógena da argamassa MK	170
Figura 74 - Retração autógena argamassa MK-CZP	171
Figura 75 - Retração Autógena argamassa MK-LV	172
Figura 76 - Perda de massa retração autógena.....	173
Figura 77 - Retrações por secagem grupo MK	175
Figura 78 - Perda de Massa grupo MK (Série 01)	178
Figura 79 - Perda de massa – Retração por secagem MK (série 02 e série 03).....	179
Figura 80 - Retrações por secagem das argamassas MK-CZP.....	179
Figura 81 - Perda de massa – Retração por secagem MK-CZP (Séries 01, 02 e 03)	182
Figura 82 - Retrações por secagem das argamassas MK-LV.....	184
Figura 83 - Perda de massa – Retração por secagem MK-LV (Séries 01, 02 e 03)	185

Figura 84 - DTA e Perda de Massa argamassas grupo MK	187
Figura 85 - DTA e Perda de Massa argamassas grupo 50MK50CZP	188
Figura 86 - DTA e Perda de massa argamassas grupo 30MK70CZP	188
Figura 87 - DTA e Perda de Massa argamassas grupo 50MK50LV	188
Figura 88 - DTA e Perda de massa argamassas grupo 30MK70LV	189
Figura 89 - DRX argamassas MK aos 28 dias, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)	191
Figura 90 - DRX argamassas MK_10Exp aos 28 dias, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)	192
Figura 91 - DRX argamassas MK_20Exp aos 28 dias, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)	193
Figura 92 - DRX argamassas 50MK50CZP, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c).....	194
Figura 93 - DRX argamassas 50MK50CZP_10Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)	194
Figura 94 - DRX argamassas 50MK50CZP_20Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)	195
Figura 95 - DRX argamassas 30MK70CZP, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c).....	195
Figura 96 - DRX argamassas 30MK70CZP_10Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)	196
Figura 97 - DRX argamassas 30MK70CZP_20Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)	196
Figura 98 - DRX argamassas 50MK50LV, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c).....	197
Figura 99 - DRX argamassas 50MK50LV_10Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)	198
Figura 100 - DRX argamassas 50MK50LV_20Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)	199
Figura 101 - DRX argamassas 30MK70LV, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c).....	199
Figura 102 - DRX argamassas 30MK70LV_10Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)	200
Figura 103 - DRX argamassas 30MK70LV_20Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)	200
Figura 104 - Espectros de FTIR das Séries MK (a), MKCZP (b) e MKLV (c)	201
Figura 105 - Imagens análise microestrutural (MEV)	203
Figura 106 - Emissões de CO ₂ nas composições de argamassa Álcali-ativadas com e sem o CAC-FG.	209
Figura 107 - Emissão de CO ₂ por unidade funcional.....	210
Figura 108 - Energia incorporada por m ³ de argamassa produzida.....	210
Figura 109 - Gráfico retração por secagem Série 01 x retração calculada GL2000	222
Figura 110 - Retração por secagem série 02 x Retração calculada GL2000	223
Figura 111 - Retração por secagem série 03 x Retração calculada GL2000	224
Figura 112 - Curvas de retração por secagem Série 01 X da previsão ACI 209R.....	226
Figura 113 - Curvas de retração por secagem Série 02 X da previsão ACI 209R.....	226
Figura 114 - Curvas de retração por secagem Série 03 X da previsão ACI 209R.....	227

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos com CAC e composições CA-C\$, CP-CAC-C\$.....	44
Tabela 2 - Estudos com CAC em sistema de ativação alcalina.....	49
Tabela 3 - Principais composições químicas de gesso FGD e gesso natural em massa (%)	60
Tabela 4 - Composições dos sistemas AA (p/ 100g de precursor).....	86
Tabela 5 - Código e composições das argamassas CAC-FGD	87
Tabela 6 - Resultados da Massa específica e Área superficial dos materiais	96
Tabela 7 - Análise química dos precursores e aglomerantes (% em massa)	99
Tabela 8 - Fases minerais presentes nas matérias-primas	101
Tabela 9 - Slump test (espalhamento) das pastas AA	106
Tabela 10 - Massa específica no estado fresco	106
Tabela 11 - Relações molares e Rc em 1 dia das pastas AA.....	109
Tabela 12 - ANOVA para resistência à compressão das pastas com MK.....	114
Tabela 13 - ANOVA para resistência à compressão (Substituição do MK por CZP).....	115
Tabela 14 - ANOVA para resistência à compressão (Substituição do MK por LV)	116
Tabela 15 - Proporções das argamassas CAC-FGD para 100g de aglomerantes	133
Tabela 16 - Produtos de hidratação das argamassas calculados pelos dados do TG.	140
Tabela 17 - Análise Química (FRX) do novo Metacaulim	148
Tabela 18 - Tempo inicial e final de pega	158
Tabela 19 - Relações molares argamassas Álcali-ativadas com e sem CAC-FGD	159
Tabela 20 - Módulo de elasticidade dinâmico argamassas com 7 e 28 dias.....	166
Tabela 21 - Absorção total de água e Índice de vazios (porosidade aberta).....	169
Tabela 22 - ANOVA MK Série 01 retração por secagem.....	177
Tabela 23 - ANOVA MK Série 02 retração por secagem.....	177
Tabela 24 - ANOVA MK Série 03 retração por secagem.....	177
Tabela 25 - ANOVA retração por secagem - MK-CZP Série 01.....	181
Tabela 26 - ANOVA retração por secagem - MK-CZP Série 02.....	181
Tabela 27 - Anova retração por secagem MK-CZP Série 03.....	182
Tabela 28 - ANOVA Retração por secagem MK-LV Série 01.....	184
Tabela 29 - ANOVA Retração por secagem MK-LV Série 02.....	185
Tabela 30 - ANOVA Retração por secagem MK-LV Série 03.....	185
Tabela 31 - Perda de massa (%) calculada a partir da TG	189
Tabela 32 - Quantitativo de material para produção de 1m ³ /kg de argamassa.	206
Tabela 33 - Materiais constituintes e valores de impacto ambiental.....	208
Tabela 34 - Valores obtidos na aplicação do modelo B3 em argamassas AA.....	221

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Produtos de hidratação que precipitam em diferentes tipos de ligantes	15
Quadro 2 - Características dos materiais precursores	27
Quadro 3 - Estudos de retração em sistemas de AA e fatores influentes.	31
Quadro 4 - Compensação de retração em sistemas de CP e AA.	52
Quadro 5 - Etapas e ensaios	80
Quadro 6 - Ensaios realizados nas argamassas da Etapa 03	90

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

a/c	–	Relação água-cimento
AA	–	Ativação Alcalina / Álcalis-Ativado
ABNT	–	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFm	–	Monossulfato de cálcio
AFt	–	Etringita
AH ₃	–	Hidróxido de Alumínio
Al	–	Alumínio
Al(OH) ₃	–	Hidróxido de Alumínio
Al ₂ O ₃	–	Óxido de Alumínio
ASTM	–	American Society for Testing and Materials
C ₂ S	–	Silicato dicálcico
C ₃ A	–	Aluminato tricálcico
C ₃ S	–	Silicato tricálcico
C\$	-	Sulfato de Cálcio
Ca	-	Cálcio
CAC	–	Cimento Aluminato de Cálcio
CCA	–	Cinza da casca de arroz
CP	–	Cimento Portland
CSA	–	Cimento de SulfoAluminato de Cálcio
C-S-H	–	Silicato de cálcio hidratado
C-A-S-H	–	Silicato de Cálcio e Alumínio Hidratado
CV	-	Cinza Volante, equivalente a FA (Fly Ash)
CZP	–	Cinza Pesada. Equivalente a BA (Bottom Ash)
DRX	–	Difração de raios-X
EDX	–	Espectroscopia de raio-X
FA	–	Cinza leve, equivalente a Cinza volante, a Fly Ash e CV
FTIR	–	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
FGD	–	Gesso da Dessulfurização de gases de combustão
K	–	Potássio
KOH	–	Hidróxido de Potássio
L/S	–	Relação líquido/sólido
LC ₃	–	Cimento de Argila Calcinada e Calcário

LV – Lama Vermelha, equivalente a RM (Red Mud)

MAA – Material álcali-ativado

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Ms – Módulo Sílica

Na - Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

Na_2SiO_3 – Silicato de Sódio

N-A-S-H – Gel de Silicato de Alumínio e Sódio Hidratado

NBR – Norma Brasileira de Referência

SCMs – Materiais cimentícios suplementares

TGA – Análise termogravimétrica

UR – Umidade Relativa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	7
1.3. OBJETIVOS	12
1.3.1. Objetivo geral	12
1.3.2. Objetivos específicos	12
1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1. ATIVAÇÃO ALCALINA	14
2.1.1. Materiais precursores	20
2.1.2. Ativadores alcalinos	28
2.1.3. Retração em sistema de ativação alcalina e os fatores influentes	30
2.1.3.1. Material ativado (Precursor)	31
2.1.3.2. Condições de cura	32
2.1.3.3. Ativador alcalino	33
2.1.3.4. Estrutura dos poros	35
2.1.4. Síntese Ativação Alcalina	37
2.2. SISTEMAS EXPANSIVOS	39
2.2.1. Cimento Aluminato de Cálcio (CAC)	40
2.2.1.1. Composição CAC-C\$ e CAC-C\$-CP	42
2.2.2. Compensação da retração a partir de sistemas expansivos	52
2.2.3. Influência das fontes de Sulfato de Cálcio (C\$)	58
2.2.3.1. Gesso FGD	59
2.2.4. Síntese Sistema expansivo	63
2.3. MODELOS DE PREVISÃO DO COMPORTAMENTO DE RETRAÇÃO EM AA	65
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL	76
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS	78
3.1.1. Materiais	78
3.1.1.1. Cimento Aluminato de Cálcio (CAC)	78
3.1.1.2. Gesso FGD	78
3.1.1.3. Cinza pesada e Lama vermelha	78
3.1.1.4. Metacaulim	79
3.1.1.5. Agregado miúdo	79
3.1.1.6. Ativador alcalino	80
3.1.2. Métodos	80

3.1.3.	Etapa 01: Caracterização dos materiais.....	81
3.1.4.	Etapa 02: Análises prévia dos sistemas de AA.....	84
3.1.5.	Etapa 03: Caracterização do sistema CAC-FGD como agente expansivo	86
3.1.6.	Etapa 04: Análise da retração autógena e por secagem dos sistemas AA e o efeito do CAC-FGD	88
3.1.7.	Etapa 05: Aplicação de método numérico para previsão de retração por secagem em AA. 93	
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
4.1.	ETAPA 01 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS MATERIAIS.....	96
4.1.1.	Massa Específica e Área Superficial (Blaine)	96
4.1.2.	Granulometria a laser	96
4.1.3.	Análise química dos materiais - FRX.....	99
4.1.4.	Análise mineralógica das matérias-primas	100
4.1.5.	Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier – FTIR.....	102
4.1.6.	Microscopia de varredura das matérias-primas.....	102
4.2.	ETAPA 02 - RESULTADOS DA ANÁLISE DA ATIVAÇÃO ALCALINA E CONCENTRAÇÃO MOLAR DO NaOH.....	104
4.2.1.	Análise das pastas no estado fresco	105
4.2.1.1.	Espalhamento (mini slump test)	105
4.2.1.2.	Densidade das pastas	106
4.2.1.3.	Calorimetria por condução isotérmica	107
4.2.2.	Análise das pastas no estado endurecido.....	109
4.2.2.1.	Resistência à compressão	109
4.2.2.2.	Análise estatística da resistência à compressão	114
4.2.2.3.	Análise Espectroscopia – FTIR das pastas AA.....	117
4.2.2.4.	Análise das fases mineralógicas das pastas AA.....	119
4.2.2.5.	Análise da microestrutura através do MEV	120
4.3.	ETAPA 03 – ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO CIMENTO EXPANSIVO À BASE DE CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO (CAC) E GESSO CALCINADO PARA DESSULFURIZAÇÃO DE GASES DE COMBUSTÃO (FGD)	126
4.3.1.	Calorimetria por condução isotérmica em Pastas	128
4.3.2.	Tempo de pega	131
4.3.3.	Resistência à compressão e à tração na flexão	133
4.3.4.	Expansão linear irrestrita	135
4.3.5.	Absorção de água e índice de vazios.....	136

4.3.6.	Análises microestruturais	138
4.3.6.1.	Análise Térmica – TG/DTG	138
4.3.6.2.	Análise das fases pela Difração de Raios X - DRX	140
4.3.7.	Análise da microestrutura através do MEV	141
4.4.	ETAPA 04 – ANÁLISE RETRAÇÃO NOS SISTEMAS ÁLCALI-ATIVADO E O EFEITO DO AGENTE EXPANSIVO CAC-FGD COMO COMPENSADOR DE RETRAÇÃO.	147
4.4.1.	Análise de pastas AA + CAC-FGD	148
4.4.1.1.	Calorimetria Exotérmica das pastas AA + CAC-FGD.....	148
4.4.1.2.	Resistência à compressão pastas AA + CAC-FGD.....	152
4.4.2.	Análise das argamassas AA + CAC-FGD no estado fresco	155
4.4.2.1.	Índice de consistência e densidade das argamassas	155
4.4.2.2.	Tempo de pega	157
4.4.3.	Análise das argamassas AA + CAC-FGD no estado endurecido	158
4.4.3.1.	Resistência à tração na flexão e Resistência à compressão	158
4.4.3.2.	Módulo de elasticidade dinâmico	166
4.4.3.3.	Absorção de água por capilaridade e índice de vazios (porosidade aberta).....	167
4.4.4.	Análise da Retração nas argamassas AA	170
4.4.4.1.	Retração autógena	170
4.4.4.2.	Retração por secagem.....	174
4.4.4.2.1.	<i>Retração por secagem – Grupo MK</i>	174
4.4.4.2.2.	<i>Retração por secagem – Grupo MK-CZP</i>	179
4.4.4.2.3.	<i>Retração por secagem – Grupo MK-LV</i>	183
4.4.5.	Análise da microestrutura e produtos de hidratação das argamassas	186
4.4.5.1.	Análise Térmica	186
4.4.5.2.	DRX	190
4.4.5.3.	FTIR.....	200
4.4.5.4.	MEV.....	203
4.4.5.5.	Impacto Ambiental das argamassas Álcali-ativadas	206
4.5.	ETAPA 05 – APLICAÇÃO DE MÉTODOS NUMÉRICOS EM ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS PARA PREVISÃO DE RETRAÇÃO POR SECAGEM.	219
4.5.1.	Aplicação do modelo Bazant-Baweja (B3)	220
4.5.2.	Aplicação do modelo de GL2000 (Gardner e Lockman)	222
4.5.3.	Aplicação do modelo de ACI 209R	225
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	227

RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....	230
APÊNDICE A.....	231
APÊNDICE B.....	234

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Materiais Álcali-Ativados (MAA's) são aglomerantes obtidos por ativação alcalina (AA) de precursores ricos em alumina e sílica. Estes materiais são considerados ecologicamente corretos por permitirem a utilização de uma ampla variedade e maior quantidade de subprodutos industriais, podendo ser fabricados inteiramente com esses resíduos (VILLQUIRÁN-CAICEDO e GUTIÉRREZ (2021)). Enquanto os principais precursores residuais utilizados são escória de alto-forno, cinzas volantes e Metacaulim, o Hidróxido de Sódio (NaOH), o Silicato de Sódio (Na_2SiO_3) e o Hidróxido de Potássio (KOH) são os ativadores mais comuns. A reação da AA é determinada pelo teor de Cálcio no precursor: precursores ricos em cálcio geram principalmente o gel C-A-S-H, similar ao C-S-H do cimento Portland (CP), já precursores com baixo teor de cálcio (<10%) geram principalmente o gel N-A-S-H (PALOMO et al. (2014)).

Nos sistemas de ativação alcalina AA a baixa reatividade de alguns precursores pode ser compensada pela adição de CaO, produzindo os denominados sistemas híbridos AA, seja pela adição do cimento Portland (CP), ou, pela complementação de Metacaulim ou argilas calcinadas em processo de tratamento térmico, promovendo a sua desidroxilação. Ou seja, que assegure a presença composicional de uma fase amorfa. Nesse sentido, diversas fontes de resíduos de origem industrial, argilas naturais, Metacaulim, além de solos de escavação fazem parte das principais fontes de aluminosilicatos com potencial para álcali-ativação.

Além disso, a utilização de resíduos na produção de aglomerantes é uma alternativa fundamental para reduzir o impacto ambiental da indústria de cimento, diminuindo a emissão de CO_2 através da substituição parcial ou total do Cimento Portland em sistemas cimentícios em composições (SCMs, LC3, e outras denominações usadas no meio técnico-científico). Os MAA's representam uma alternativa ambiental e economicamente vantajosa ao CP, frequentemente apresentando resistências mecânicas superiores, a depender da origem do precursor (Ângulo-Ramírez e Gutiérrez (2017) e Marvila et al. (2021)). Entretanto, apesar dos benefícios, a magnitude da retração nesses sistemas é um obstáculo que precisa ser investigado para a sua aplicação industrial, sendo geralmente consideravelmente superior à dos materiais à base de cimento Portland (MA et al. (2020), MASTALI et al. (2018), YE et al. 2014).

A retração é um fenômeno inerente aos materiais cimentícios, definida como a redução de volume das pastas a temperatura constante e sem a ação de cargas externas.

Nos MAA's, a retração é influenciada não apenas pela perda de água (evaporação e autodessecação), mas também pela estrutura dos poros, que depende de fatores como o ativador alcalino, teor de água, material precursor e condições de cura (COLLINS E SANJAYAN, 2000; HU et al. 2019). De acordo com Wu et al. (2017), no estado fresco, a retração em MAA's pode ocorrer devido à redução do volume absoluto dos produtos da reação e à formação de vazios na matriz. No estado endurecido, é influenciada pela perda de água retida nos poros capilares para o ambiente, especialmente em materiais com refinamento dos poros e alta porosidade. Quando o material está restrito, e dependendo da magnitude da retração, esse fenômeno gera tensões de tração que levam à formação de fissuras (ZHANG et al. 2022). As fissuras comprometem a durabilidade do material, fornecendo caminhos de entrada para agentes agressivos, o que contribui para o surgimento de manifestações patológicas e aumenta os custos de manutenção da estrutura (HUANG et al. 2016).

O uso de cimentos expansivos surge, portanto, como uma alternativa para mitigar a ocorrência da retração. De acordo com o guia do ACI 223 *“Guide for the use of shrinkage-compensating concrete”* (2010), estes cimentos são ligantes inorgânicos que geram tensões compressivas na pasta cimentícia durante a hidratação, compensando as tensões de tração geradas pela retração química e/ou por secagem. Dentro dos sistemas expansivos, o Cimento SulfoAluminato de Cálcio (CSA) é amplamente utilizado em matrizes de CP e em MAA devido ao seu mecanismo de expansão baseado na alta formação precoce de Etringita (AFt) (JIA et al. 2018; CHOI et al. 2019; GAO et al. 2021). Estudos com MAA's demonstram sua eficácia. Choi et al. (2019) observaram uma redução de até 35% na retração por secagem em argamassas de escória-cinza volante com teores de 2,5% a 7,5% de CSA. Jia et al. (2018) relataram uma diminuição de 45% na retração por secagem aos 56 dias com até 12% do cimento expansivo.

Em contraste com o CSA, o Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) sozinho não é expansivo. No entanto, na presença de uma fonte de Sulfato de Cálcio (C\$) ou em composição com CP, o CAC torna-se expansivo pela formação da Etringita, portanto, um produto final com características semelhantes ao cimento CSA. A combinação binária CAC-C\$ ou a ternária CP-CAC-C\$ pode, assim, gerar um cimento expansivo eficaz. Estudos em matriz de CP confirmam esse potencial: Zhang et al. (2018b) obtiveram expansão média de 0,03% e aumento de 12% na resistência à compressão com 10% de CAC e 15% C\$ na matriz de CP. Manfroí (2014) observou um ganho de 11% na

resistência à compressão e maior formação de Aft ao utilizar 35% de C\$ em substituição ao CAC na composição binária CAC-C\$.

Novos minerais expansivos podem ser prospectados como aglomerantes expansivos, avaliando-se o comportamento nas variações das resistências mecânicas em argamassas, em condições específicas de cura, e na performance da retração unidirecional em barra. Desde que a técnica de expansão permita ao sistema um limite de expansão entre 0,04% - 0,1% aos 7 dias, e que, aos 28 dias não exceda 115% da expansão aos 7 dias, para ser classificado como cimento expansivo pela técnica de expansão. O sistema deve também apresentar resistência à compressão mínima de 15 MPa aos 7 dias e 24 MPa aos 28 dias, seguindo as prescrições da norma ASTM-C850. A nível nacional não existe normativa ou diretrizes que venham prescrever as condições para análise e controle desses produtos

Nos sistemas de ativação alcalina o CAC tem sido utilizado principalmente como fonte de Alumina (Al_2O_3) e Cálcio extra. A alta quantidade de alumínio no CAC promove a formação de géis mais ricos em alumínio, e o cálcio adicional favorece a formação de géis de silicato de cálcio substituto de alumínio (C-(A)-S-H e C-S-H), promovendo o desenvolvimento de resistência. Sendo estratégico o desenvolvimento de sistemas AA cujo meio reacional independa da cura térmica para atender critérios tecnológicos de tempo de pega, módulo e do desenvolvimento de resistências.

O Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) funciona como um aditivo de alto desempenho que melhora a matriz de geopolímeros e argamassas álcali-ativadas. O aumento considerável da resistência à compressão, é um dos efeitos principais do CAC em AA, elevando-a de níveis baixos (como 11,0 MPa) para valores super altos, chegando a 118,9 MPa em 28 dias em alguns sistemas (Cao et al., 2018), demonstrando sua capacidade de transformar materiais de baixa reatividade em materiais adequados para construção civil.

O CAC atua primariamente na fase de ativação e endurecimento inicial do material. Ele fornece íons de Cálcio (Ca) e Alumínio (Al) altamente reativos (Cao et al., 2018; Vafaei e Allahverdi, 2016). Estes estudos evidenciaram que o CAC pode auxiliar no processo de policondensação para formação da rede polimerizada. Primeiro, o CAC acelera significativamente a dissolução do precursor e reduz drasticamente o tempo de pega, redução de 320 para 75 minutos com 24% de CAC (Vafaei e Allahverdi, 2016), frequentemente eliminando a necessidade de cura térmica (Cao et al., 2018). Em seguida, o Ca e o Al do CAC são incorporados na matriz para modificar a estrutura do gel, sendo

que o CAC participa completamente das reações de geopolimerização (Vafaei e Allahverdi, 2016). Essa incorporação iônica resulta na coexistência e formação abundante dos géis N-A-S-H (o gel geopolimérico) e C-A-S-H (o produto de hidratação rico em cálcio) (Wang, Hu e He, 2019). Essa combinação de géis mistos cria uma microestrutura mais compacta e densa, que é o fundamento para as altíssimas resistências mecânicas alcançadas. Além disso, a adição de CAC demonstrou diminuir a proporção de mesoporos (He et al., 2020). Logo, a adição de CAC é essencial para a rápida formação de géis cimentícios, transformando materiais de baixa reatividade em ligantes de alto desempenho.

Atualmente, não existem muitos estudos sobre o uso do Cimento de Aluminato de Cálcio em sistemas de Ativação Alcalina. Como já foi mencionado, as pesquisas existentes têm o CAC como substituto parcial do precursor para impulsionar a reatividade e as propriedades mecânicas. Porém, há uma lacuna notável na exploração de sistemas que tenham efeito na redução da retração dos MAA, como da combinação binária CAC-C\$ como aditivo redutor de retração em MAA. Nessas combinações binárias com o gesso (C\$) a aplicação dependerá da capacidade de produção de etringita cuja formação precisa ser compreendida e estudada.

Dentro desse conceito, o gesso residual FGD (Gesso da Dessulfurização de gases de combustão) tem composição semelhante ao gesso natural ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e sua utilização representa uma oportunidade de valorização deste resíduo. A proposta deste estudo é o uso de gesso residual FGD como fonte de Sulfato de Cálcio na composição de um novo cimento expansivo (CAC-FGD) para aplicação como aditivo redutor de retração em sistemas de ativação alcalina.

Logo, a contribuição dessa pesquisa está em diminuir a retração em sistemas de AA a partir da produção e uso de um novo agente expansivo formulado com CAC-FGD, além da valorização dos materiais residuais. Nesse sentido, foram desenvolvidos sistemas aglomerantes álcali-ativados (AA) à base de Metacaulim (MK) e resíduos (Lama Vermelha (LV), Cinza Pesada (CZP)). A análise e compreensão da influência do teor CAC-FGD no mecanismo de retração, nas propriedades mecânicas e microestruturais de aglomerantes produzidos com precursores de baixo teor de cálcio, assim como a compreensão do efeito do meio alcalino na formação do produto expansivo do sistema binário, também originam as diretrizes desta pesquisa.

1.1. JUSTIFICATIVA E ORIGINALIDADE

A presente pesquisa insere-se no contexto de desenvolvimento de Materiais Álcali-Ativados (MAA's) como alternativa sustentável ao Cimento Portland (CP), dada a sua capacidade de incorporar resíduos industriais em larga escala. No entanto, a principal barreira para a plena aplicação dos MAA's é a alta magnitude da retração, que gera fissuras e compromete drasticamente a durabilidade do material.

Para mitigar este problema, a pesquisa aborda uma lacuna na literatura sobre o uso de agentes expansivos em MAA de baixo cálcio. Enquanto o Cimento SulfoAluminato de Cálcio (CSA) já demonstrou eficácia na redução da retração em MAA (Choi et al., 2019; Jia et al., 2018), a literatura ainda carece de estudos que explorem a combinação binária Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) e uma fonte de sulfato de cálcio (C\$) como aditivo expansivo dedicado para essa finalidade.

A originalidade deste trabalho reside na formulação de um novo cimento expansivo (CAC-FGD) em sistema de elevada alcalinidade. Esta abordagem não só propõe um agente mitigador da retração eficaz para os MAAs, mas também promove a valorização de resíduos industriais (FGD). A pesquisa se aprofunda na compreensão da influência do meio alcalino no mecanismo de formação da etringita (AFt), o produto expansivo chave, dentro de sistemas MAA à base de Metacaulim (MK) e resíduos industriais de baixa reatividade (Lama Vermelha e Cinza Pesada).

Foi realizada uma revisão Sistemática da literatura usando o banco de dados do Portal de periódicos da CAPES. Foram utilizadas palavras-chaves como “Alkali-activated shrinkage”, “Metakaolin”, “Expansive cement”, “Shrinkage compensation”, “drying shrinkage”; “Construction waste”. Foram selecionados artigos de períodos internacionais preferencialmente publicados nos últimos 5-10 anos. Após a aplicação dos critérios, inicialmente os artigos foram selecionados com base na leitura dos títulos e em seguida a leitura dos resumos. A partir dos artigos selecionados através de seus títulos e resumos, os artigos completos foram analisados.

1.2. QUESTÕES DE PESQUISA

São levantadas perguntas relevantes a pesquisa, que se pretende responder durante o desenvolvimento e até a conclusão desta tese com base nas lacunas encontradas:

- O CAC-FGD pode resultar em aceleração das reações e contribuir com maior desenvolvimento mecânico além da diminuição da retração?
- O meio alcalino da ativação influenciará na propriedade/característica expansiva do produto de reação formado pelo sistema binário CAC-FGD?

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo geral

Avaliar a compensação de retração no sistema de ativação alcalina a base de Metacaulim, Cinza Pesada (CZP) e Lama Vermelha (LV) através do sistema expansivo CAC-FGD.

1.3.2. Objetivos específicos

- Analisar as propriedades microestruturais e cinética de hidratação dos sistemas de ativação alcalina com objetivo de compreender os produtos e as reações formadas relacionando-as com as variações dimensionais;
- Verificar a contribuição do sistema expansivo CAC-FDG como agente compensador de retração nos sistemas híbridos de ativação alcalina quando curados em temperatura ambiente;
- Analisar o impacto da AA na formação e característica dos produtos de reação formados pelo agente expansivo binário;
- Verificar a viabilidade de aplicação de modelos numéricos de previsão de retração por secagem em sistema álcali-ativado com base nos resultados do programa experimental.

1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO

A presente tese está organizada em seis capítulos, detalhados a seguir:

O **Capítulo 1** introduz o tema, apresentando a justificativa, o objetivo geral e os objetivos específicos da pesquisa. O **Capítulo 2** revisa a literatura existente sobre ativação alcalina, retração em sistemas de ativação alcalina, sistemas expansivos (incluindo cimento Sulfoaluminato de Cálcio, cimento Aluminato de Cálcio e suas composições), a influência do sulfato de cálcio e o uso do gesso residual FGD. O **Capítulo 3** descreve os materiais e métodos utilizados na pesquisa, detalhando as etapas experimentais e os ensaios realizados. O **Capítulo 4** apresenta e discute os resultados obtidos, subdivididos em cinco etapas, com conclusões e referências ao final de cada etapa. Por fim, são apresentadas as considerações finais, as sugestões e perspectivas com recomendações para os trabalhos futuros, e os Apêndices contendo tabelas e cálculos utilizados na elaboração de gráficos e análises.

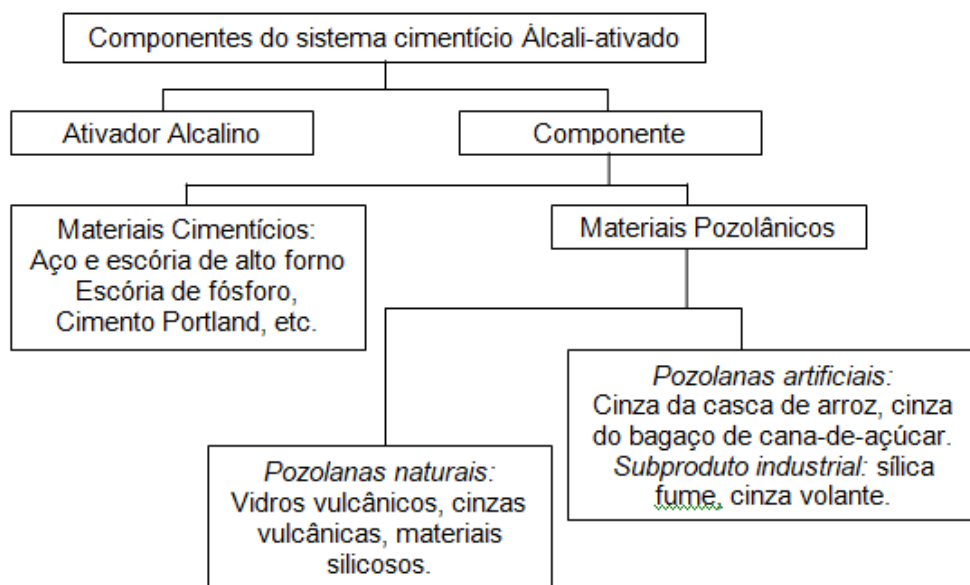
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ATIVAÇÃO ALCALINA

A ativação alcalina é um processo para a produção de aglomerantes, que consiste na mistura de um material precursor (rico em sílica amorfa ou alumina, reativo em solução alcalina) com uma solução ativadora alcalina. Os aglomerantes de ativação alcalina (AAA) representam uma alternativa promissora para mitigar os impactos ambientais negativos associados à produção do cimento Portland.

Os cimentos álcali-ativados (AA) utilizam uma ampla variedade de materiais como precursores, o que inclui matérias-primas, subprodutos industriais e materiais reciclados. A característica essencial desses precursores é serem ricos em sílica amorfa (SiO_2) e/ou Alumina (Al_2O_3). Como mostra a Figura 1, entre os materiais mais empregados estão as cinzas volantes, o Metacaulim, a escória de alto-forno, diversas pozolanas e a Lama Vermelha. Independentemente da fonte específica, todo sistema cimentício álcali-ativado é fundamentalmente composto por dois elementos principais: o material precursor (componente) e o ativador alcalino, conforme ilustrado em esquemas típicos de composição.

Figura 1 - Componentes principais do sistema de ativação alcalina.



Fonte: Adaptado de Pacheco-Torgal et al. (2015)

Em função, principalmente, da composição química da matéria-prima ativada, o MAA pode apresentar características e propriedades bem distintas. Desta forma, Pacheco-Torgal et al. (2015) apresentam três modelos de ativação alcalina de acordo com a natureza do mineral utilizado como precursor, sendo:

Modelo Alto teor de cálcio [Sistema (Na, K)₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O]: Neste sistema os materiais com CaO > 10% e SiO₂ + CaO > 70% são ativados sob condições alcalinas moderadas. A escória de alto forno é o principal material utilizado neste modelo de ativação. O principal produto da reação é um gel C-A-S-H (aluminossilicato de cálcio hidratado) amorfo para parcialmente cristalino, semelhante ao gel obtido durante a hidratação do cimento Portland, Silicato de cálcio hidratado (C-S-H), contudo com a presença de Al em sua estrutura. O grau de ordenação estrutural do gel C-A-S-H tende a ser relativamente alto em comparação com a maioria dos produtos de hidratação do cimento Portland (BERNAL et al. 2014) porém a relação Ca/Si é inferior a este (C/S = 0.9–1.2) (WANG; NOGUCHI, 2020).

Os produtos de hidratação secundária no cimento Portland incluem a Portlandita, Etringita e monossulfato, já no cimentos alcalinos, o tipo de o produto secundário gerado dependem da composição do material precursor, tipo e concentração do ativador, condições de cura e pH, entre outros. O Quadro 1 apresenta os produtos de hidratação gerado por diferentes tipos de ligantes.

Quadro 1 - Produtos de hidratação que precipitam em diferentes tipos de ligantes

Tipo de Ligante		Cimento Portland	Sistema de ativação alcalina	
			(Na,K) ₂ O-CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O	(Na,K) ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O
Produto de reação	Primário	C-S-H	C-A-S-H	N-A-S-H
	Secundário	Ca(OH) ₂	Hidrotalcita	Zeólitas
		Afm	[Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O]	Hidroxisodalita
		Aft	C ₄ AH ₁₃ CASH ₈	Zeólitas P
			C ₄ AcH ₁₁ C ₈ Ac ₂ H ₂₄	Zeólitas Y

C = CaO, S= SiO₂, A = Al₂O₃, N = Na₂O, H = H₂O, c = C₂₃

Fonte: Adaptado Pacheco-Torgal et al. (2015)

A estrutura e composição do gel C-A-S-H e a presença de outras fases ou compostos secundários dependem do tipo e quantidade de ativador utilizado, das

condições de cura em que o material endurece e da estrutura e composição dos precursores.

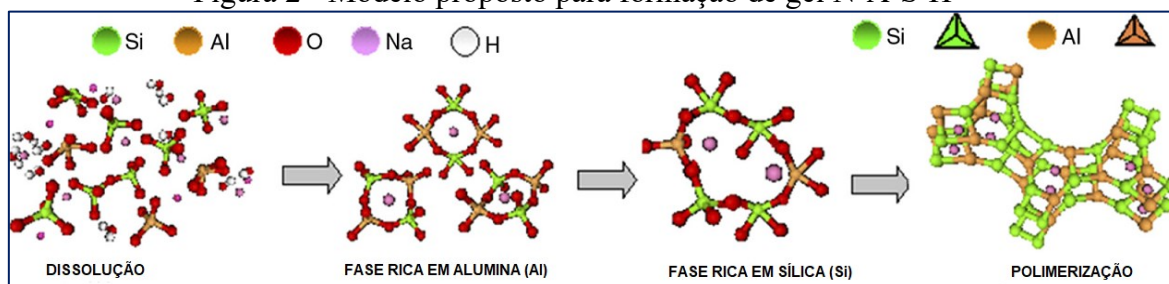
Modelo baixo teor de cálcio [Sistema (Na, K)₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O]: Neste modelo, os materiais ativados compreendem principalmente alumínio e sílica. Os materiais usados neste segundo modelo de ativação álcalina são aqueles que apresentam teor de CaO <10% sendo o Metacaulim e as cinzas volantes tipo F, os mais utilizados.

Os aglomerantes formulados nestes modelos também são conhecidos como geopolímeros, devido ao produto de hidratação gerado. Polímeros inorgânicos são geralmente precipitados pela reação de um aluminossilicato ativo, com uma proporção apropriada de um metal alcalino (Na, K, Ca...) sob condições de alcalinidade muito alta nas quais o teor de água é estritamente controlado (GARCÍA-LODEIRO et al. 2008).

Em termos de composição, esses produtos consistem essencialmente em um gel tipo N-A-S-H. Algumas pesquisas como Bernal et al. (2014), e Fernández-Jiménez e Palomo, (2005), mostraram que tanto a temperatura de cura quanto a natureza do ativador desempenham um papel significativo na cinética da reação. O grau de reação aumenta com a temperatura de cura e diferentes produtos de reação podem ser obtidos em relação ao tempo e a temperatura de cura, com o tempo, o gel N-A-S-H torna-se mais rico em silício, formando matrizes de maior resistência.

Fernández-Jiménez, Palomo e Criado (2005) propuseram um modelo descritivo para explicar a formação do gel N-A-S-H (Figura 2). Quando a fonte de aluminossilicato entra em contato com a solução alcalina, ela se dissolve em diversas espécies, principalmente monômeros de sílica e alumina, através de reações com íons OH⁻. Esses monômeros interagem entre si, formando dímeros, que, por sua vez, reagem com outros monômeros, originando trímeros, tetrâmeros e assim por diante, formando cadeias poliméricas. Ao atingir a saturação, um gel de aluminossilicato, o gel N-A-S-H, precipita. Inicialmente, esse gel metaestável é rico em alumínio. A formação do gel pode ser atribuída ao alto teor de íons Al³⁺ no meio alcalino nos estágios iniciais da reação, uma vez que o alumínio reativo se dissolve mais rapidamente do que o silício, devido às ligações Al-O serem mais fracas do que as ligações Si-O.

Figura 2 - Modelo proposto para formação de gel N-A-S-H



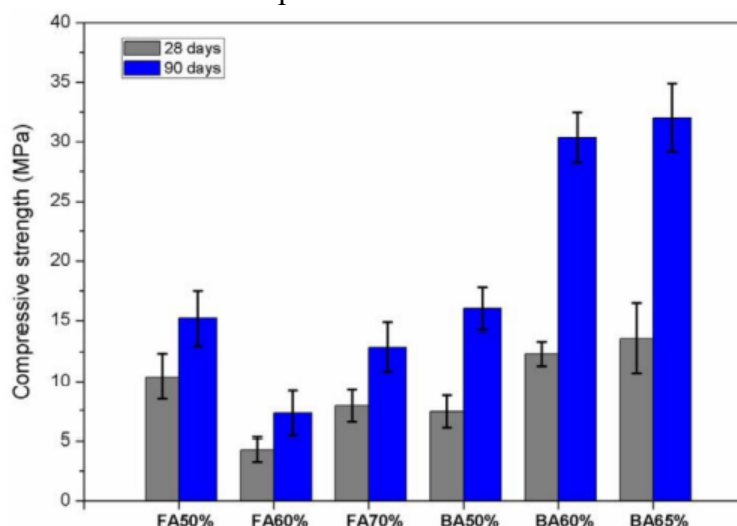
Fonte: Palomo et al. (2014)

Ao longo do processo de ativação mais dissoluções de silício ocorrem, aumentando sua concentração nos géis N-A-S-H, determinando a composição final do gel que se apresenta como um gel de fase rica em sílica determinante na microestrutura e distribuição dos poros no material, que são fundamentais para o desenvolvimento de muitas propriedades físicas do cimento resultante.

Nieves et al. (2021) utilizaram cinzas volantes (FA) e cinza pesada (CZP), que pode ser também chamada de cinza de fundo (BA), de uma unidade termoeletrica como fontes de aluminossilicato na síntese de geopolímeros. As pastas continham 50%, 60% e 70% de cinzas volantes (FA) e 50%, 60% e 65% de CZP. Após a preparação das misturas e moldagem dos corpos de prova, os moldes foram cobertos com filme plástico e curados a 40 ± 5 °C por 72 horas em estufa. Em seguida, as amostras foram mantidas em temperatura ambiente até o ensaio de resistência à compressão. Ambas as cinzas (FA e CZP) apresentaram composição química semelhante, com SiO_2 e Al_2O_3 como componentes principais. De acordo com a norma ASTM C618 (ASTM, 2017), ambas são cinzas do tipo Classe F ($\text{CaO} < 7\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 10\%$ e $\text{LOI} \sim 3\%$). Os geopolímeros formados com CZP apresentaram maior resistência à compressão em comparação aos formados com cinza volante, conforme ilustrado na Figura 3.

Aos 28 dias de cura, os geopolímeros produzidos com cinzas volantes (série FA) apresentaram resistência à compressão aproximadamente 70% inferior aos geopolímeros produzidos com CZP. Aos 90 dias, essa disparidade se intensifica, com os geopolímeros BA60 (CZP60) e BA65 (CZP65) demonstrando uma resistência quase três vezes maior do que os geopolímeros FA60 e FA70. As amostras BA50 (CZP50) e FA50, por sua vez, apresentaram resistências à compressão semelhantes aos 90 dias.

Figura 3 - Resistência à compressão de amostras de FA e BA curadas em 28 e 90 dias à temperatura ambiente.



Fonte: Nieves et al. 2020

Legenda: BA = CZP

O tamanho das partículas das cinzas influencia a resistência do geopolímero e o tempo de cura, devido à maior reatividade das cinzas mais finas. A Cinza pesada, por apresentar maior área superficial específica, demonstra maior reatividade em relação à cinza volante (FA), o que pode ter contribuído para a melhoria da resistência mecânica observada. Segundo Xie e Ozbakkaloglu (2015), o aumento da resistência das amostras, quando curadas em temperatura ambiente, ocorre principalmente ao longo do tempo de cura devido ao baixo grau de geopolimerização que pode ocorrer em temperaturas ambiente.

No entanto, materiais com baixo teor de cálcio exigem cuidados especiais na dosagem de seus componentes. Em alguns casos, é necessário realizar a cura em temperaturas elevadas ou utilizar altas concentrações de ativação para garantir a reatividade da mistura e o desenvolvimento de resistência mecânica por meio da formação de produtos de hidratação (HAQ, PADMANABHAN E LICCIULLI (2014), HWANG E PHUOC (2015)). A utilização de misturas híbridas binárias ou ternárias também se apresenta como uma alternativa para melhorar a reatividade de ativações alcalinas com baixa performance, permitindo a obtenção de novas propriedades nas amostras através do aumento das fontes de cálcio (XI E OZBAKKALOGLUN, 2015)

Sistemas Híbridos: Os cimentos alcalinos híbridos representam um novo grupo de cimentos, desenvolvidos a partir da combinação dos princípios da química tradicional do cimento Portland e do cimento alcalino. Caracterizam-se pelo baixo teor de clínquer (20% a 30%) e pela alta proporção de materiais residuais (GARCIA-LODEIRO et al. 2016).

Segundo Qu et al. (2020), em cimentos tradicionais, o aumento do teor de resíduo acima de um determinado valor (~35%), em detrimento do clínquer Portland, pode resultar em um declínio significativo na resistência mecânica nas idades iniciais.

A utilização de até 30% em massa de cimento Portland em ativações alcalinas, denominadas ativações alcalinas híbridas, foi investigada por Nath e Sarker (2015) e Garcia-Lodeiro et al. (2013). Nessas composições híbridas, os autores observaram a formação de géis N-A-S-H, provenientes das reações alcalinas, e também a formação de géis C-S-H, resultantes da hidratação do cimento Portland, além da melhoria das propriedades mecânicas, menor tempo de cura sem cura térmica, ou seja, o material consegue endurecer mais rápido e atingir resistências elevadas à temperatura ambiente, eliminando ou reduzindo drasticamente a necessidade de aquecimento externo.

Em um sistema híbrido de cinza pesada (CZP) com cimento Portland (CP), Tambara, Cheriaf e Rocha (2018) produziram argamassas variando o teor do CP e a CZP. O Cimento foi parcialmente substituído por CZP nos teores de 2,5%, 5%, 10% e 30%. Os resultados demonstraram que o sistema híbrido apresentou excelente resistência mecânica, mesmo com o uso de apenas 2,5% de CP, atingindo, em 1 e 28 dias de cura, resistências à compressão 11 e 8,4 vezes maiores do que a referência (0% CP), respectivamente. Para os cimentos híbridos com 30% de CP, a resistência à compressão foi 14,5 e 13 vezes maior aos 28 dias de cura. Os autores também verificaram que, mesmo em teores muito baixos (2,5%), a presença de cálcio proveniente do CP foi fundamental para obter argamassas com boas propriedades mecânicas e de durabilidade. A coexistência de gel ativado alcalino e hidratos de Portland (gel C-S-H e etringita) foi responsável pelo aumento das propriedades mecânicas das argamassas híbridas, resultando em uma matriz mais densa.

A combinação de cimentos e precursores em ativação alcalina, nessas misturas híbridas, pode resultar em melhores propriedades mecânicas e de durabilidade. De acordo com Shi, Jiménez e Palomo (2011), a adição de ativadores alcalinos pode aumentar o potencial pozolânico dos materiais suplementares e melhorar as propriedades dos respectivos sistemas cimentícios, especialmente em idades precoces.

2.1.1. Materiais precursores

As matérias-primas mais frequentemente utilizadas em pesquisas sobre cimentos alcalinos incluem escória (especialmente de alto-forno), cinzas volantes provenientes da combustão de carvão e argila calcinada. No entanto, outros materiais ricos em sílica e alumina, com potencial amorfo e sem aplicação direta, têm sido explorados como precursores. A seguir, serão apresentados três materiais distintos que podem ser empregados em sistemas de ativação alcalina.

A **Lama Vermelha (LV)** é um subproduto inorgânico com pH acima de 11, obtido do processamento mineral de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e óxido de alumínio (Al_2O_3). Aproximadamente duas toneladas de lama vermelha são produzidas em lodo com teor de umidade de 40,0 – 60,0%, quando uma tonelada de Al_2O_3 é produzida pelo processo Bayer (KANG; KWON, 2017). A maior parte da lama vermelha ainda é tratada em aterro, o que causa uma grande quantidade de resíduos em terra causando contaminação do solo, do ar e as águas subterrâneas de forma séria, portanto, o esforço para utilizar a lama vermelha é significativo.

Dentre as várias formas de aproveitamento da LV, a preparação de materiais cimentícios é a principal forma de aproveitamento. A lama vermelha pode fornecer um ambiente alcalino e uma fonte de alumínio para os aglomerantes, e é um importante material precursor dos cimentos álcali-ativados pois consiste principalmente de Al_2O_3 e SiO_2 juntamente com outras composições, como CaO , Fe_2O_3 , Na_2O e K_2O e desta forma pode proporcionar ao material cimentício boas propriedades mecânicas e de durabilidade (KANG; KANG; LEE, 2020; LIU; QIN; CHEN, 2020).

Hoang, Do e Le (2020) investigaram o uso de lama vermelha e cinza volante tipo F (baixo teor de cálcio) ativadas com soluções de NaOH (1M a 15M). As amostras foram submetidas a dois regimes de cura: cura em alta temperatura e cura em autoclave.

Os resultados mostraram que, no regime de cura em alta temperatura (80 °C a 200 °C) e pressão atmosférica, a sílica (SiO_2) presente na lama vermelha não se dissolveu com o aumento da concentração de NaOH de 1M para 15M, impedindo o endurecimento das amostras. A adição de cinza volante (CV) resultou em uma resistência de 6,9 MPa quando curadas a 200 °C por 10 horas. A adição de NaOH melhorou a resistência para 9,6 MPa. Quando curadas em autoclave a 1,6 MPa e 201 °C por 10 horas, as amostras produzidas apenas com lama vermelha, sem ativador alcalino, apresentaram resistência à compressão

de 10,6 MPa. Nesse regime de cura, o aumento da concentração alcalina não alterou significativamente a resistência.

Ao contrário da cura em alta temperatura sob pressão atmosférica, a cura em autoclave permitiu a dissolução de uma maior quantidade de SiO_2 presente na lama vermelha. Sob essa condição, a lama vermelha pode ser utilizada sozinha ou em combinação com cinzas volantes e NaOH para produzir material álcali-ativado. O material álcali-ativado, utilizando apenas lama vermelha, alcançou resistências à compressão de até 10,6 MPa. Ao substituir 26,3% em peso de lama vermelha por cinzas volantes, adicionando sílica ativa, a resistência à compressão atingiu 20 MPa. O material álcali-ativado autoclavado, seja à base de lama vermelha ou de uma mistura de lama vermelha e cinzas volantes, atendeu aos requisitos técnicos e pode ser empregado na produção de unidades de alvenaria (HOANG, DO e LE, 2020).

A calcinação da LV tem mostrado melhorar seu desempenho, especialmente no aumento da disponibilidade de alumina. Manfroi, Cheriaf e Rocha (2014) relataram as propriedades pozzolânicas da LV seca e calcinada. A LV foi seca a 105 ± 5 °C por 72 horas e depois calcinada a 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora. Os autores observaram atividade pozzolânica principalmente quando a LV foi calcinada a 600 °C e um efeito fíler devido à sua alta finura, o que contribui para a melhora na resistência compressiva das argamassas. No entanto, foi encontrado que apenas 15% de LV pode substituir o cimento, dependendo da temperatura de calcinação.

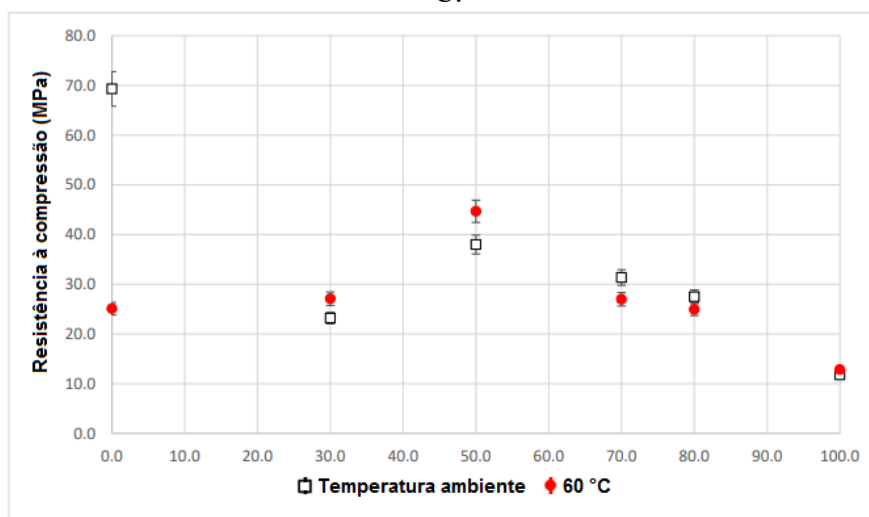
Singh, Aswath e Ranganath (2018) analisaram duas formas de LV: não processada e moída. As amostras de pasta ativada alcalina foram curadas termicamente e em condições ambientais, utilizando soluções de NaOH de 6 M a 12 M como ativador. A cura térmica ocorreu a 60 °C por 24 horas, enquanto as amostras curadas em ambiente foram mantidas a 28-34 °C. Os autores observaram que a moagem da LV reduziu o tamanho das partículas para menos de 5 micrômetros e aumentou a reatividade, com resistência à compressão passando de 0,95 MPa para 3,61 MPa. O geopolímero produzido apenas com LV teve baixa resistência, sendo necessário adicionar cinzas volantes. No entanto, a resistência à compressão das amostras de geopolímero curado em ambiente aumentou quando a LV foi moída. A resistência máxima foi observada com uma molaridade de 6 M e 30% de adição de LV, indicando um nível ótimo de alcalinidade e empacotamento das partículas.

Occhicone et al. (2021) investigaram as características dos materiais produzidos com lama vermelha (LV) e escória de alto forno (BFS). As imagens de MEV mostraram

uma estrutura compacta em todas as amostras, com uma matriz que incorpora várias partículas e boa adesão entre elas. A estrutura era composta por uma matriz contendo Sódio, Silício, Cálcio e, em parte, Alumínio (N-A-S-H-C-S-(A)-H). De acordo com os autores, a presença de partículas não reagidas em fase amorfa ajudou a reduzir problemas de retração, limitando a formação de trincas e microfissuras.

Embora fosse esperado que a amostra com maior quantidade de BFS tivesse a maior resistência à compressão, isso ocorreu apenas à temperatura ambiente. Para as amostras curadas a 60 °C, o desempenho do material diminuiu consistentemente (Figura 4). Esse fenômeno pode estar relacionado à velocidade da reação em temperaturas mais altas, onde o cálcio livre dissolvido pela solução alcalina reage rapidamente, impedindo a dissolução completa dos átomos de cálcio e formando uma matriz amorfa rica em aluminossilicato de cálcio (OCCHICONE et al. 2021).

Figura 4 - Resistência à compressão da LV e Escória em temperatura ambiente e à 60 °C.



Fonte: Occhicone et al. (2021)

O material apresenta coloração vermelha devido ao seu alto teor de óxidos de ferro, mas também é relativamente rico em sílica proveniente de impurezas na bauxita, além de conter algum alumínio residual. A baixa disponibilidade de alumínio em muitas lamas vermelhas representa o maior desafio para os materiais ativados alcalinamente (MAAs). Segundo Bernal et al. (2014), o uso da lama vermelha como único componente de aglutinante geralmente falha, sendo necessária a adição de outro material. No entanto, alguns estudos têm mostrado sucesso quando se utiliza lama vermelha com alto teor de alumínio, que pode ser ativada diretamente por Silicato de Sódio.

A **Cinza Pesada (CZP)** é um resíduo sólido da combustão de carvão e possui composição química semelhante à da cinza volante. No Sul do Brasil, estão localizadas as principais reservas de carvão mineral, mas a maior parte da cinza pesada tem sido descartada em aterros sanitários devido à falta de tecnologias de reciclagem adequadas. Dependendo da fonte de carvão, dos processos de obtenção, e do sistema de tratamento em bacias, pode ainda haver o risco da contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas, devido à lixiviação de elementos tóxicos que podem estar contidos nas cinzas.

As cinzas pesadas podem ser utilizadas como precursores em materiais álcalis ativados (MAA), com o grau de reação variando conforme a morfologia, o tamanho das partículas, as propriedades de superfície e o teor de fase amorfa (Provis; Van Deventer, 2014). Como as CZP tendem a ser muito mais grosseiras que as cinzas volantes, elas necessitam de moagem antes de serem utilizadas na ativação alcalina.

Brás e Faustino (2016) avaliaram o desempenho da cinza de zircônio e pozolana (CZP) moída como substituição parcial do cimento Portland (CP) em proporções de 10%, 15% e 20% em massa. A resistência à compressão equivalente à do CP foi observada com a incorporação de 15% e 20% de CZP moída aos 28 dias de cura. Aos 60 dias, um aumento significativo de 15% a 20% na resistência foi registrado para esses mesmos níveis de substituição. Os autores também confirmaram que a substituição de até 20% de CP por CZP resulta em uma redução mais satisfatória da porosidade em comparação com a mistura de referência.

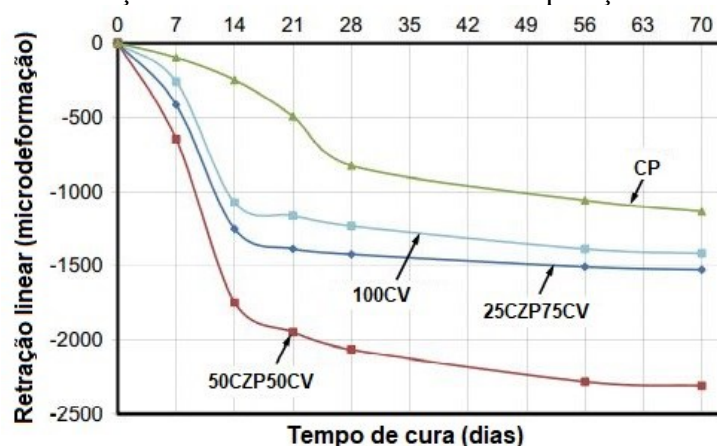
O efeito da moagem foi analisado em relação à porcentagem de CZP retida na peneira de 45 μm . A incorporação de CZP mais fina, com tamanho de partícula de 43 μm , resultou em um aumento de 5% na resistência à compressão com a adição de 5% de CZP. Para a argamassa com 15% de CZP, o desempenho foi semelhante ao da argamassa de referência, com 100% de CP e a/c de 0,65, atingindo 47 MPa. Esse resultado foi atribuído ao refinamento dos poros, onde as partículas mais finas preencheram os vazios na pasta, aumentando os produtos de hidratação formados durante as reações pozolânicas (ABDULMATIN; TANGCHIRAPAT; JATURAPITAKKUL, 2018).

Devido à sua baixa reatividade, as cinzas pesadas são geralmente utilizadas em combinação com cimento Portland (Tambara et al. 2018), cinzas volantes (Xi e Ozbakkaloglu, 2015) ou Metacaulim (Tambara et al. 2021).

Xi e Ozbakkaloglu (2015) investigaram as propriedades da CZP e das cinzas volantes (CV) ativadas com uma solução de Silicato de Sódio e uma concentração de 14

M de NaOH, à temperatura ambiente. Os autores constataram que os concretos produzidos apenas com CZP não desenvolveram resistência mecânica nem aos 7 dias nem aos 28 dias (1,1 MPa). Para aumentar a reatividade, foi adicionada a cinza volante. No entanto, observaram que as deformações de retração e as perdas de peso associadas aos materiais ativados alcalinamente (MAA) foram maiores do que as do cimento Portland como pode ser observado na Figura 5. Isso ocorreu devido ao menor grau de geopolimerização dos MAA's à temperatura ambiente.

Figura 5 - Retração de AA de CZP e CV em comparação ao CP.



Fonte: Adaptado de Xi e Ozbakkaloglun (2015)

Com base na análise da Figura 5, observa-se que os materiais ativados alcalinamente (MAAs) apresentam uma instabilidade dimensional significativamente superior à do cimento Portland (CP), evidenciada pelo aumento acentuado da retração linear ao longo de 70 dias. O gráfico demonstra que a substituição parcial de cinza volante (CV) por cinza pesada (CZP) agrava esse fenômeno, atingindo níveis de retração superiores a -2300 microdeformação na mistura 50CZP50CV, o que representa mais que o dobro da retração da mistura de referência (CP). Esse comportamento é atribuído à alta porosidade e área superficial da CZP que, aliada ao baixo grau de geopolimerização à temperatura ambiente, resulta em uma estrutura matricial mais frágil e suscetível a intensas tensões capilares durante a perda de água.

De acordo com Nieves et al. (2021), o tamanho das partículas das cinzas influencia tanto a resistência do geopolímero quanto o tempo de cura, devido à maior reatividade das cinzas mais finas. Em relação à área superficial específica, a cinza pesada após moagem apresentou maior reatividade em comparação com a cinza volante, devido à sua maior área superficial ($2,9 \text{ m}^2/\text{g}$), em comparação com a cinza leve ($0,63 \text{ m}^2/\text{g}$), o que

pode contribuir para a maior reatividade da cinza pesada e, conseqüentemente, para uma melhor resistência mecânica.

O Caulim é uma argila calcinada que, por meio da ativação térmica, se transforma em **Metacaulim (MK)**. Quando o Metacaulim é utilizado como fonte de aluminossilicato, o aglomerante álcali-ativado resultante é mais puro e pode ser mais facilmente caracterizado em comparação com outros geopolímeros (materiais álcali-ativados de baixo teor de cálcio) produzidos a partir de resíduos agroindustriais (ROCHA et al. 2018). O MK é um dos principais materiais usados na produção de cimento alcalino de baixo teor de cálcio, sendo o principal produto um polímero alcalino inorgânico tridimensional ($M_n-(SiO_2)-(AlO_2)_n \cdot wH_2O$), conhecido como gel N-A-S-H (WANG e NOGUCHI, 2021).

O MK é uma boa fonte de silício e alumínio, que são altamente reativos e reagem com o ativador alcalino. Os autores Ivanovic et al. (2020), analisaram o efeito de diferentes concentrações de NaOH (2M, 4M, 6M e 8M) na ativação do Metacaulim. De acordo com os autores, a concentração de NaOH causou mudanças microestruturais no geopolímero, foi observado deslocamento e aumento da intensidade das bandas Si-O-Al (Si) e Al-O dos espectros FTIR. Essas mudanças indicam que há pequenas alterações na estrutura dos aluminossilicatos à medida que a síntese do geopolímero progride. A microestrutura tornou-se mais compacta com o aumento da concentração de NaOH. As amostras ativadas com 2M apresentaram, aos 28 dias, uma estrutura semelhante à de espuma, bastante porosa, indicando um processo incompleto de dissolução do Metacaulim. Para a concentração de 4M, foi observado o aparecimento da fase em gel, e nas concentrações de 6M e 8M, a microestrutura se mostrou mais compacta.

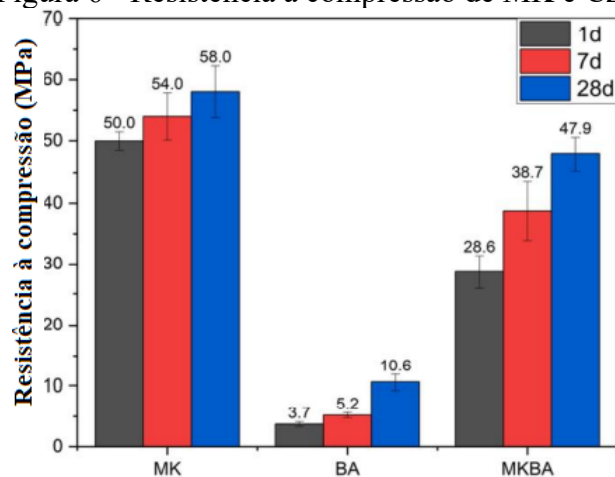
Já em estudos realizados no Laboratório ValoRes com a Cinza pesada (BA) e Metacaulim (MK) como aluminossilicatos, e a solução alcalina foi preparada a partir de uma mistura de Silicato de Sódio e NaOH. A cura à temperatura ambiente foi adotada para todas as amostras. O objetivo foi avaliar a valorização de cinzas residuais em pastas de ativação alcalina (TAMBARA et al. 2021). Os autores produziram pastas com MK, com BA e com uma mistura de 50% de ambos (MKBA). O MK apresentou o maior desenvolvimento de resistência em 1 dia (50 MPa), porém, o ganho de resistência à compressão a partir de 28 dias correspondeu a apenas 16% da resistência inicial.

Por outro lado, a CZP apresentou a menor resistência à compressão em todas as idades (aproximadamente 4 MPa no 1º dia e 10 MPa no 28º dia). Para a ativação alcalina contendo Metacaulim e cinza pesada, foi observada uma resistência à compressão de 28,6

MPa no primeiro dia, aproximadamente 58% da resistência das amostras de MK. Desta forma, foi possível identificar a contribuição do MK nas amostras com CZP, o que contribuiu para o seu uso em até 50% (Figura 6). Tais resultados estão associados ao aumento da dissolução do aluminossilicato proporcionado pela alta reatividade do MK o que levou ao aumento da resistência e demais propriedades analisadas. Com isso, a pesquisa realizada pelos autores demonstrou a viabilidade de ativar materiais com baixo teor de cálcio, como a cinza pesada, sem a necessidade de cura térmica. Isso foi possível em composição com um material mais reativo, o Metacaulim.

Essas descobertas foram cruciais para a presente tese, que busca otimizar o uso de precursores de baixo teor de cálcio em temperatura ambiente, com desmoldagem após 24 horas da mistura, para o início das análises de retração. Reforçando ainda que a combinação de precursores tem relevância para melhorar a reatividade, o desenvolvimento da geopolimerização e o aumento do uso de certos materiais residuais, sem a necessidade de cura térmica para pré-ativação.

Figura 6 - Resistência à compressão de MK e CZP



Fonte: Tambara et al. (2021). Legenda: BA = CZP

Mejía, Gutiérrez e Montes (2016) utilizaram Metacaulim comercial junto com cinzas volantes como precursores de geopolímeros, na proporção de 70/30 (CV/MK). O uso combinado foi justificado por ambos os materiais serem aluminossilicatos com uma fase vítrea, o que permite que a sílica e a alumina sejam dissolvidas em ambientes alcalinos. Os autores detectaram fases cristalinas do MK, como Mulita e Quartzo; da FA, como Hematita e Mulita; e do sistema aglomerante (FA/MK), como Quartzo e Mulita. A combinação de precursores tem relevância para melhorar a reatividade, o

desenvolvimento da geopolimerização e o aumento do uso de certos materiais residuais, sem a necessidade de cura térmica para pré-ativação.

No Quadro 2, estão as matérias-primas desta pesquisa, identificando-se as suas fases (teor de materiais cristalinos e amorfos), as fases resultantes, o tipo de ativação alcalina aplicada, e o impacto desses materiais na matriz, conforme referências bibliográficas levantadas. Observa-se que, a proporção entre as fases amorfas e cristalinas no Metacaulim é crucial para sua performance como material pozolânico.

Quadro 2 - Características dos materiais precursores

Precursores	Fases		Tipo de ativação	Fases formadas	Efeitos na matriz	Referências
	Cristalinas	Amorfas				
Metacaulim (MK)	Caulinita	Sílica (SiO ₂)	NaOH + Na ₂ SiO ₃	C-A-S-H C-S-H N-A-S-H Zeólitas	Morfologia heterogênia, levemente porosa e microfissurada devido a rápida ativação. Apresenta elevada resistência inicial. Estabilidade térmica. Maior retração por secagem em idades iniciais	Rocha et al. (2018) Medjigbodo et al. (2018) Yang et al. (2024) Sun e Vollpracht (2019)
	Quartzo	Alumina (Al ₂ O ₃)	KOH + Na ₂ SiO ₃			
	Mulita	Berlita				
	Hematita	Moscovita (Mica)				
		Anatase (TiO ₂)				
Cinza Pesada	Quartzo	Carbono residual	NaOH	N-A-S-C, C-A-S-H, C-S-H, Zeolitas	Baixa reatividade, menor grau de retração, baixa resistência e necessidade de cura térmica quando usado sozinho	Moraes et al. (2023) Tambara et al. (2021) Tambara et al. (2018) Topçu et al. (2014) Nieves et al. (2021)
	Mulita	Sílica (SiO ₄)	KOH			
	Magnetita	Alumina (AlO ₄)	NaOH + Na ₂ SiO ₃			
	Calcita (CaCO ₃)					
Lama Vermelha (LV)	Hematita (Fe ₂ O ₃)	Óxidos de Ferro (Fe ₂ O ₃)	NaOH Na ₂ SiO ₃	C-S-H, Gismondine, Hematita, N-A-C-S-H, Zeolita	Maior tempo de pega, baixa reatividade, baixa resistência inicial.	Du et al. (2023) Hertel et al. (2022) Zhang et al. (2020)
	Goethita (Fe(OH) ₃)	Óxidos de Titânio (TiO ₂)				
	Gibbsita (Al(OH) ₃)	Óxidos de Sílica (SiO ₂)				
	Sodalita	Óxidos de Alumina (Al ₂ O ₃)				

Um Metacaulim de alta qualidade terá uma alta porcentagem de fases amorfas (especialmente a sílico-aluminosa), o que garante sua alta reatividade. O grau de amorfização é um dos principais fatores que determinam a eficácia do Metacaulim em aplicações como geopolímeros.

As fases cristalinas da lama vermelha são compostas principalmente por óxidos e hidróxidos presentes na bauxita original que não foram dissolvidos durante o processo Bayer. As mais comumente encontradas na literatura estão no Quadro 2. A presença e a proporção das fases amorfas e cristalinas na Lama Vermelha são determinadas pela composição da bauxita de partida e pelas condições específicas do processo Bayer, como temperatura, pressão e concentração de álcalis. Quando misturadas a outros precursores os materiais a base de LV podem apresentar fases como C-S-H e AFt (Du et al. (2023), o gel N-A-C-S-H (Zhang et al. (2020), entre outras fases como mostra no Quadro 2.

De um modo geral, observa-se a composição de fases da cinza pesada é uma mistura de fases cristalinas e amorfas, com a proporção variando consideravelmente dependendo da origem do carvão, das condições de combustão (temperatura, tempo de residência) e do tipo de cinza. A parte cristalina da CZP é composta por minerais que resistiram às altas temperaturas da combustão. As fases cristalinas mais comuns encontradas na cinza pesada incluem Mulita, Hematita, Magnetita entre outros como mostra no Quadro 2. De acordo com Moraes et al. (2023) e Tambara et al. (2021) a mistura da CZP com outros precursores podem favorecer a formação do gel C-A-S-H e Zeólitas. Por outro lado, nas misturas apenas com a CZP e solução alcalina há a formação do gel N-A-S-H (TOPÇU et al. (2014)).

2.1.2. Ativadores alcalinos

Os ativadores alcalinos desempenham um papel essencial no desenvolvimento e na formulação de cimentos alcalinos. Sua principal função é aumentar a reatividade do material, acelerando o processo de hidratação e intensificando a reação pozolânica de materiais residuais.

Os ativadores mais comuns na produção de cimentos alcalinos à base de Metacaulim ou cinza volante são hidróxidos alcalinos concentrados, como NaOH e KOH, devido ao seu baixo custo, ampla disponibilidade e baixa viscosidade (GARCÍA-LODEIRO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2013). A presença de íons OH^- eleva

o pH aos níveis necessários para a dissolução do precursor e para as reações subsequentes. Contudo, altas concentrações de hidróxido, como o NaOH, podem provocar eflorescência, devido à reação do excesso de álcali com o CO₂ atmosférico (DUXSON et al. 2007).

As soluções de silicato são o segundo tipo mais comum de ativador. De acordo com Pacheco-Torgal et al. (2015), a disponibilidade de sílica solúvel é fundamental nesses sistemas, pois afeta a trabalhabilidade, o tempo de pega, o desenvolvimento da resistência mecânica e a microestrutura do material formado.

O Silicato de Sódio também foi testado como acelerador de hidratação e fonte de sílica para a formação da estratlingita e do gel tipo (N,C)-A-S-H, específicos para ativações alcalinas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2011). Segundo Hirao et al. (2005), o Silicato de Sódio contribui para maiores resistências devido ao aumento da sílica na solução dos poros, favorecendo a formação de estratlingita e resultando em um maior preenchimento de poros no sistema.

A concentração do ativador alcalino é um fator crucial, variando de acordo com a reatividade do precursor. Precursores de baixa reatividade podem exigir condições mais agressivas, como altas concentrações molares, para o desenvolvimento adequado de suas propriedades. Hwang e Phuoc (2015) demonstraram que o aumento da concentração do ativador (8-14 M) em pastas de cinzas volantes e casca de arroz resultou em maior resistência à compressão. De acordo com Rodríguez et al. (2013), a concentração do ativador influencia diretamente a dissolução da estrutura do precursor: concentrações mais elevadas aceleram a quebra das ligações, impulsionando o reagrupamento e a geopolimerização.

Fernández-Jiménez e Palomo (2005) investigaram o efeito de ativadores como NaOH, Na₂CO₃ e Silicato de Sódio em cinzas volantes, observando que o aumento da molaridade de 6M para 12M elevou a resistência mecânica das amostras. O principal produto da reação foi um gel alcalino aluminossilicato, com baixa cristalinidade, responsável pelas propriedades mecânicas superiores das cinzas volantes ativadas.

Reig et al. (2014), utilizando NaOH e Silicato de Sódio para ativar resíduos cerâmicos, constataram que altas concentrações alcalinas aumentam a dissolução de aluminossilicatos, promovendo a formação de estruturas compactas e, conseqüentemente, elevando a resistência à compressão. A solução de ativação alcalina foi preparada pela Hidróxido de Sódio (98% de pureza, em pellets), água e Silicato de Sódio para obter SiO₂/Na₂O de 1,60. Os resultados indicaram que a concentração do ativador e a relação

molar cálcio/sódio influenciaram significativamente o comportamento fresco, o processo de endurecimento e a resistência mecânica das argamassas, que evoluem ao longo do tempo.

2.1.3. Retração em sistema de ativação alcalina e os fatores influentes

Apesar de os MAA (materiais à base de ativação alcalina) serem uma alternativa ambientalmente correta e terem o potencial de substituir o cimento Portland por apresentarem boas propriedades mecânicas (TAMBARA JÚNIOR; CHERIAF; ROCHA, 2018; QU et al. 2020), foi observada uma instabilidade volumétrica (retração) maior nos sistemas de ativação alcalina do que nos materiais produzidos à base de cimento Portland ou outro aglomerante (MA et al. 2020; MOBILI et al. 2020), podendo apresentar retrações de 2 a 4 vezes maiores (YE et al. 2014; Hasnaoui, Ghorbel e Wardeh, 2021).

A retração, que pode ocorrer tanto na fase plástica quanto na fase de endurecimento, é o fenômeno da redução do volume das pastas a temperatura constante e sem a ação de cargas externas, sendo uma característica inerente aos materiais cimentícios. Esse fenômeno pode causar deformações não uniformes no material, gerando tensões de tração e induzindo a formação de fissuras (ZHANG et al. 2022). Essas fissuras podem prejudicar a durabilidade da estrutura, facilitando a entrada de agentes agressivos e diminuindo sua capacidade estrutural. As variações dimensionais podem ocorrer de várias formas e são classificadas como retração plástica, química, por secagem, autógena, entre outras.

Os materiais em sistema de ativação alcalina apresentam uma retração por secagem significativamente maior do que o Cimento Portland (YE et al. 2014) que pode ser influenciada por diversos fatores. O Quadro 3 apresenta alguns estudos que avaliaram os fatores influentes na retração em sistemas de ativação alcalina.

Conforme revisão da literatura os principais fatores que afetam a retração dos sistemas AA são: natureza dos materiais precursores, ativador alcalino condições de cura, estruturas dos poros.

Quadro 3 - Estudos de retração em sistemas de AA e fatores influentes.

Referência	Precursores	Teor (%)	Parâmetro Influyente	Ativador	Tipo de cura	Pré Cura para retração?	Tempo de análise	Retração	Efeitos/resultado geral
Yang et al. (2024)	MK	100	Tamanho dos poros	NaOH + Na ₂ SiO ₃	20° C e 90% UR por 7 dias depois 80-30% até os 100 dias UR (diminuindo de 10 em 10%)	Não	100 dias	Autógena e por secagem	O tamanho dos poros dos geopolímeros baseados em MK estava concentrado na faixa de 10 a 30 nm. A estrutura dos poros do geopolímero era principalmente microcapilar; portanto, a tensão capilar interna gerada durante o processo de secagem foi mais significativa
Moraes et al. (2023)	CZP, CZP e CCA	30-70	Tamanho dos poros e precursor	NaOH + Na ₂ SiO ₃	50% UR e 23 ± 2°C	Não	90 dias	Autógena	Microporos e macroporos são os principais responsáveis pelo aumento da retração, os autores compararam os resultados da adsorção-desorção de nitrogênio
Collins e Sanjayan (2000)	Escória	100	Tamanho dos poros	Metassilicato	50% UR e 23 °C	Não	365 dias	Por secagem	Maior taxa de retração devido maior quantidade de mesoporos (82%)
Hasnaoui, Ghorbel e Wardeh (2021)	Metacaolím + Escória e Cimento Portland	50-100	Umidade relativa	NaOH + Na ₂ SiO ₃	50-90% UR e imerso em água	Não	90 dias	Secagem	A alta umidade contribuiu com a formação de uma matriz geopolimétrica mais compacta o que fez com que a retração diminuísse.
Yang, Zhu e Zhang (2017)	MK e Cinza Volante	0-30% de CV	Precursor	NaOH + Na ₂ SiO ₃	24 ± 2 °C e 45 ± 5%	Não	50 dias	Autógena e por secagem	Na retração autógena quanto maior o teor de substituição maior a retração. substituição de cinzas volantes leva a um aumento na tensão superficial do fluido dos poros. A retração por secagem diminui à medida que o teor de cinzas volantes aumenta.
Si et al. (2020)	MK e Pó de vidro	0-20 de PV	Precursor	NaOH + Na ₂ SiO ₃	23 °C e 50%	Sim	56 dias	Secagem	A retração das amostras com 10% de pó de vidro foi menor nas idades posteriores e em comparação com outras amostras devido ao melhor módulo de fluência nas amostras com 10% de pó de vidro.
Chi et al. (2015)	Cinzas Volantes	100	Ativador	NaOH e Na ₂ SiO ₃	25 °C e 80%	Não	28 dias	Secagem	O aumento do Módulo ativador (Ms) aumenta a resistência à compressão e o aumento da dosagem de Na ₂ O reduz a retração.
Ma e Ye (2015)	Cinzas Volantes	100	Ativador	NaOH e Na ₂ SiO ₃	40°C por 7 dias, depois 20±3 e 50±5%	Sim	180 dias	Autógena e por secagem	O ativador influencia diretamente a retração autógena devido ao grau de hidratação impulsionada na idade inicial.
Güneyisi et al. (2012)	CP, MK, Silica fume	5 e 15 MK por CP	Precursor	-	24h a 20°C e 100% UR, depois 23±2 e 50±5%	Não	42	Secagem	Redução da retração e aumento da resistência mecânica nos concretos de cimento Portland após o uso do MK e sílica

2.1.3.1. Material ativado (Precursor)

O tipo de material na matriz cimentícia é um fator que pode contribuir para a variação dimensional da argamassa ou concreto, uma vez que um dos fatores que impulsionam a retração é, por exemplo, o produto de hidratação formado na mistura.

Yang, Zhu e Zhang (2017) observaram que na retração autógena quanto maior o teor de substituição de MK por cinza volante maior a retração. A substituição de cinzas volantes leva a um aumento na tensão superficial do fluido dos poros. O inverso ocorre na retração por secagem onde este fenômeno diminui à medida que o teor de cinzas volantes aumenta.

Tambara Júnior, Cheriaf e Rocha (2018) demonstraram que o sistema binário composto por cimento Portland e cinza pesada (CP-CZP) ativados por solução de NaOH e Silicato de Sódio teve um efeito benéfico das argamassas híbridas na redução do encolhimento linear. As amostras foram submetidas à cura térmica a 80°C durante 24 horas e, em seguida, foram colocadas a 23 ± 2 °C e 60 ± 5 % UR para a realização do ensaio, que durou 28 dias. Com percentuais de CP variando de 2,5% a 30% em substituição à CZP, os autores observaram uma redução significativa da retração por secagem em teores baixos de CP. No geral, os autores consideraram que os sistemas híbridos apresentaram uma redução de 84% na retração por secagem aos 28 dias. Segundo

os autores, o uso de maiores quantidades de CZP (97,5%) diminui a porosidade inicial, reduzindo, assim, a retração por secagem nos primeiros dias. Ainda segundo os autores, a coexistência de gel alcalino ativado e hidratos de Portland (gel C-S-H e etringita) seria responsável pelo aumento das propriedades mecânicas das argamassas, resultando em uma matriz mais densa.

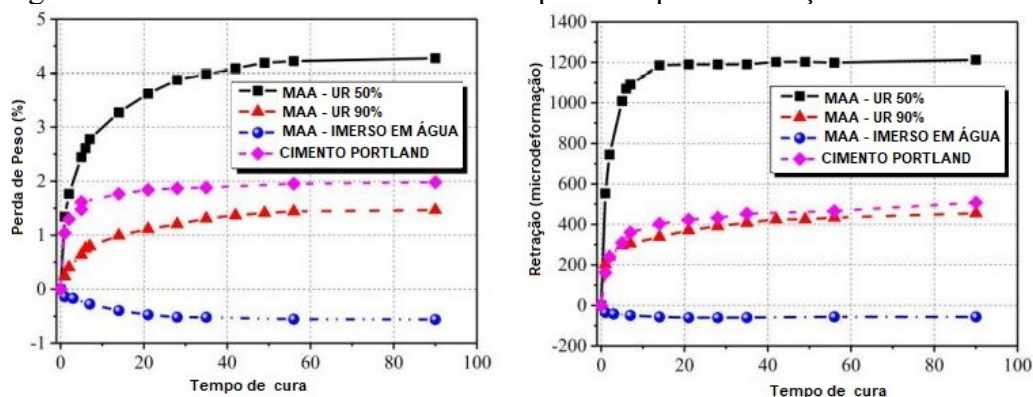
Guneyisi et al. (2012), utilizaram o MK como principal componente capaz de melhorar as propriedades do concreto de cimento Portland. Logo, os autores obtiveram melhores resistência à compressão ao utilizarem de 5 a 15% do MK nos traços com a/c de 0,35. Bem como, houve uma redução da retração dos concretos com MK quando comparada ao concreto de referência. Ainda segundo os autores, aumentar as quantidades de MK e Sílica Fume resultou em acentuada diminuição da retração por secagem devido ao aumento na quantidade de hidratos como AFt e C-S-H na pasta de cimento que oferece ao material endurecido uma estrutura mais forte e com maior resistência à deformação. Além disso, o MK e a Sílica ajudam a preencher pequenos poros e vazios (poros capilares) criando uma matriz cimentícia mais coesa e menos porosa.

2.1.3.2. Condições de cura

As condições de alta umidade relativa (UR) também podem desempenhar um papel na redução ou aumento da retração. A hidratação do cimento induz a redução da umidade relativa interna do concreto, o que, por sua vez, aumenta a pressão interna nos poros. Dessa forma, a água livre inicial na matriz (taxa de água/cimento) desempenha um papel importante (WU et al. 2017).

Hasnaoui, Ghorbel e Wardeh (2021) investigaram o efeito da UR no desempenho de concreto produzido com escória e Metacaulim ativado com uma solução comercial de Silicato de Sódio (SS) e Hidróxido de Sódio, utilizado até atingir a razão molar de 1,8. Os autores descobriram que a retração registrada para concreto de escória e Metacaulim ativado (MAA) por álcali, a UR de 90%, foi cerca de 3 vezes menor do que a observada para UR de 50%, o que pode ser explicado pela formação de uma matriz geopolimérica mais compactada (HASNAOUI, GHORBEL e WARDEH, 2021). Também foi observado um leve aumento de volume quando as amostras foram completamente imersas em água, devido à absorção de água pelos corpos de prova, conforme ilustrado na Figura 7. Essa diferença na retração em diferentes URs está relacionada à taxa de evaporação da água nas amostras, e essa observação foi confirmada pelos resultados da perda de peso.

Figura 7 - Efeito da Umidade Relativa na perda de peso e retração de MAA e CP



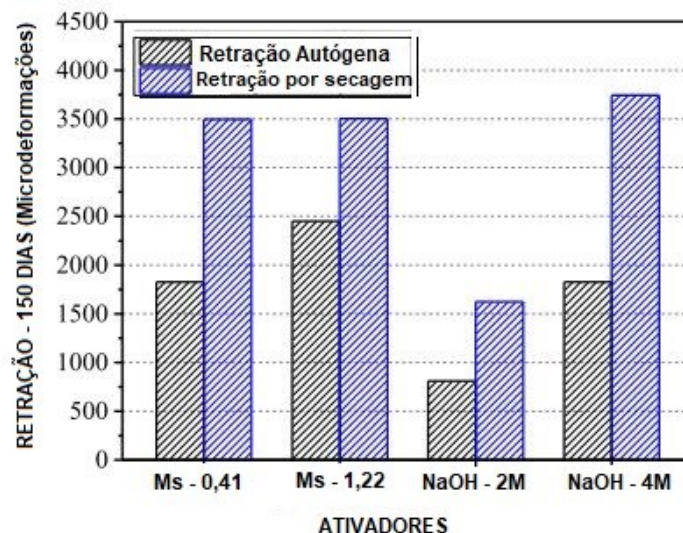
Fonte: Adaptado de Hasnaoui, Ghorbel e Wardeh (2021)

2.1.3.3. Ativador alcalino

Ma e Ye (2015) investigaram a variação dimensional de argamassas produzidas com cinza volante álcali-ativada. Em pastas de cinza volante ativadas com uma solução de NaOH e Silicato de Sódio, utilizando diferentes relações $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ (1:1, 1:1,5 e 1,5:1,5). Aos 28 dias, a retração autógena para a relação 1:1,5 foi de aproximadamente 2750×10^{-6} mm/mm. Em contraste, um valor de retração por secagem semelhante para a mesma relação só foi atingido aos 180 dias (2100×10^{-6} mm/mm). Esse comportamento sugere que o grau de hidratação proporcionado pelo ativador nas fases iniciais influencia diretamente a retração autógena, visto que esta está intrinsecamente ligada à hidratação e à autodessecação.

A retração autógena é menos suscetível ao ambiente externo e à concentração alcalina do que a retração por secagem. Cartwright, Rajabipour e Radlinska (2015) demonstraram isso ao comparar o efeito do módulo alcalino ($M_s = 0,41$ e $1,22$) e do teor alcalino (soluções de 2 M e 4 M de NaOH) tanto na retração autógena quanto na por secagem. Conforme ilustrado na Figura 8, a redução na dosagem alcalina e no M_s diminuiu efetivamente ambas as retrações em pastas álcali-ativadas. Os autores observaram que a retração autógena foi menor em comparação à retração por secagem, especialmente com menores valores de M_s e teor alcalino. Uma das razões para essa diferença é a estrutura de poros refinada, que resulta em uma maior quantidade de poros pequenos. Essa porosidade mais fina pode levar a um aumento nas tensões de tração nos poros capilares, o que, por sua vez, eleva as taxas de retração por secagem.

Figura 8 - Efeitos do módulo do ativador alcalino e do teor alcalino na retração de argamassas de escória AA



Fonte: Adaptado de Cartwright, Rajabipour e Radlinska (2015)

Por outro lado, o comportamento das cinzas volantes ativadas por álcalis é diferente quando comparado com a escória, uma vez que foi relatado que o aumento da molaridade ou concentração do ativador pode diminuir a retração da argamassa de cinzas volantes ativadas por álcalis até certo ponto. Hanjitsuwan et al. (2014) verificaram que o aumento da concentração de NaOH resultou na formação de uma matriz geopolimérica densa e forte, o que aumentou a resistência à compressão da pasta. O aumento da resistência à compressão e a formação de uma matriz densa resultaram na redução da taxa de retração por secagem da argamassa de cinza volante ativada por NaOH.

Ma e Ye (2015) investigaram a variação dimensional de argamassas produzidas com cinza volante álcali-ativada. Em pastas de cinza volante ativadas com uma solução de NaOH e Silicato de Sódio, utilizando diferentes relações $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ (1:1, 1:1,5 e 1,5:1,5). Aos 28 dias, a retração para a relação 1:1,5 foi de aproximadamente 2750×10^{-6} mm/mm. Em contraste, um valor de retração por secagem semelhante para a mesma relação só foi atingido aos 180 dias (2100×10^{-6} mm/mm). Esse comportamento sugere que o grau de hidratação proporcionado pelo ativador nas fases iniciais influencia diretamente a retração autógena, visto que esta está intrinsecamente ligada à hidratação e à autodessecação.

Chi (2015) investigou as propriedades e características microestruturais das argamassas de cinzas volantes ativadas por álcalis (AAFA). Óxido de Sódio (Na_2O) com dosagens de 121 e 150 kg/m³ e Silicato de Sódio líquido com relações de módulo alcalino

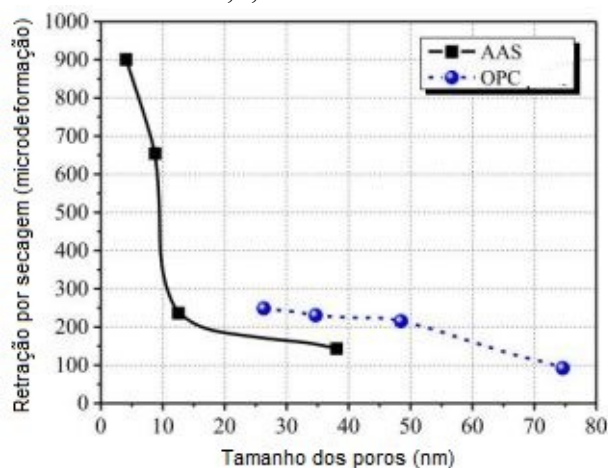
(razão de massa de SiO_2 para Na_2O) de 1,23 e 0,8 foram preparados como ativadores. Três soluções alcalinas para relações de aglutinante de 0,35, 0,5 e 0,65 foram selecionadas para argamassas AAFA. Os resultados dos testes mostraram que tanto a relação do módulo alcalino quanto a dosagem de Na_2O são fatores significativos que influenciam as características das argamassas AAFA. De acordo com o autor, uma maior proporção de módulo alcalino e dosagem de Na_2O proporciona maior resistência à compressão das argamassas, e o aumento da dosagem de óxido de sódio pode reduzir efetivamente a retração por secagem. Pois, o aumento da dosagem de Na_2O resulta em um material com menor porosidade total e uma microestrutura mais densa e bem formada, o que reduz a capacidade da argamassa de sofrer variação de volume significativa devido à perda de água durante a secagem.

2.1.3.4. Estrutura dos poros

Nos materiais à base de cimento Portland, a estrutura dos poros — que inclui a porosidade, a distribuição do tamanho dos poros (gradação dos poros) e a morfologia dos poros — desempenha um papel fundamental na retração autógena (MEDDAH; TAGNIT-HAMOU, 2009). As tensões de retração induzidas pelo consumo de água em poros de diferentes tamanhos variam. A conectividade dos poros também influencia diretamente a migração da umidade dos poros saturados para os insaturados, impactando, assim, o desenvolvimento da retração. No estudo de Moraes et al. (2023), os microporos e macroporos foram os principais responsáveis pelo aumento da retração. Esta análise foi realizada pelos autores que compararam os resultados da adsorção-dessorção de nitrogênio.

Em um estudo realizado por Collins e Sanjayan (2000), foi analisado o comportamento da retração por secagem de concreto de escória ativada com metassilicato em pó, sob condições de umidade relativa (UR) de 50% e temperatura de 23 °C durante 365 dias. Os autores relataram que a alta retração dos compósitos de escória álcali-ativada (AAS), em condições secas, estava principalmente associada à distribuição do tamanho dos poros e menos à perda de umidade. Em contraste, ao comparar com as amostras de cimento Portland comum (CP), observaram que estas perderam mais umidade do que as amostras de AAS em ambientes secos, conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Contração de secagem versus tamanho dos poros para pastas AAS e CP com $a/c = 0,5$, UR 50% e 23 °C



Fonte: Adaptando de Collins e Sanjayan (2000).

Legenda: OPC = Cimento Portland (CP)

Conforme mostra a Figura 9, a retração foi significativamente maior na amostra de escória ativada (AAS) do que na amostra com CP. A distribuição dos tamanhos dos poros na faixa de mesoporos para pastas AAS foi de 82,0%, enquanto que para as pastas CP a proporção foi de apenas 36,4%, confirmando a teoria de que a maior retração ocorre com a secagem da água nos mesoporos, em vez dos macroporos, pois os poros menores geram maior tensão de tração do que os poros maiores.

Na pesquisa de Yang et al. (2024), os geopolímeros de Metacaulim (MK) apresentaram poros concentrados na faixa de 10 a 30 nm. A estrutura porosa era predominantemente microcapilar, o que gerou uma tensão capilar interna durante a secagem mais significativa do que na pasta de cimento. Consequentemente, a retração por secagem foi maior em todos os níveis de umidade. Os autores também observaram que a retração por secagem desses materiais à base de MK excedeu a da pasta de cimento com o mesmo grau de resistência, especialmente em umidade relativa mais alta. Além disso, eles notaram que diminuir o módulo ativador e aumentar a relação solução/precursor elevou a resistência à deformação do material. No entanto, essas alterações também resultaram no refinamento da estrutura dos poros e no aumento do número de poros microcapilares, o que intensificou a retração por secagem.

Já Fang, Bahrami e Zhang (2018) verificaram que a retração autógena variou entre 1271 e 1740 μm , sendo menor nas amostras com maior volume de poros menores. Para esses autores, a retração autógena não deve ser atribuída apenas ao processo de hidratação (autodessecação) em estado endurecido, mas também pode estar relacionada ao mecanismo de reorganização do gel C-A-S-H.

2.1.4. Síntese Ativação Alcalina

Diversos subprodutos industriais e materiais reciclados podem ser usados como precursores em cimentos alcalinos, mas suas propriedades variam amplamente conforme a composição química do precursor. A análise físico-química desses materiais é crucial para produzir aglomerantes álcali-ativados com características adequadas à aplicação desejada. Os cimentos alcalinos híbridos, combinando conhecimentos da química do cimento Portland e do cimento alcalino, podem apresentar melhores propriedades mecânicas e durabilidade (QU et al. 2020; TAMBARA et al. 2018; MARVILA et al. 2021).

A lama vermelha, rica em Al_2O_3 e SiO_2 , pode ser uma importante fonte de alumínio para aglomerantes álcali-ativados (KANG; KANG; LEE, 2020). As cinzas pesadas, com propriedades que dependem de fatores como morfologia, tamanho de partícula e teor de fase amorfa, também são utilizadas como precursores, enquanto a cinza de casca de arroz (CCA) contribui para a resistência mecânica e durabilidade, além de ser usada para preparar zeólitos e silicatos de sódio (MEHTA e SIDDIQUE, 2018; MEJÍA GUTIÉRREZ E MONTES, 2016; BOUZÓN et al. 2014).

Apesar do potencial de uso desses materiais residuais, eles podem apresentar baixa resistência mecânica e durabilidade devido à sua baixa reatividade (KANG e KWON, 2017; TAMBARA et al. 2021). Técnicas como pré-tratamento (calcinação, moagem), maior concentração alcalina e o uso de materiais complementares podem melhorar sua aplicação (MANFROI et al. 2014; BRÁS e FAUSTINO, 2016).

Materiais como cinza pesada, cinza de casca de arroz e lama vermelha, com baixo teor de cálcio, requerem condições agressivas para acelerar as reações, como concentrações de ativador superiores a 10M, favorecendo a geopolimerização. Os ativadores mais comuns são o NaOH e o Silicato de Sódio, sendo que concentrações de 10-14 M de NaOH com Silicato de Sódio são as mais utilizadas para materiais de baixa reatividade (HAQ, PADMANABHAN E LICCIULLI (2014); TAMBARA et al. 2018).

Em sistemas de ativação alcalina, a retração por secagem é significativamente maior que a do cimento Portland (YE et al. 2014), podendo ser de 2 a 4 vezes maior (HASNAOUI et al. 2021). Esse fenômeno pode causar deformações, gerando tensões de tração e fissuras (ZHANG et al. 2022), prejudicando a durabilidade e a capacidade estrutural. A retração pode ocorrer no estado fresco ou endurecido e é influenciada pela microestrutura, que, quanto mais refinada, maior a retração (COLLINS e SANJAYAN,

2000). O tipo de ativador também afeta a retração, influenciando a distribuição e o tamanho dos poros (HU et al. 2019).

Em materiais de baixa reatividade, o aumento da proporção do módulo alcalino e da dosagem de Na_2O , bem como a concentração de NaOH , resultam em menor retração e melhoram a resistência mecânica e a microestrutura (HANJITSUWAN et al. 2014; CHI, 2015), pois impulsionam a reatividade e a hidratação. A umidade relativa também impacta a retração, pois afeta a taxa de hidratação e a reorganização do gel C-A-S-H (YE e RADLÍNSKA, 2016b). Em condições de cura a altas temperaturas, a retração por secagem é baixa, mas em temperatura ambiente é alta (HOJATI e RADLÍNSKA, 2017).

A retração tem sido mais estudada em sistemas à base de escória, um material consolidado e com normativas estabelecidas para seu uso. No entanto, a combinação de materiais de baixa reatividade (CZP e LV) com outros de alta reatividade, como Metacaulim ou cimento, favorece o rápido endurecimento, o desenvolvimento de resistência e possibilita o uso de materiais frequentemente descartados por falta de aplicabilidade, em proporções maiores. Dessa forma, surge a oportunidade de utilizar CZP, LV e MK em misturas binárias de ativação alcalina, promovendo maior utilização desses materiais. Isso pode resultar em uma taxa de reação mais elevada, maior formação de géis e, conseqüentemente, um aumento na resistência das amostras, sendo fundamental analisar os efeitos desses materiais no mecanismo de retração.

2.2. SISTEMAS EXPANSIVOS

De acordo com ACI 223 (2010), os cimentos expansivos são ligantes inorgânicos que geram tensões compressivas na pasta cimentícia no decorrer da hidratação, de maneira a compensar as tensões de tração geradas pela retração química e/ou por secagem.

Segundo a ACI 223 (2010) os cimentos expansivos podem ser classificados como:

- Componente expansivo Tipo K: uma mistura de cimento Portland, Cimento Sulfoaluminato de Cálcio e sulfato de cálcio;
- Componente expansivo Tipo M: uma mistura de cimento Portland, cimento Aluminato de Cálcio e sulfato de cálcio;
- Componente expansivo Tipo S: uma mistura de cimento Portland, cimento de aluminato tricálcio (C_3A) e sulfato de cálcio;
- Componente expansivo Tipo G: uma mistura de cimento Portland, óxidos de cálcio e alumínio.

Com exceção do componente tipo G, os componentes expansivos Tipo K, M, S são baseados na formação de etringita.

O cimento de sulfosuluminato de Cálcio (CSA) é um cimento expansivo do tipo K e tem sido utilizado principalmente como compensador de retração (Choi et al. 2019; Jia et al. 2018). Um concreto compensador de retração é feito com um cimento expansivo ou sistema de componentes no qual a expansão, quando devidamente restringida, induz tensões de compressão que compensam as tensões de tração causadas pela retração (CARBALLOSA, CALVO, REVUELTA, 2020).

A estabilidade do volume do cimento CSA é resultado da precipitação expansiva da etringita (BIZZOZERO, GOSSELIN & SCRIVENER, 2014). De acordo com Thomas et al. (2018), este é o mesmo mecanismo pelo qual os cimentos do tipo K obtêm suas propriedades de compensação de retração.

Os CSA's são baseados na fase hidráulica do sulfato de Trialuminato de Tetracálcio (C_4A_3S), também conhecida pelo nome mineral Ye'elimita, como constituinte principal. Como constituintes secundários, apresentam Belita (C_2S), Aluminato Tricálcico (C_3A) e Sulfossilicatos de cálcio. Quando a hidratação do CSA é realizada apenas com água, na ausência de sulfato ou em excesso de Portlandita, a Ye'elimita (C_4A_3) reage com a água formando Monossulfoaluminato de Cálcio (AFm) e Hidróxido de Alumínio (AH_3). A alta reatividade da Ye'elimita com sulfatos e água leva ao rápido endurecimento e formação

de Etringita ($C_6A_3H_{32}$). As fases de Etringita (AFt) ou Monossulfoaluminato de Cálcio (AFm) são formadas dependendo da quantidade de água na pasta, do tempo de hidratação e da presença ou ausência de Sulfato de Cálcio. Geralmente, Sulfatos de Cálcio são utilizados para ajustar as reações de hidratação do aglomerante e promover a formação de Etringita em detrimento do Monossulfato (TELESCA et al. (2014)

Comparado ao cimento CSA, o cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) isoladamente não gera etringita durante a hidratação. No entanto, na presença de uma fonte de Sulfato ou em combinação com o cimento Portland (CP), o CAC torna-se expansivo pela formação de etringita, sendo classificado como componente do tipo M. Assim, diversas composições com CAC podem ser formuladas para que a etringita seja o principal produto de hidratação, proporcionando expansão controlada, como em CA-C\$, CAC-CP e CAC-CP-C\$.

2.2.1. Cimento Aluminato de Cálcio (CAC)

Originalmente, o cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) foi desenvolvido no início do século XX na França, por Jules Bied da empresa J. & A. Pavin de Lafarge, com o objetivo de resistir ao ataque por sulfatos. Sua aplicação apresenta diversas vantagens distintas em relação ao concreto de cimento Portland tradicional, incluindo rápido ganho de resistência após a pega e maior resistência à abrasão, ataque por sulfatos e reação álcali-sílica (JUENGER et al. 2011).

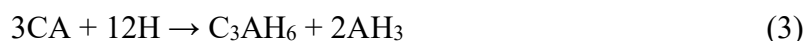
Os CACs são uma classe especial de cimentos que contêm principalmente aluminato monocálcico (CA), a fase reativa do CAC (40-70%), mayenita ($C_{12}A_7 - 12CaO.7Al_2O_3$, menos de 3%) e Gelenita (C_2A_5 , 20-25%) (FRIDA et al. 2014). Segundo Torrens-Martin, Fernández-Carrasco e Martínez-Ramirez (2013), outras fases mineralógicas aparecem em menor quantidade, como Belita (C_2S) e soluções sólidas de ferrita. Ainda segundo os autores, os CACs são produzidos com uma ampla faixa de teores de alumínio (Al_2O_3), cerca de 40% a 80%. Além disso, os aluminatos de cálcio são obtidos pela reação entre cal e alumina em alta temperatura.

Os produtos de hidratação do cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) dependem da temperatura de cura. A hidratação do aluminato monocálcico (CA) inicia-se quando o cimento entra em contato com a água, formando hidrato de Aluminato de Cálcio Tetrahidratado (CAH_{10}), o principal produto de hidratação do CA em temperaturas

inferiores a 20 °C. No entanto, aluminato dicálcico octahidratado (C_2AH_8) e gibbsita (AH_3) são os principais produtos de hidratação formados entre 15 °C e 25 °C (MOSTAFA, ZAKI & ELKADER, 2012). As Equações 1, 2 e 3 apresentam as reações de hidratação do CA.



Para temperaturas acima de 50°C os produtos hidratados de fase cúbica são formados, como o Hidrato Hidrogenado (*Hydrogarnet*) - (C_3AH_6), Equação (7).

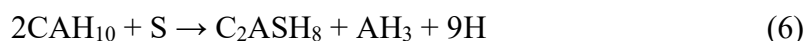


A alta resistência inicial do cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) é atribuída à formação de hidratos hexagonais (CAH_{10} e C_2AH_8) como os principais produtos de hidratação. No entanto, CAH_{10} e C_2AH_8 são conhecidos por serem metaestáveis e podem se converter nos mais estáveis C_3AH_6 e $2AH_3$ ao longo do tempo ou em alta temperatura e umidade (Son et al. 2019), de acordo com as seguintes Equações 4 e 5.



Quando ocorre a conversão de fase, um Aluminato de Cálcio hexagonal de baixa densidade é transformado em Hidrogenado de alta densidade, o que aumenta a porosidade na matriz endurecida, resultando na diminuição da resistência à compressão (SON et al. 2019).

De acordo com Mostafa, Zaki & Elkader et al. (2012), além desses processos de hidratação do cimento puro, ao misturar o cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) com uma fonte rica em sílica (Silicato de Sódio, cinza volante e/ou sílica ativa), é possível observar a formação do composto cúbico estável Estratlingita (C_2ASH_8), conforme as Equações 6 e 7

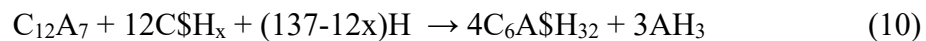
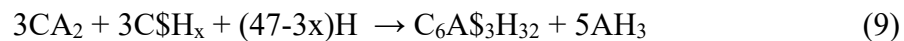


Este processo reduz os danos estruturais causados pela conversão dos géis metaestáveis, uma vez que há menor redução volumétrica nas conversões para Estratlingita quando comparadas à conversão em Hidrogenado (MOSTAFA, ZAKI & ELKADER, 2012). De acordo com os autores, ao utilizar uma composição com sulfato de sódio, há um aumento nas reações das fases CAH_{10} e C_2AH_8 , assim como a aceleração da dissolução de fontes de sílica, se presentes na composição, para a formação da Estratlingita.

O CAC é geralmente utilizado com sulfato de cálcio (C\$) ou cimento Portland (CP) como sistema cimentício binário (CP-CAC) e sistema cimentício ternário (CP-CAC-C\$). A quantidade e o tipo de sulfato de cálcio também desempenham papéis importantes na formação de produtos de hidratação do CAC.

2.2.1.1. Composição CAC-C\$ e CAC-C\$-CP

Nos sistemas CAC-C\$, o CAC reage com o sulfato de cálcio através dos componentes Monoaluminato de Cálcio (CA), Dialuminato de Cálcio (CA_2) e Mayenita ($C_{12}A_7$), formando etringita (AFt) e Hidróxido de Alumínio (AH_3), conforme as Equações 8, 9 e 10 (BIZZOZERO, GOSSELIN & SCRIVENER, 2014), onde $x = 0$ para anidrita, $x = 0,5$ para hemi-hidrato e $x = 2$ para gesso.

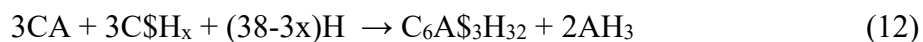


Se a quantidade de sulfato de cálcio for menor do que a necessária para que todo o CA reaja, o monossulfato de cálcio será formado de acordo com a Equação 11.



No sistema CAC-CP-C\$, quando o cimento Portland (CP) é o componente principal, ocorre a formação de etringita, a hidratação dos silicatos e a formação de Monossulfato. Segundo Torrens-Martin, Fernández-Carrasco e Martínez-Ramirez (2013) e Zhang et al. (2018b), a formação de etringita (AFt) ocorre primeiramente quando a

quantidade de cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) é alta e a de sulfato de cálcio (C\$) é baixa (Equação 12). Em seguida, ocorre a formação de monossulfato de cálcio (Equação 13) e, por fim, a hidratação do silicato (Equação 14).



Segundo Telesca et al. (2014), a etringita é um composto de alta energia superficial e área superficial específica, com notável capacidade de ligação e elevada resistência mecânica inicial. Além disso, sob certas condições, a formação de etringita está associada a consideráveis fenômenos expansivos, capazes de induzir compensação de retração ou autotensão na matriz. As teorias do crescimento cristalino e do inchamento, descritas por Cohen (1983), buscam explicar a expansão da etringita.

De acordo com a teoria do inchamento, partículas coloidais de etringita podem induzir expansão devido à absorção de água, resultando em repulsão e inchamento interpartículas. Já a teoria do crescimento cristalino postula que a pressão de cristalização exercida pelos cristais de etringita causa expansão na matriz (Mehdipour & Khayat, 2018; Cohen, 1983). Segundo Bizzozero, Gosselin e Scrivener (2014), a teoria da pressão de cristalização é o mecanismo de expansão mais plausível, sendo a expansão macroscópica fortemente relacionada à supersaturação da etringita, bem como à distribuição e confinamento dos cristais de etringita.

A Tabela 1 apresenta as composições com o CAC encontradas na literatura em diversos estudos. Nesses estudos, os autores analisaram a resistência mecânica, a expansão/retração e os produtos de hidratação formados.

Tabela 1 - Estudos com CAC e composições CA-C\$, CP-CAC-C\$

Referência	Composições (% em massa)				Rc (Mpa)		Expansão (+) / retração (-)	Produtos de hidratação
	CAC	CP	C\$	Outros	1 dia	28 dias		
Zhang et al. 2018b	10,0	90,0	-	-	4,0	39,0	-0,11%	-
		85,0	5,0 (A)		11,7	50,0	-0,075%	-
		80,0	10,0 (A)		10,0	48,0	+0,015 - -0,048%	-
		75,0	15,0 (A)		7,5	44,0	0,03% (+)	Etringita, $\bar{C}$ H, C S -C S
		85,0	5,0 (H)		3,9	53,0	+0,015 - -0,04%	-
		80,0	10,0 (H)		3,0	38,0	+0,015 - -0,025%	-
		75,0	15,0 (H)		3,5	39,0	0,035 - 0,05% (+)	Etringita, $\bar{C}$ H, C S -C S
		85,0	5,0 (D)		7,0	45,0	-0,082%	-
		75,0	10,0 (D)		17,2	52,0	+0,01 - -0,072%	-
Xu et al. (2017)	22,5	51,7	25,8 (A ⁰)	-	7,5	42,0	-	Etringita, CA
			25,8 (A ¹⁰)		18,0	40,0	-	Etringita, CA
			25,8 (A ²⁰)		18,0	44,0	-	Etringita, CA, Afm
			25,8 (A40)		27,0	39,0	-	AfM, AH3, Estratlingita
			25,8 (H ⁰)		4,0	43,0	-	Etringita, AfM, CA
			25,8 (H ¹⁰)		11,0	32,0	-	Etringita, AfM, CA
			25,8 (H ²⁰)		13,0	34,0	-	Etringita, AfM, CA
			25,8 (H40)		51,0	48,0	-	Etringita, AfM, CA
Son et al. (2019)	100	-	0 ²⁰	-	28,0	35 (7d)	-	CAH10, Etringita, CA, AH3, C3AH6
	98	-	2 ²⁰		26,0	29 (7d)	-	
	96	-	4 ²⁰		24,0	32 (7d)	-	
	92	-	8 ²⁰		20,0	26 (7d)	-	
	100	-	0 ⁶⁰		12 (7d)	12,0	-	Etringita, AH3, Mono sulfato
	98	-	2 ⁶⁰		21 (7d)	15,0	-	
	96	-	4 ⁶⁰		24 (7d)	17,0	-	
	92	-	8 ⁶⁰		35 (7d)	30,0	-	
Manfroí (2014)	100,0	-	0,0	-	-	53,0	-	CA, CA3, C2AS, C3AH6, Gipsita
	90,0	-	10,0 (FGD)		-	33	-	C2AH8, C3AH6, AH3
	85,0	-	15,0 (FGD)		-	53	-	
	80,0	-	20,0 (FGD)		-	69	-	
	75,0	-	25,0 (FGD)		-	55	-	C3AH6, Etringita, Gibbsita
	70,0	-	30,0 (FGD)		-	47	-	
	65,0	-	35,0 (FGD)		-	59	-	
Zhang et al. 2018c	0,0	0,0	-	100,0	51	81,0	48%	Ye'elimita, belita, calcita, anidrita e dolomita.
	20,0	0,0	-	80	53	85	27%	
	30,0	0,0	-	70	61	87	5%	
	40,0	0,0	-	60	60	84	+5% e -14%	
	50,0	0,0	-	50	52	80	-20%	
	12,0	8,0	-	80,0	61	98,0	-	
	18,0	12,0	-	70	72	104,0	-	
	24,0	16,0	-	60	60	103,0	-	
	30,0	20,0	-	50	56	72,0	-	

Legenda: Rc – Resistência à compressão, A- Anidrita, H – Hemidrato, D – Dihidrato, FGD – Gesso da dessulfurização de gases, (A, H) ^{10, 20, 40}, (0, 2, 4, 8) ^{20, 60} – Temperatura de cura.

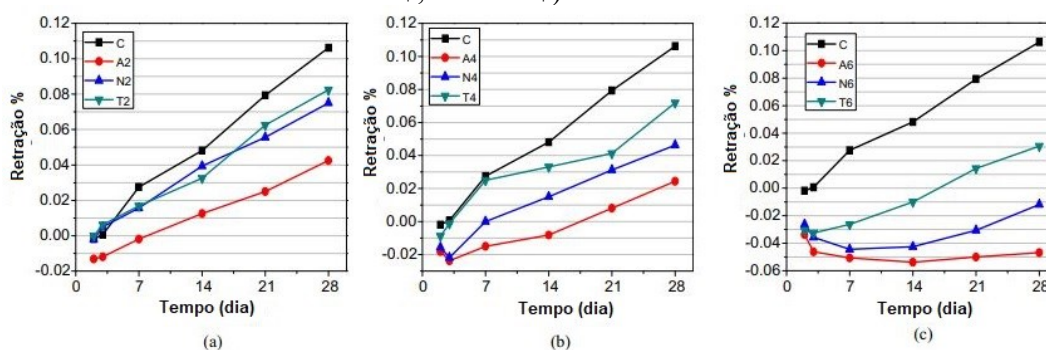
Zhang et al. (2018b) investigaram a influência do tipo de sulfato de cálcio (α -Hemi-hidrato, anidrita e di-hidratado) e de três teores (0%, 2%, 4% e 6%) em argamassas autonivelantes no sistema ternário cimento Portland (CP)-cimento de Aluminato de

Cálcio (CAC)-sulfato de cálcio (C\$). O teor de CAC foi fixado em 10% em peso do CP, uma vez que o excesso de CAC retarda o período de aceleração da hidratação do sistema cimentício ternário dominado por CP.

Através dos resultados obtidos, observou-se que, com o aumento da dosagem de sulfato de cálcio, a resistência à compressão e à tração na flexão aumentou, atingindo o valor máximo. Segundo os autores, as argamassas produzidas com sulfato di-hidratado apresentaram desenvolvimento mecânico superior às demais amostras. No entanto, as argamassas contendo α -hemi-hidrato exibiram maior expansão devido à sua rápida taxa de dissolução. Sob a mesma condição de dosagem, a influência do di-hidratado na hidratação do CP foi a menor, enquanto a influência do α -hemi-hidrato na hidratação do C\$ foi a mais evidente (Figura 10). Para este estudo de estabilidade dimensional, os valores negativos do ensaio indicam expansão e os positivos, retração.

Os autores concluem que o efeito compensador de retração no sistema CP-CAC-C\$ analisado sob as três fontes de sulfato de cálcio, resultante da etringita expansiva, pode ser ordenado como: α -hemi-hidrato > anidrita > di-hidratado, conforme a Figura 10.

Figura 10 - Retração de argamassa CP-CAC-C\$ com diferentes teores (a. 2% C\$; b. 4% C\$; c. 6% C\$)



Legenda: C – Referência, A – α hemi-hidrato, N – anidrita, T – di-hidratado.

Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2018)

De acordo com Ooku et al. (2022), em combinações ricas em cimento de Aluminato de Cálcio (CAC), a etringita é o principal produto cristalino de hidratação, enquanto o conteúdo amorfo é atribuído a hidróxido de alumínio (AH_3) e fases como monossulfoaluminato e etringita. Foram analisadas amostras com 80% de cimento Portland (CP), 13% de CAC e 7% de sulfato de cálcio (C\$) (gesso/anidrita) e amostras com 65% de CAC, 13% de CP e 22% de C\$ (gesso ou anidrita). Na formulação rica em CP, as fases de hidrato cristalino estão relacionadas principalmente à Portlandita e à etringita, enquanto os hidratos amorfos incluem a fase C-(A)-S-H e fases AFm, como

hemicarboaluminato e monocarboaluminato. Segundo os autores, após a hidratação de longo prazo, as amostras contendo anidrita desenvolvem uma quantidade ligeiramente maior de etringita em comparação com as pastas de gesso. Maiores quantidades de hidratos amorfos precipitaram nas pastas com gesso, refletindo a formação de maiores quantidades de fases AFm e AH_3 nessas misturas.

Manfroí (2014) desenvolveu um sistema binário CAC-C\$, no qual a fonte de sulfato de cálcio foi fornecida pelo gesso FGD. Neste estudo, o cimento aluminoso foi substituído parcialmente por gesso FGD na forma de hemi-hidrato, em teores de 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% e 35%. Os resultados demonstraram que quanto maior o teor de sulfato, maior a formação de etringita, detectada nos ensaios de TGA e DRX. Contudo, a formação de etringita só foi identificada a partir da substituição de 10% de C\$. A pasta com maior teor de FGD (35%) apresentou o maior teor de etringita (23,65%).

Segundo Manfroí (2014), a quantidade de etringita identificada por DRX nas pastas com 10% a 35% de gesso FGD variou de 6,34% a 23,65%, sendo que quanto maior o teor de gesso FGD, maior o teor de etringita formada. Nas pastas com 20% a 35% de gesso FGD, a quantidade de etringita detectada por TGA variou de 17,41% a 23,98%, concluindo que quanto maior o teor de gesso FGD, maior a quantidade de etringita formada. Nas pastas com 15% a 20% de gesso FGD em substituição ao cimento aluminoso, houve um aumento da resistência à compressão com o acréscimo de gesso FGD. No entanto, em geral, nas pastas com 20% a 35% de gesso FGD, quanto maior o teor de gesso FGD, menor a resistência à compressão. Embora a quantidade de etringita aumente com o acréscimo de gesso FGD, as pastas com 25% a 30% de gesso FGD apresentaram maior quantidade de gipsita, diminuindo a resistência à compressão (MANFROI, 2014).

Xu et al. (2017) analisaram os efeitos da temperatura em pastas produzidas com cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) e cimento Portland (CP). Foram utilizadas composições com 22,5% de CAC, 51,7% de CP e 25,8% de sulfato de cálcio (C\$) (anidrita ou hemi-hidrato). As amostras foram analisadas em quatro temperaturas diferentes: 0 °C, 10 °C, 20 °C e 40 °C. Independentemente do tipo de sulfato de cálcio, a resistência de 1 dia aumentou com a temperatura de cura. O aumento da temperatura leva a um aumento na taxa de hidratação e, conseqüentemente, a um aumento da resistência inicial. Para as argamassas contendo anidrita e curadas a 40 °C, as resistências à compressão atingiram 27 MPa após 1 dia de hidratação, valor aproximadamente 4 vezes maior do que nas outras temperaturas. Após 28 dias de hidratação, todas as resistências à

compressão das argamassas contendo anidrita foram semelhantes, aproximadamente 40 MPa. Nas pastas com Hemi-hidrato, 51 MPa foram alcançados após cura a 40 °C por 1 dia, quase 10 vezes maior do que o obtido a 0 °C (4,3 MPa) e aproximadamente 20 MPa maior do que as argamassas contendo anidrita.

Do ponto de vista dos produtos de hidratação, apenas a etringita foi detectada como fase predominante de hidrato cristalino a 0 °C e 10 °C, enquanto a fase AFm apareceu adicionalmente e substituiu parte da etringita a 40 °C. Além disso, a Estratlingita apareceu nesta temperatura, resultante da reação do C-S-H com o hidróxido de alumínio (AH_3). Isso indica claramente que a anidrita não fornece quantidades suficientes de íons de cálcio e sulfato para garantir a formação de etringita em temperaturas elevadas. Adicionalmente, a temperatura mais elevada (40 °C) contribuiu para a formação de Estratlingita (C_2ASH_8) e hidróxido de alumínio (AH_3) na pasta com anidrita (XU et al. 2017).

De forma semelhante, Son et al. (2019) investigaram o efeito do CaSO_4 quando expostos a 20 °C e 60 °C. As argamassas foram fabricadas adicionando 0%, 2%, 4% e 8% de CaSO_4 em peso de cimento. Segundo os autores, a formação de etringita aumentou com o aumento dos teores de CaSO_4 . A formação de CAH_{10} , uma fase metaestável responsável pela perda de resistência em idades posteriores, foi visivelmente inibida na presença de CaSO_4 . Como a resistência do cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) está intimamente relacionada à conversão de fase, pode-se inferir que a incorporação de CaSO_4 afetou a mudança do volume de poros na matriz de hidratação, suprimindo a conversão de fases de baixa densidade para aquelas de alta densidade.

Zhang et al. (2018c) observaram que o tempo de pega das amostras binárias cimento de Sulfoaluminato de Cálcio (CSA)-CAC foi gradualmente reduzido pelo aumento dos teores de CAC. Quando o teor de CAC aumentou para 50%, o tempo de pega do CSA foi reduzido em aproximadamente 30%. Especialmente, em comparação com as argamassas CSA, a resistência à compressão das argamassas CSA-CAC aumentou em 27% em 2 horas e 23% em 7 dias.

Os efeitos da relação de massa entre o CAC e o CP na resistência à compressão de argamassas ternárias não são significativos. Somente após 28 dias de cura, a resistência à compressão das argamassas ternárias contendo 40% a 50% de CAC-CP é superior à das argamassas de cimento de Sulfoaluminato de Cálcio (CSA). Para as misturas CSA-CAC, verifica-se que a tensão de expansão livre das pastas CSA diminui com a adição de CAC. Se o teor de CAC não for superior a 30%, as misturas CSA-CAC ainda apresentarão a

propriedade de micro expansão em idades avançadas. Quando o teor de CAC for de 40%, as misturas CSA-CAC mostrarão micro expansão, ou seja, uma expansão controlada (μm), em 1 dia, seguida de tensão de retração livre após 7 dias de cura. Se o teor de CAC for de 50%, a tensão de retração livre sempre estará presente nas misturas CSA-CAC. A micro expansão pode ser observada em amostras ternárias se o teor de CAC-CP não for superior a 30%.

Segundo Zhang et al. (2018c), a adição de CAC-CP não altera a composição dos produtos de hidratação do CSA, mas afeta significativamente a formação de etringita, resultando em maior formação nas primeiras horas. Além disso, a adição de CAC-CP não só acelera a pega, mas também aumenta significativamente a resistência inicial. As misturas ternárias apresentam micro expansão quando a adição de CAC-CP não é superior a 30%.

Constata-se que o cimento de Aluminato de Cálcio (CAC), em conjunto com uma fonte de sulfato de cálcio (C\$) ou cimento Portland (CP), pode melhorar as propriedades mecânicas e apresentar características expansivas devido à formação de etringita. No entanto, esse comportamento ocorre na hidratação dos aglomerantes com água, sendo necessária uma análise do comportamento do CAC em um sistema de ativação alcalina, avaliando seu benefício para as propriedades mecânicas e microestruturais.

A Tabela 2 apresenta as composições com CAC em sistema de ativação alcalina (AA) encontradas em diversos estudos na literatura. Nesses estudos, os autores analisaram o CAC em substituição ao precursor como complemento de alumina e cálcio, explorando seu benefício no desenvolvimento mecânico, na melhora da reatividade e na formação dos produtos de hidratação. Os autores não analisaram o potencial do CAC em diminuir o fenômeno da retração e também não foram encontrados estudos com a composição binária CAC-C\$ em sistema de AA. O teor de CAC utilizado variou entre 5% e 50%, com variação na condição de cura (temperatura ambiente e cura térmica). Os resultados obtidos demonstraram que o CAC contribui significativamente para o desenvolvimento mecânico a partir do 1º dia de cura até os 28 dias.

Tabela 2 - Estudos com CAC em sistema de ativação alcalina.

Referência	Composições (% em massa)		Ativador	Concentração alcalina (NaOH)	Módulo do ativador	Condições de cura	Rc (Mpa)		Produtos de hidratação	Expansão / Retração (%)
Cao et al., 2018	CAC	Precusores Cinza volante-F		NaOH e SS Proporção de 1:2,5	10M	2	Temperatura ambiente	3 (dias)	28 (dias)	- - N-A-S-H C-A-S-H - N-A-S-H C-A-S-H - N-A-S-H C-A-S-H 51,5
	0,0	100,0						8,0	11,0	
	5,0	95,0						34,4	62,5	
	10,0	90,0	-					51,7	107,6	
	20,0	80,0	-					50,8	50,4	
	5,0	95,0	-					47,5	63,5	
	10,0	90,0	-					71,8	101,1	
	20,0	80,0	-					54,8	80	
	5,0	95,0	-					47,4	75,1	
	10,0	90,0	-					73,14	118,9	
	20,0	80,0	-					51,5	55,7	
Vafaei e Allahverdi (2017)	CAC	Pozolana Natural		NaOH e SS	8-12 % Na O	1-2	24h em 23±2 °C, 95% UR e 20h em 95 °C	Rc (Mpa) em 20h*		Quartzo, Albita, biotita. Nenhuma fase do CAC foi encontrada
	0,0	100,0	-					18,0		
	8,0	92,0	-					19,0		
	16,0	84,0	-					58,0		
	24,0	76,0	-					65,0		
He et al., 2020	CAC	Escória	Pó de vidro	Silicato de sódio comercial	-	-	Temperatura ambiente	Rc (Mpa) em 28 e 90 dias		- 1350 µε 1213 µε 1329 µε 2475 µε
	0,0	0,0	100,0					6,48	29,59	
	12,5	0,0	87,5					11,08	16,09	
	25,0	0,0	75,0					12,1	17,98	
	8,3	8,3	83,4					22,69	20,83	
	12,5	12,5	75,0					25,07	35,74	
Reig et al (2016)	CAC	Resíduo de tijolo de argila vermelha		NaOH e SS	-	1,6	Temperatura ambiente	Rc (Mpa) em 7 e 28 dias		- N-A-S-H CA, ggbstita C-A-S-H, N-A-S-H, CA N-A-S-H C-A-S-H
	0,0	100,0						2,0	9,0	
	10,0	90,0						15,0	33,0	
	20,0	80,0						35,0	55,0	
	30,0	70,0						44,0	71,0	
	40,0	60,0						61,0	81,0	
	50,0	50,0						-		
	0,0	100,0						35,0 (7 dias)		
	10,0	90,0						39,0 (7 dias)		
	20,0	80,0						59,0 (7 dias)		
	30,0	70,0						71,0 (7 dias)		
	40,0	60,0						93,0 (7 dias)		
	50,0	50,0						-		
	CAC	Cinzas Volantes-F						Rc (Mpa) em 28 dias		
	0,0	100,0						33,45		
	2,5	97,5						36,79		
	5,0	95,0						38,53		
7,5	92,5		41,02							
Wang, Hu e He (2019)	CAC	Cinzas Volantes-F		NaOH e SS	-	3,3	75 °C	Rc (Mpa) em 28 dias		N-A-S-H C-A-S-H, N-A-S-H, C-S-H
	0,0	100,0						33,45		
	2,5	97,5						36,79		
	5,0	95,0						38,53		
	7,5	92,5						41,02		

Cao et al. (2018) analisaram o efeito do CAC na matriz cimentícia de geopolímero produzida com cinzas volantes tipo F (baixo teor de cálcio), ativada por solução de Silicato de Sódio e Hidróxido de Sódio na proporção de 1:2,5, respectivamente. Os autores variaram a concentração de NaOH em 10, 12 e 14 M, e o teor de CAC utilizado foi de 5%, 10% e 20% em substituição à massa da cinza volante. A amostra de referência, a argamassa geopolimérica sem adição de CAC, desenvolveu resistência à compressão de apenas 11,0 MPa aos 28 dias. Em contraste, a resistência à compressão de 28 dias para as amostras com CAC variou entre 50,4 MPa e 118,9 MPa após 28 dias de cura.

Segundo os autores, a resistência nas amostras com 10% de CAC foi maior do que nas amostras com 20%, e esse fato foi relacionado ao tipo de gel formado. Nas amostras

com 10% de CAC, obteve-se a formação de gel rico em silício (Si), e com 20% de CAC, o gel formado foi rico em alumínio (Al), um gel mais estável e com maior resistência mecânica. O uso de 10% de CAC tem o potencial de desenvolver alta resistência à compressão do geopolímero aos 7 e 28 dias, eliminando a necessidade de cura térmica. O CAC é uma boa fonte de alumínio (Al) no processo de ativação alcalina, e o alumínio (Al) e o cálcio (Ca) no CAC podem ser absorvidos pelos géis C-A-S-H e N-A-S-H. Como resultado, espera-se que a adição de CAC tenha influência positiva no desenvolvimento da resistência dos geopolímeros.

Observou-se que uma alta concentração de NaOH geralmente leva a uma alta resistência à compressão média em 7 e 28 dias. No entanto, a influência da concentração de NaOH torna-se menos significativa à medida que a idade do concreto aumenta. Portanto, os autores consideraram a concentração de 12 M ideal para o desenvolvimento da resistência em idades iniciais, enquanto para resistência em idades avançadas (28 dias), a concentração ideal seria 14 M (Cao et al. 2018).

Wang, Hu e He (2019) também analisaram o comportamento mecânico e microestrutural de um concreto de cinza volante tipo F (FAGC) quando o CAC é utilizado na matriz cimentícia. O CAC substituiu a massa da cinza volante (CV) em 2,5%, 5% e 7,5%, e a cura térmica a 75 °C foi utilizada. A resistência à compressão do FAGC melhorou de 33,45 MPa para 41,02 MPa, quando o teor de CAC aumentou de 0% para 7,5%. Além disso, o valor da resistência à compressão foi de 36,79 MPa com 2,5% de CAC e 38,53 MPa com 5% de CAC, respectivamente. Com o aumento do teor de CAC, as partículas de CV não reagidas diminuíram, os géis de aluminossilicato tornaram-se mais compactos e a quantidade de gel C-A-S-H aumentou. A presença de cálcio, sódio, silício e alumínio confirmou a coexistência dos géis C-A-S-H e N-A-S-H.

Vafaei e Allahverdi (2016) analisaram a influência do uso de 8%, 16% e 24% de CAC em massa de uma Pozolana natural utilizada como precursor. Os materiais foram ativados utilizando uma solução de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ com concentração alcalina (Na_2O) variando entre 8% e 12%, e módulo ativador variando de 1 a 2. De acordo com os dados obtidos, a influência do CAC na trabalhabilidade e no tempo de pega da argamassa foi maior com teor de Na_2O de 10% e módulo de 1,5. A mistura com 0% de CAC levou muito tempo, 320 minutos, para endurecer. Com a adição de mais CAC, o tempo de pega diminuiu ainda mais, atingindo o valor mínimo de 75 minutos com um teor de CAC de 24%. A resistência à compressão variou de 9 MPa a 65 MPa, sendo o maior valor obtido para a argamassa com teor de Na_2O de 10%, módulo de 1,5 e teor de CAC de 24%. A

mistura com o maior teor de CAC apresentou a maior resistência à compressão. Esse comportamento deve ser atribuído ao aumento de alumínio (Al) e cálcio (Ca) no gel geopolimérico pela adição de mais CAC no ligante. Ainda segundo os autores, nenhuma fase cristalina típica para hidratação em alta temperatura do cimento de Aluminato de Cálcio foi encontrada, confirmando que o cimento de Aluminato de Cálcio participa completamente das reações de geopolimerização.

He et al. (2020) avaliaram as propriedades de argamassas álcali-ativadas com diferentes proporções de pó de vidro (PV), escória de alto-forno granulada moída (GGBS) e cimento CAC. As misturas foram ativadas com Silicato de Sódio comercial e curadas em temperatura ambiente por 28 dias. Foram feitas misturas binárias (PV-CAC) utilizando 12,5% e 25% de CAC em substituição à massa de PV. Nas misturas ternárias, foram utilizados 8,3% e 12,5% de escória e CAC em conjunto com PV (83,4% e 75%). Observou-se que a resistência à compressão aumentou com o aumento dos teores de GGBS e CAC. Isso se deveu à maior reatividade alcalina de GGBS e CAC em comparação com a do PV. Observou-se também que o CAC influenciou a estrutura dos poros. Ao usar CAC para substituir GGBS, a proporção de mesoporos diminuiu, o que pode ser devido às diferentes características do gel de ativação alcalina (AA). Esse efeito pode ser benéfico no mecanismo de retração, uma vez que foi observado que, em materiais álcali-ativados, a estrutura dos poros tem impacto no aumento da retração, principalmente na faixa de mesoporos.

Reig et al. (2016) analisaram o efeito do CAC em argamassa ativada de resíduo de tijolo de argila vermelha (RCBW). Utilizando cura em temperatura ambiente e a 60 °C, os autores observaram que o CAC acelera o processo de ativação do RCBW, de modo que 50 MPa foram obtidos nas argamassas misturadas contendo 40% em peso de CAC, curadas por 3 dias em temperatura ambiente. Enquanto a argamassa RCBW necessitou de cura térmica para iniciar as reações químicas, a adição de 10% a 20% de CAC foi considerada ideal. Segundo os autores, o CAC não sofreu hidratação normal, e apenas C_3AH_6 foi identificado nas pastas misturadas com mais de 30% em peso de CAC e curadas a 65 °C, enquanto o principal produto da reação foi um gel cimentício contendo cálcio (Ca) e alumínio (Al) proveniente do CAC. Uma microestrutura mais densa foi observada com o aumento dos teores de CAC, o que concordou com os resultados de resistência à compressão.

2.2.2. Compensação da retração a partir de sistemas expansivos

A retração em matrizes cimentícias pode causar fissuras, comprometendo a durabilidade das estruturas (MEHDIPOUR & KHAYAT, 2018). Para mitigar esse problema alguns materiais são desenvolvidos para mitigar este fenômeno. Um exemplo bastante utilizado é o cimento expansivo produzido com o CSA. Esse cimento pode ser aplicado em diferentes sistemas, incluindo cimento Portland e ativação alcalina. O Quadro 4 mostra alguns estudos com diferentes materiais que prometem promover a redução da retração na matriz cimentícia.

Quadro 4 - Compensação de retração em sistemas de CP e AA.

Referência	Matriz cimentícia	Agente expansivo	Teor do agente expansivo	Tipo de retração	Condições de cura	Tempo de análise	Verificação do mecanismo de retração (análises)	Redução da retração (%)
Palma e Silva et al. (2025)	Metakaolim + Cimento Portland	Polímero superabsorvente	0,15 e 0,30%	Autógena	Temperatura ambiente	72h	Tempo de pega, retração autógena, calorimetria, TG, Microtomografia de Raio-X	53%
Zhang et al. (2024)	Metakaolim	Polyol	0,5, 1 e 1,5%	Por secagem	6h em 60°C antes da desmoldagem depois 3 dias cura em água e em seguida cura a 20 ± 2 °C, 50 ± 5 % UR	180 dias	Variação linear, resistência flexão e compressão, FTIR, DRX, TG, MIP	9-12%
Oladele et al. (2023)	Metakaolim	Resíduos da Casca de cacau	5-20%	Por secagem	Temperatura ambiente	28 dias	Variação linear, absorção de água, MIP, TG, DRX, Efluorescência	100%
Zhang et al. (2023)	Escória	Polyether - Redutor de retração	1,2 e 3%	Por secagem	7 dias imersas em água e depois na condição: UR = 60 ± 5 %, and 20 ± 5 °C	90	Tempo de pega, Resistência à compressão e flexão, Variação linear, DRX, TG, FTIR.	60%
Liang et al. (2022)	Cinzas volantes + Escória de alto forno	Pó de resíduo da construção	1-9%	Por secagem e Autógena	20 ± 2 °C; 95 ± 3 % UR	56 dias	Variação linear, Resistência à compressão, DRX, MIP, MEV	28%
Gao et al. (2021)	Resíduo de carvão	CSA	3, 5 e 7%	Por secagem	20 ± 2 °C ; 60 ± 5 % UR	28 dias	Variação linear, BET, Resistência à compressão, TG, DRX	27%
Choi et al. (2019)	Cinzas volantes + Escória de alto forno	CSA	2,5-7,5%	Por secagem e Autógena	20 ± 2 °C ; 60% UR	150 dias	Variação linear, perda de massa, resistência à compressão, módulo de elasticidade	35-81%
Chaunsali and Mondal (2015)	Cimento Portland	CSA	7, 15 e 30%	Por secagem	Imerso em água saturada com Cal	28 dias	Variação linear, porosidade, DRX, módulo de elasticidade	5%
Nocun-Wczelik, Konik e Stok (2011)	Cimento Portland	CAC-C\$	8,12 e 16%	Por secagem	Temperatura ambiente	7 dias	Retração, resistência à compressão.	2%
Zhang, Zhang e Zhang (2021)	Cinzas Volantes + Cimento Portland	Gesso FGD:CA	1,5:1 e 1:1	Por secagem	Temperatura ambiente	130	Retração, Resistência, DRX, DEF	4%

Chaunsali e Mondal (2015) investigaram a expansão em misturas de cimento Portland (CP) e cimento de SulfoAluminato de Cálcio (CSA). Eles testaram sistemas

binários com 7%, 15% e 30% de CSA. A pesquisa revelou que a amostra de CP pura teve uma expansão insignificante, atribuída ao inchaço do gel C-S-H. As amostras com 7% de CSA também apresentaram baixa expansão. No entanto, o sistema com 15% de CSA foi bastante expansivo, e as amostras com 30% de CSA mostraram uma expansão excessiva, entre 4% e 5%, o que resultou em fissuras. Os autores concluíram que a supersaturação em relação à etringita, que gera pressão de cristalização, é o fator chave para a expansão nesses sistemas CP-CSA.

Palma e Silva et al. (2025) utilizaram um polímero superabsorvente (SAP) e observaram que ele mitigou eficazmente a retração autógena. Com apenas 0,3% de SAP, a retração foi reduzida em 53% em comparação com a mistura de referência. A análise microestrutural revelou um refinamento significativo na rede de poros, diminuindo o diâmetro médio dos poros, apesar de manter a porosidade total. Além disso, as misturas modificadas com SAP apresentaram eficiência de hidratação aprimorada. Durante a mistura, o SAP absorve uma parte da água e a retém em seu interior e conforme a hidratação avança e a umidade interna da pasta começa a cair, o SAP libera essa água gradualmente. Essa água extra permite que partículas de cimento ou precursores que antes ficariam "secos" e sem reagir, consigam se hidratar. O que foi evidenciado pelo aumento da formação de C-S-H e do teor de hidróxido de cálcio na análise termogravimétrica.

Isso sugere que a mitigação da retração não se deve apenas à expansão dos produtos de hidratação, mas também à modificação da estrutura dos poros, um ponto já discutido nesta revisão bibliográfica. O refinamento dos poros, de fato, contribui para a redução da retração.

Os autores Oladele et al. (2023) testaram um redutor de retração natural a base de cinzas da casca do Cacau para mitigar a retração em materiais com Metacaulim. Segundo os autores, não houve encolhimento nos geopolímeros contendo CPA, enquanto o geopolímero de referência apresentou taxa de retração por secagem de 0,03%. Além disso, foi investigada a ocorrência de eflorescência nos geopolímeros e as amostras contendo Cinzas da casca do Cacau foram reduzidas em 25–75% quando comparadas com a referência.

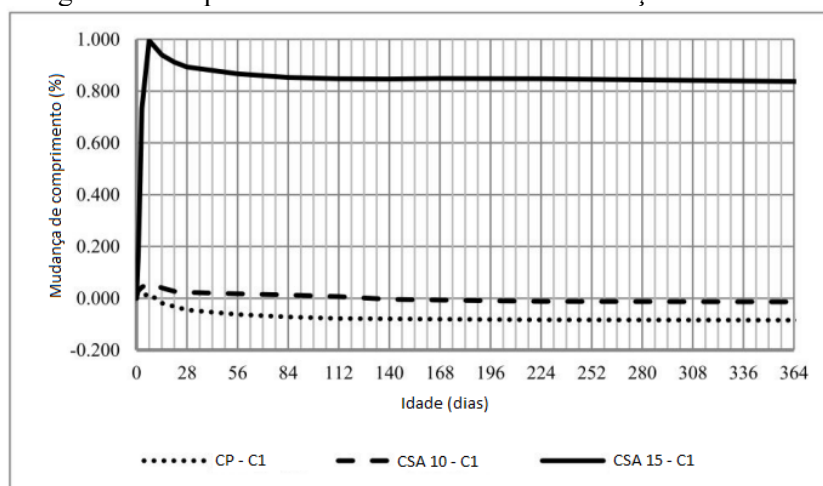
A retração por secagem da argamassa de Escória álcali-ativada foi mais intensa nos primeiros 28 dias. Zhang et al. (2023) propuseram utilizar a adição de aditivos redutores de retração (SRA) para conter este fenômeno. De acordo com os autores, apesar de o SRA ser mais eficaz no início, sua influência se estabiliza com o tempo. Aos 28 dias, a redução na retração por secagem com SRA foi considerável: com uma relação água-

aglomerante de 0,35, a retração diminuiu entre 40,0% e 66,7% (para 1% a 3% de SRA); já com relação água-aglomerante de 0,4, a redução ficou entre 30,6% e 66,0% (para as mesmas dosagens de SRA). O principal mecanismo de ação do SRA é a redução da tensão superficial da solução dos poros e a alteração da porosidade, o que diminui a retração. Embora o aumento do teor de SRA reduza a retração e aumente a perda de massa, a perda de massa não é o fator dominante na mudança da taxa de retração por secagem, sugerindo que a estrutura dos poros desempenha um papel crucial.

Carballosa, Calvo e Revuelta (2020) investigaram como a substituição de cimento Portland por cimento de sulfoAluminato de Cálcio (CSA) afeta a expansão do concreto autoadensável, testando proporções de 10%, 15% e 50% de CSA. Eles compararam dois métodos de cura: um em que as amostras eram expostas ao ambiente por sete dias (C1) e outro em que eram seladas com filme de PVA (C2) pelo mesmo período.

Os resultados mostraram que uma alta dosagem de CSA (50%) causou uma expansão tão severa que resultou em microfissuras e destruição das amostras, impedindo análises adicionais. No entanto, as dosagens de 10% e 15% de CSA provocaram uma expansão significativa. Quando as amostras foram expostas ao ambiente saturado, a expansão foi mais evidente nos primeiros sete dias (Figura 11), pois o fornecimento contínuo de água favorecia a hidratação dos compostos expansivos, como Portlandita e Etringita. Notavelmente, a intensidade do pico principal de etringita não mudou muito entre as dosagens de 10% e 15% de CSA, e a etringita amorfa foi fortemente ligada à expansão.

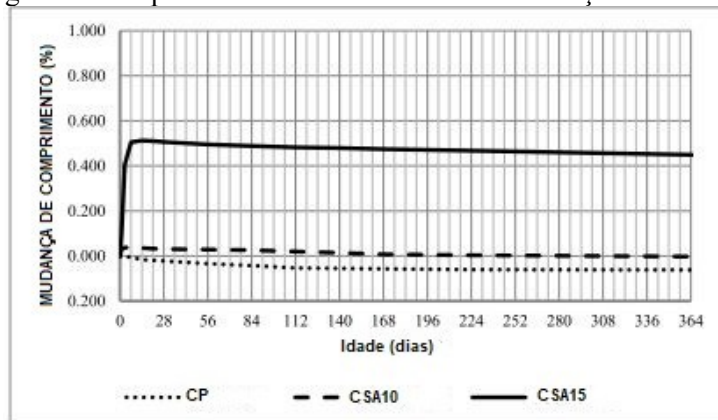
Figura 11 - Expansão do sistema CP-CSA na condição de cura C1



Fonte: Carballosa, Calvo, Revuelta (2020)

Já nas amostras seladas, a expansão também ocorreu principalmente nos primeiros sete dias, com um leve aumento para a dosagem de 15% de CSA entre o sétimo e o décimo quarto dia (Figura 12). Nesse caso, a hidratação dos compostos expansivos dependeu apenas da água já presente no concreto, já que o selamento impedia a troca de água com o ambiente. Desta forma, constata-se que o ambiente de cura que proporcionava um fornecimento contínuo de água teve um impacto maior na expansão das amostras de concreto autoadensável com CSA, especialmente naquelas com 15% do aditivo. Isso demonstra a importância da disponibilidade de água para a hidratação e a formação dos compostos que causam a expansão.

Figura 12 - Expansão do sistema CP-CSA na condição de cura C2



Fonte: Adaptado de Carballosa, Calvo, Revuelta (2020)

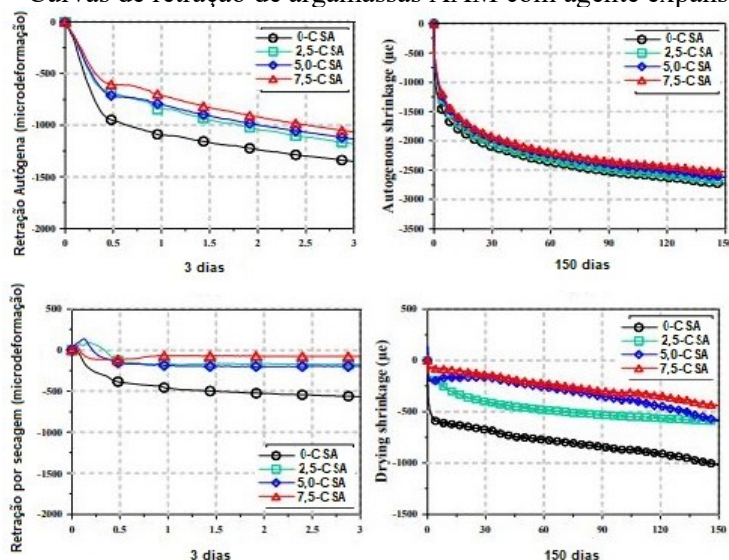
Mehdipour e Khayat (2018) estudaram o impacto da cura úmida na expansão de argamassas de cimento Portland (CP) substituído por 15% do cimento expansivo - CSA. Eles observaram que, sem cura úmida (apenas secagem contínua ao ar), o sistema CP-CSA não expandiu e exibiu retração similar à do CP puro. No entanto, com 6 dias de cura úmida, a argamassa CP-CSA mostrou um pico de expansão maior nos primeiros 6 dias, seguido de retração que, aos 150 dias, foi 75% menor do que a retração observada sem cura úmida. Essa diferença no comportamento é atribuída ao alto consumo de água do cimento expansivo para a formação de etringita, que foi 74% maior nas amostras com cura úmida. Carballosa, Calvo e Revuelta (2020) complementam que a cura úmida influencia a morfologia da etringita, resultando em uma estrutura mais compacta quando há um fornecimento externo contínuo de água.

Liang et al. (2022) utilizaram pó de resíduo da construção civil para mitigar a retração em materiais AA de Cinzas volantes e escória. Segundo os autores, a

Porosimetria de Intrusão de Mercúrio (PIM) demonstrou que a porosidade total diminuiu para 8,04% e que a proporção de poros capilares grandes com tamanho superior a 200 nm diminuiu aparentemente. Esta ocorrência proporcionou o aprimoramento da resistência à compressão e, com a adição de 9% do resíduo, as retrações autógena e de secagem da amostra em 56 dias foram 39,50% e 27,87% menores que as das amostras de referência.

Choi et al. (2019) utilizaram o CSA como aditivo expansivo em 2,5%, 5% e 7,5% para compensar a retração da argamassa de escória-cinza volante álcali-ativada (AAM). Como mostra a Figura 13, a adição do CSA teve um excelente efeito de compensação na retração autógena e por secagem da argamassa AAM. No entanto, o maior impacto foi visto na retração por secagem, que alcançou uma diminuição de 70% aos 150 dias. Os autores atribuíram esse resultado ao aumento da formação de etringita.

Figura 13 - Curvas de retração de argamassas AAM com agente expansivo (CSA)



Fonte: Choi et al. (2019)

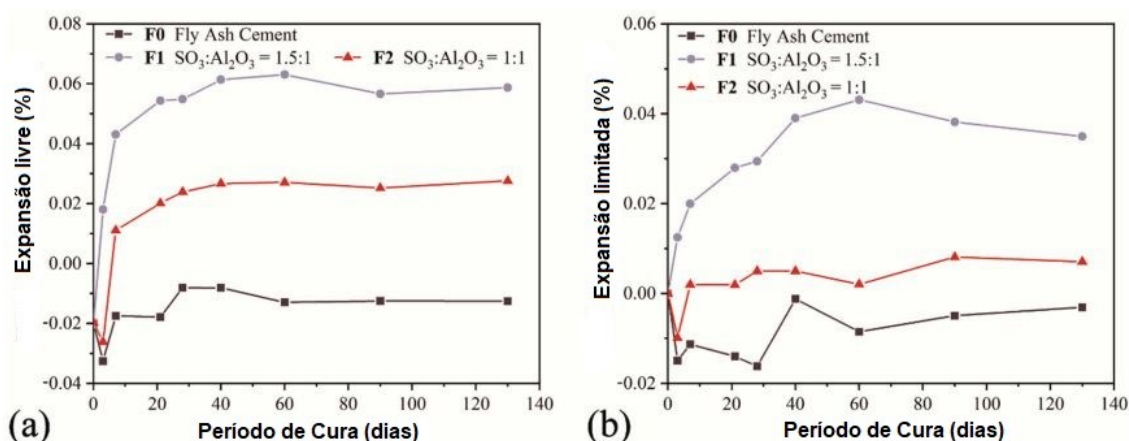
Gao et al. (2021) substituíram até 7% do resíduo de carvão pelo CSA. Observou-se que, quando 3% de CSA é utilizado, a retração é reduzida em cerca de 10% aos 28 dias. O aumento do teor de CSA para 5% resulta em uma redução mais evidente da retração, de 27,3%. No entanto, uma dosagem mais alta de 7% de CSA não resulta em um aumento da redução da retração, apresentando uma taxa de redução de cerca de 20%. Os autores também perceberam que o uso do CSA aumenta a área superficial específica da matriz endurecida, indicando uma notável influência do CSA na estrutura dos poros. Os autores ainda destacam que, quanto maior o tamanho médio dos poros, mais evidente

é o efeito de inibição na contração por secagem. Isso ocorre porque a distribuição do tamanho dos poros é um fator importante que controla a pressão capilar.

Nocun-Wczelik, Konik e Stok (2011) desenvolveram um aditivo expansivo a partir de uma mistura de cimento de Aluminato de Cálcio e sulfato de cálcio (CAC-C\$) para reduzir a retração do cimento Portland (CP). Eles substituíram o CP por essa mistura em proporções de 8%, 12% e 16%. Em ambientes de hidratação do cimento, esse aditivo se transforma em etringita, uma fase hidratada de sulfoAluminato de Cálcio, que gera expansão antes do endurecimento inicial. Testes de expansão limitada, utilizando um molde horizontal com sensor externo, mostraram que, em até 72 horas, a expansão variou entre 0,3% e 1,7% nos sistemas com o aditivo. Os autores constataram que a quantidade de etringita formada em cimentos expansivos hidratados é similar após 2 e 7 dias de hidratação. As análises confirmaram que misturas de cimento expansivo/compensador de retração podem ser produzidas com sucesso utilizando uma substituição de 8% a 16% em massa de cimento Portland.

O efeito do gesso FGD e Aluminato de Cálcio na expansão livre e limitada de concretos de cinza volante foi analisado por Zhang, Zhang e Zhang (2022). Os autores utilizaram duas proporções de $\text{SO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,5:1 e 1:1), variando a proporção de FGD/CAC. Os autores denominaram F1 para a proporção 1,5:1 e F2 para a proporção 1:1. Segundo os autores, F1 e F2 expandiram-se em 40 dias, principalmente nos primeiros 14 dias. O uso de uma alta proporção de sulfato em relação à alumina tende a promover a expansão. Quanto maior o teor de SO_3 , mais etringita pode ser formada e maior expansão pode ser esperada (Figura 14a). Em relação à expansão limitada (Figura 14b), apenas uma expansão notável foi observada quando a razão sulfato/aluminato era de 1,5, e nenhuma expansão significativa foi observada em F2 (ZHANG, ZHANG & ZHANG, 2021).

Figura 14 - Expansão livre (a) e expansão limitada (b)



Fonte: Adaptado de Zhang, Zhang, Zhang (2021)

Para verificar se a etringita formada a partir da reação entre o gesso FGD calcinado e o Aluminato de Cálcio poderia causar expansão, Zhang, Zhang e Zhang (2021) imergiram corpos de prova de argamassa em água por um ano. Após esse período, os autores concluíram que a adição de gesso FGD calcinado e Aluminato de Cálcio não exerceu efeitos adversos sobre a estabilidade do sistema cimentício de cinza volante. Além disso, devido ao consumo de íons aluminato, a taxa de geração de etringita diminuiu e o teor de etringita no sistema tendeu a se estabilizar em idades avançadas, não oferecendo risco de ocorrência de Degradação por Etringita Tardia (DEF).

Os estudos mencionados, embora empreguem materiais e parâmetros diversos, atribuem predominantemente a mitigação da retração a dois fatores-chave: a alteração da estrutura dos poros e a formação de produtos de hidratação expansivos, especificamente a etringita, C-S-H, AH₃. Ambos os fenômenos ocorrem devido à ação de agentes mitigadores. Este tópico, portanto, explica como esses agentes atuam na matriz cimentícia para reduzir a retração. Além disso, as informações sobre tipos de cura, dosagens e tempos de observação oferecem ideias valiosas para o plano experimental desta tese, visando otimizar o desempenho do agente expansivo a ser desenvolvido.

2.2.3. Influência das fontes de Sulfato de Cálcio (CS)

Com base na revisão bibliográfica apresentada, é possível compreender que a utilização de sulfato de cálcio é um dos principais fatores que contribuem para a hidratação e expansão dos cimentos expansivos, através da formação de etringita.

Segundo Winnefeld et al. (2017), o sulfato de cálcio se apresenta em três composições químicas: sulfato de cálcio di-hidratado (gipsita - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sulfato de cálcio anidro (anidrita - CaSO_4) e sulfato de cálcio hemi-hidratado (bassanita ou gesso - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$).

A taxa de dissolução do sulfato de cálcio é um fator importante na formação de etringita. De acordo com Garcia-Maté et al. (2015), a solubilidade das fontes de sulfato de cálcio gesso, Bassanita e anidrita é de 0,24 g/100 mL, 0,88 g/100 mL e 0,21 g/100 mL, respectivamente. O sistema cimentício contendo Hemi-hidrato pode gerar mais etringita na hidratação precoce devido à maior taxa de dissolução do Hemi-hidrato e, portanto, aumentará a perda de fluidez e o calor de hidratação (MARDANI-AGHABAGLOU et al. 2016).

Comparada ao Hemi-hidrato, a anidrita tem uma taxa de dissolução mais lenta e reduz a formação de etringita. Isso, por sua vez, pode aumentar o desenvolvimento de resistência da argamassa sob baixa temperatura (0–10 °C) (ZHANG et al. 2018b). O aumento da quantidade de Hemi-hidrato promove a expansão pelo crescimento de cristais ao redor dos grãos de cimento. Em pastas com anidrita, não ocorre expansão, pois o crescimento do cristal se dá na solução, mas as propriedades mecânicas são prejudicadas, uma vez que a anidrita se dissolve muito lentamente (GALLARDO-HEREDIA et al. 2017). O gesso também melhora a dissolução da ye'elimita, induzindo a precipitação de mais produtos de hidratação e acelera a hidratação de forma mais eficiente que a anidrita. Sulfatos de cálcio mais reativos, como gesso ou hemi-hidrato, aumentam a dissolução inicial da Y'elimita de forma mais eficaz do que a anidrita (GARCÍA-MATÉ et al. 2015).

Em um contexto de fontes alternativas, o gesso da Dessulfurização de gases (FGD) surge como uma alternativa promissora para substituir o sulfato de cálcio natural em sistemas de cimentos expansivos.

2.2.3.1. Gesso FGD

Nos últimos anos, o desenvolvimento sustentável tem se tornado uma preocupação global, e diversas indústrias têm se esforçado para integrar essas questões em suas políticas. A indústria de energia a carvão, caldeiras industriais e plantas de sinterização não são exceção, pois consomem grandes quantidades de combustíveis fósseis anualmente, resultando na emissão de óxidos de enxofre (LI et al. 2019). O óxido

de enxofre representa uma ameaça considerável aos ecossistemas, materiais de construção, agricultura e saúde humana. Uma das formas de reduzir a emissão de dióxido de enxofre (SO_2) é por meio do aprimoramento do processo de dessulfurização de gases de combustão.

De acordo com Lei et al. (2017), o processo úmido de dessulfurização com calcário é a técnica mais utilizada devido ao seu ótimo desempenho. A reação entre o calcário, o dióxido de enxofre e o oxigênio resulta em um resíduo de gesso de dessulfurização, com composição química semelhante ao gesso natural, denominado gesso FGD.

Os principais componentes do gesso FGD são os mesmos do gesso natural, sendo seu componente principal os cristais de gesso Di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

As principais composições químicas do gesso natural e do gesso FGD são apresentadas na Tabela 3 e foram obtidas por meio de análises de Fluorescência de Raios-X (FRX).

Tabela 3 - Principais composições químicas de gesso FGD e gesso natural em massa (%)

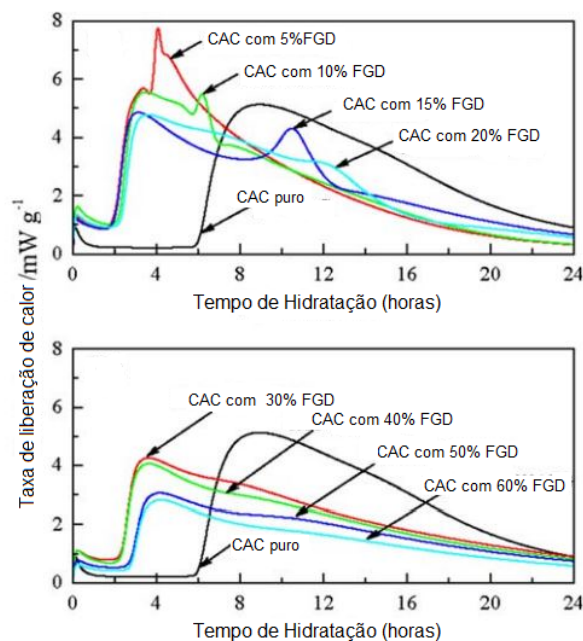
Amostras	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Outras composições
Gesso FGD	35,94	1,05	0,34	41,54	0,11	0,17	0,82	0,09	18,17	1,77
Gesso Natural	34,83	3,12	0,69	38,97	0,18	1,73	0,49	0,05	16,94	3

Fonte: Adaptado de Lei et al. (2017)

Na pesquisa desenvolvida por Guan, Lou e Ye (2009), a calorimetria de condução foi aplicada para investigar a hidratação precoce de pastas de CAC e gesso FGD. O FGD foi utilizado na forma de sulfato de cálcio Di-hidratado, e os resultados da DRX indicaram que a Gehlenita (C_2AS), e não o aluminato monocálcico (CA), era o principal mineral do CAC. Nesta pesquisa, os autores substituíram o CAC por FGD em teores de 5% a 60%, e uma relação água/cimento (a/c) de 0,35 foi adotada nas pastas preparadas.

Os autores demonstraram que diferentes perfis de taxa de liberação de calor foram observados em função da relação CAC-FGD (Figura 15). Dois picos exotérmicos distintos, associados à hidratação do CAC e à formação de etringita, respectivamente, foram observados quando o teor de gesso FGD foi inferior a 20%. O mecanismo de barreira de hidrato foi proposto para explicar a diferença nos períodos de indução das pastas com e sem gesso FGD.

Figura 15 – Calorimetria isotérmica do CAC e CAC-FGD



Fonte: Adaptado de Guan, Lou e Ye (2009)

A partir dos resultados, os autores concluíram que a mistura de gesso FGD acelera a hidratação do CAC, promovendo a rápida formação de etringita e gerando maior calor de hidratação por grama de CAC puro, devido ao alto efeito exotérmico da formação de etringita. O processo de hidratação é controlado pela reação de formação de etringita em pastas com FGD superior a 20%. A dissolução e difusão do gesso desempenham um papel importante no controle da reação durante a hidratação das pastas com gesso FGD, especialmente com 20-30% de gesso FGD.

Lou, Guan e Wu (2010), ao analisarem o sistema ternário CA-CP-FGD, descobriram que o gesso FGD desempenha um papel fundamental nesse sistema, onde a reação de formação de etringita domina o processo de hidratação, e não o CP. A análise ocorreu em dois grupos: o "Grupo A", com razão FGD/CAC definida em 0,25 e teor de CP variando de 0 a 40%, e o "Grupo B", com razão CP/CAC de 0,25 e teor de gesso FGD de 0 a 40%. É importante citar que o gesso FGD utilizado estava na forma de sulfato de cálcio Di-hidratado, e o CP utilizado não era comercial, mas sim uma mistura com 25% de clínquer de CP e 75% de calcário. Foi demonstrado que a reação de formação de etringita dominou todo o processo de hidratação em todas as pastas do Grupo A, e o mesmo mecanismo de hidratação impediu a troca regular de calor. No Grupo B, a reação de formação de etringita e a hidratação do CAC controlam o processo de hidratação sucessivamente nas pastas com 5-15% de gesso FGD. O mecanismo de hidratação

modificado fez com que a taxa de calor fosse diferente, com a ocorrência de um terceiro pico exotérmico quando o gesso FGD é esgotado, indicando que o teor de gesso FGD tem uma influência significativa no comportamento de hidratação do CAC (LOU, GUAN, WU, 2010).

2.2.4. Síntese Sistema expansivo

O cimento de Sulfoaluminato de Cálcio (CSA) é eficaz como agente expansivo e compensador de retração, com vantagens como pega rápida e alta resistência inicial, embora seu custo seja elevado devido ao uso de bauxita. Estudos comprovam sua eficácia em mitigar a retração e melhorar as propriedades de durabilidade do cimento Portland (CP) (CHAUNSALI E MONDAL (2015); CARBALLOSA, CALVO, REVUELTA (2020), (AL-MUSAWI et al. (2020))).

O CSA também se mostrou eficaz na redução da retração em estudos específicos em sistemas álcali-ativados de escória e cinza volante, com adições de até 12% resultando em reduções de cerca de 50% na retração inicial e avançada (CHOI et al. (2019); JIA et al. (2018)). Além disso, o CSA influencia a estrutura dos poros, aumentando a área superficial e inibindo a retração por secagem.

O uso do cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) como aditivo em materiais álcali-ativados (MAA) tem sido estudado como alternativa ao cimento Portland (CP), devido à sua alta concentração de Cálcio e Alumina. Quando o cálcio é liberado pelo CAC reage com a Si e Al disponíveis na solução e promove a formação do gel C-A-S-H, essencial para o desenvolvimento de resistência em AAA, reduzindo a necessidade de cura térmica (Cao et al. 2018). Já a Alumina facilita a formação da rede polimerizada de aluminossilicato e a incorporação de alumínio nas estruturas dos géis (N-A-S-H e C-A-S-H), que também garante melhor resistência mecânica e a aceleração das reações de ativação em sistemas à base de precursores de baixa reatividade (VAF AEI e ALLAHVERDI, 2016).

A incorporação de CAC em geopolímeros curados em ambiente fornece alumínio reativo e cálcio adicional, promovendo a formação de géis ricos em alumínio e hidratos de silicato de cálcio substituídos por alumínio (C-(A)-S-H), melhorando as propriedades dos AAA (Wang, Hu e He, 2019). Portanto, o CAC tem sido utilizado como mistura para o desenvolvimento de geopolímeros curados em ambiente, justificando seu uso em sistemas AA em vez do CP.

Por outro lado, cimento de Aluminato de Cálcio (CAC), quando combinado com sulfato de cálcio, apresenta características expansivas semelhantes ao CSA, inibindo a conversão de fases metaestáveis e formando etringita, o que melhora as propriedades mecânicas, microestruturais e reduz a retração (ZHANG et al. (2018b), MANFROI (2014), BIZZOZERO, GOSSELIN, SCRIVENER (2014); TORRÉNS-MARTÍN E

FERNANDEZ-CARRASCO (2013)). A literatura indica que a utilização de sulfato de cálcio na composição binária CAC-C\$ deve ser de 30 a 45% para evitar expansão excessiva (BIZZOZERO et al. 2014; MANFROI (2014)). Essa composição também permite a valorização de resíduos de sulfatos, como o FGD (MANFROI, 2014).

A dosagem de agente expansivo varia de 1 a 30%, sendo adicionado ou substituindo o material aglomerante. Em sistemas de ativação alcalina, a adição de 2,5 a 12% de CSA reduz a retração autógena em até 35% e a retração por secagem em até 72%.

A revisão bibliográfica destaca o potencial do sistema CAC-FGD como agente compensador de retração, embora sua utilização em sistemas de ativação alcalina seja pouco explorada. A retração é um fator limitante na produção de aglomerantes álcali-ativados, o que justifica a análise do potencial mitigador do sistema CAC-FGD.

2.3. MODELOS DE PREVISÃO DO COMPORTAMENTO DE RETRAÇÃO EM AA

Vários parâmetros podem influenciar a retração em materiais cimentícios, como as propriedades das matérias-primas, a composição das misturas e as condições de cura, entre outros, o que dificulta a previsão precisa da retração. Alguns modelos foram propostos para prever a retração em materiais à base de cimento Portland, e esses modelos foram estabelecidos com base em diferentes parâmetros, como resistência à compressão, umidade relativa, temperatura, densidade e relação líquido-sólido.

Todavia, existe uma lacuna de pesquisa no desenvolvimento de modelos empíricos abrangentes para prever a retração por secagem de ligantes ativados por álcali. De acordo com Mastali et al. (2018), uma vez que os modelos empíricos desenvolvidos para sistemas baseados em CP não podem ser facilmente aplicados a ligantes ativados por álcalis devido aos diferentes processos químicos envolvidos, algumas suposições adicionais podem ser necessárias para usar os modelos.

Ma e Dehn (2017) utilizaram o modelo FIB MC 2010, que prevê o comportamento da retração em AAA de escória de alto forno, e demonstraram que o modelo foi impreciso e subestimou a retração. As mesmas conclusões foram obtidas por Li et al. (2020b) ao utilizarem o modelo para previsão da retração autógena em AAA de escória e cinza volante. Jia et al. (2018) utilizaram uma regressão linear para correlacionar a retração por secagem e a umidade relativa interna em AA de escória. As equações foram desenvolvidas com base no ajuste aos dados experimentais disponíveis, mas nenhuma previsão foi implementada.

Vários autores revisaram a precisão de modelos existentes para CP, como ACI 209 (ACI, 2008), o B3 (BAŽANT; BAWEJA, 1995), o CEB-FIB (FIB, 2013), o GL-2000 (GARDNER; LOCKMAN, 2001) e a NBR 6118 (ABNT, 2023). Kataoka, Machado e Bittencourt (2011) avaliaram a viabilidade do uso de modelos para prever a retração por secagem de concreto à base de escória com resultados experimentais. Os resultados indicaram que o uso de ACI-209 e GL-2000 resultou em boa concordância com os resultados experimentais, enquanto outros modelos não conseguiram prever a retração com precisão. Goel, Kumar e Paul (2007) mostraram que o encolhimento previsto pelo modelo GL-2000 (GARDNER; LOCKMAN, 2001), teve boa concordância com resultados experimentais para várias classes de concreto.

O modelo ACI 209 (ACI, 2008) é aplicável a concretos normais e leves produzidos com métodos de cura úmida ou a vapor e cimentos dos tipos I e III, conforme recomendado pela ASTM C150 (ASTM, 2021). Os parâmetros considerados para prever a retração são: a idade do concreto no início da secagem, o tipo de cura, a umidade relativa, a relação volume-superfície, o abatimento, o agregado miúdo, o teor e o tipo de cimento e o teor de ar incorporado. Neste modelo, a tensão de retração final (ϵ_f) é calculada com base em um fator de 780×10^{-6} (Eq. 19). O modelo sugere multiplicar a ϵ_f por sete fatores (Eq. 15-24), dependendo das condições particulares.

$$\epsilon = 780\gamma_{fc} \times 10^{-6} \quad (15)$$

Onde γ_{fc} é obtido da seguinte forma:

$$\gamma_{fc} = \gamma_{fc,tc} \times \gamma_{fc,UR} \times \gamma_{fc,vs} \times \gamma_{fc,ic} \times \gamma_{fc,\phi} \times \gamma_{fc,ar} \times \gamma_{fc,tc} \quad (16)$$

γ_{fc} representa o fator de correção cumulativo.

$\gamma_{fc,tc}$ é o fator de correção para o tempo de pega (dias) e pode ser calculado por análise de regressão linear como mostra a Equação 17.

$$\gamma_{fc,tc} = 1,202 - 0,2337 \log(tc) \quad (17)$$

O coeficiente de umidade relativa ($\gamma_{fc,UR}$) pode ser obtido mediante a aplicação da equação (18).

$$\gamma_{fc,UR} = \begin{cases} 1,4 - 1,02h & 0,4 \leq h \leq 0,8 \\ 3 - 3h & 0,8 \leq h \leq 1 \end{cases} \quad (18)$$

Onde a umidade relativa h está em decimais. Para umidade relativa do ambiente inferior a 40%, valores superiores a 1,0 devem ser usados.

$\gamma_{fc,vs}$ é o coeficiente que permite calcular a relação entre volume (V em mm^3 e área superfície da amostra (S em mm^2) e pode ser obtido através da Equação 19.

$$\gamma_{fc,vs} = 1,2e^{\left\{-0,00472\left(\frac{V}{S}\right)\right\}} \quad (19)$$

As Equações 20, 21, 22 e 23 correspondem ao fator de correção para o índice de consistência ($\gamma_{fc,ic}$) em mm, agregado miúdo ($\gamma_{fc,\phi}$) em porcentagem (%), teor de cimento/aglomerante ($\gamma_{fc,tc}$) em kg/m^3 , teor de ar ($\gamma_{fc,ar}$) em porcentagem (%), respectivamente.

$$\gamma_{fc,ic} = 0,89 + 0,00161s \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{fc,\varphi} &= 0.30 + 0.014\varphi \quad \text{Para } \varphi \leq 50\% \\ \gamma_{fc,\varphi} &= 0.90 + 0.002\varphi \quad \text{Para } \varphi > 50\% \end{aligned} \quad (21)$$

$$\gamma_{fc,tc} = 0,75 + 0,00061c \quad (22)$$

$$\gamma_{fc,\alpha} = 0,95 + 0,008\alpha \geq 1 \quad (23)$$

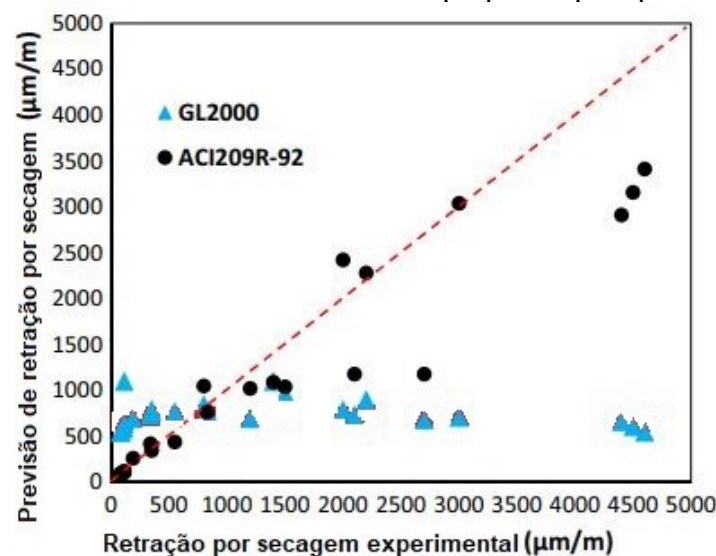
O índice de consistência (s) é obtido em mm. O φ é a razão de agregado miúdo para agregado total em peso expresso em porcentagem. O teor de cimento/aglomerante (c) é expresso em kg/m³.

O **modelo GL2000** (Gardner and Lockman, 2001) é um modelo de previsão da retração aplicado em concreto simples com resistência inferior a 70 MPa e com relação água-cimento de 0,4–0,6 e só requer a resistência à compressão como dados de entrada para prever a retração como mostra a Equação 24.

$$\varepsilon = 900x \left[\frac{30}{f_{28}} \right]^{0,5} x 10^{-6} \quad (24)$$

Mastali et al (2018) analisaram os dois modelos descritos (ACI 209 (ACI, 2008) e o GL2000 (Gardner; Lockman, 2001)) em AAA e verificaram que o modelo ACI 2009 (ACI, 2008) foi o que mais se aproximou dos resultados experimentais da retração por secagem final (Figura 16).

Figura 16 - Eficiência dos modelos analíticos propostos para prever a retração



Fonte: Adaptado de Mastali et al. (2018)

Os resultados analíticos mostraram que o ACI 209 (ACI, 2008) foi o modelo empírico que melhor se aproximou da retração final por secagem experimental. Essa previsão, utilizando o ACI 209 (ACI, 2008), teve maior precisão para retração de secagem inferior a 3000 $\mu\text{m/m}$. No entanto, mais investigações são necessárias para desenvolver modelos empíricos que considerem os parâmetros químicos e físicos presentes em ligantes ativados por álcalis, em comparação com as composições de CP (MASTALI et al. 2018).

O modelo ACI 209 (ACI, 2008) incorpora mais parâmetros para prever o encolhimento em comparação com o GL2000 (Gardner; Lockman, 2001). Isso reforça a necessidade de considerar um maior número de variáveis no desenvolvimento de modelos empíricos para prever a retração por secagem de ligantes ativados por álcali, especialmente para grandes retrações de secagem, em comparação com compósitos de CP.

Referências

- ABDULMATIN, A.; TANGCHIRAPAT, W.; JATURAPITAKKUL, C. An investigation of bottom ash as a pozzolanic material. *Construction and Building Materials*, v. 186, p. 155–162, 20 out. 2018.
- ACI 209 AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI). ACI 209R-92: Prediction of Creep, Shrinkage, and Temperature Effects in Concrete Structures. Farmington Hills, MI: ACI Committee 209, 1992 (Reapproved 2008).
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. ACI 223 R- 10. Guide for the use of shrinkage-compensating concrete. American Concrete Institute, p. 16, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C150: Standard Specification for Portland Cement. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2021.
- B3 (Modelo de Bažant) BAŽANT, Z. P.; BAWEJA, S. Creep and shrinkage prediction model for analysis and design of concrete structures: Model B3. *Materials and Structures*, v. 28, n. 6, p. 357-365, 1995.
- BERNAL, S.A., PROVIS, J.L., MYERS, R.J., SAN NICOLAS, R., VAN DEVENTER, J.S.J. Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate activated slag binders, *Mater. Struct. Constr.* 48 (2014) 517–529.
- BIZZOZERO, J.; GOSSELIN, C.; SCRIVENER, K. L. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate. *Cement and Concrete Research*, v. 56, p. 190–202, 2014.

BRÁS, A.; FAUSTINO, P. Repair mortars and new concretes with coal bottom and biomass ashes using rheological optimisation. *International Journal of Environmental Research*, v. 10, n. 2, p. 203–216, 2016.

CAO, Y-F., TAO, Z., PAN, Z., WUHRER, R. Effect of calcium aluminate cement on geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Construction and Building Materials*. Vol. 191, pages: 242-252, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.204>

CARBALLOSA, P., CALVO, J.L.G., REVUELTA, D. Influence of expansive calcium sulfoaluminate agent dosage on properties and microstructure of expansive self compacting concretes. *Cement and Concrete Research*, v. 107, 2020.

CARTWRIGHT, C.; RAJABIPOUR, F. RADLINSKA, A. Measuring the Chemical Shrinkage of Alkali-Activated Slag Cements Using the Buoyancy Method, In: Ninth International Conference on Creep, Shrinkage, and Durability Mechanics (CONCREEP-9). 2013. <https://doi.org/10.1061/9780784413111.036>

CEB-FIB (Model Code) COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON (CEB). CEB-FIB Model Code 1990: Design Code. London: Thomas Telford, 1993. (Nota: Se estiver a referir-se à versão mais recente, utilize: FIB - FÉDÉRATION INTERNATIONALE DU BÉTON. fib Model Code for Concrete Structures 2010. Lausanne: fib, 2013).

CHAUNSALI, P., MONDAL, P. Influence of Calcium Sulfoaluminate (CSA) Cement Content on Expansion and Hydration Behavior of Various Ordinary Portland Cement CSA Blends. *Journal of the American Ceramic Society*, V. 98, P. 2617-2624, 2015.

CHI, M., Effects of modulus ratio and dosage of alkali – Activated solution on the properties and micro-structural characteristics of alkali – Activated fly ash mortars, *Construction and Building Materials*. Vol. 99, p. 128–136, 2015.

CHOI, S., RYU, G.S., KOH, K.T., NA, G.H., KIM, H.Y., Experimental Study on the Shrinkage Behavior and Mechanical Properties of AAM Mortar Mixed with CSA Expansive Additive. *Materials*. 2019. <http://dx.doi.org/10.3390/ma12203312>

COHEN, M. D. Theories of expansion in sulfoaluminate - type expansive cements: schools of thought. *Cement and Concrete Research*, v. 13, n. 3, p. 809–818, 1983.

COLLINS, F.; SANJAYAN, J. G. Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 9, p. 1401–1406, 1 set. 2000

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

FANG, G., BAHRAMI, H., ZHANG, M., mechanisms of autogenous shrinkage of alkali-activated fly ash-slag pastes cured at ambient temperature within 24 h. *Construction and Building Materials*, v. 171, p. 377-387, 2018.

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

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; VÁZQUEZ, T.; PALOMO, A. Effect of sodium silicate on calcium aluminate cement hydration in highly alkaline media: A microstructural

characterization, *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 94, pp. 1297–1303. 2011.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04242.x>.

GALLARDO-HEREDIA, M., ALMANZA-ROBLES, J.M., MAGALLANES RIVERA, R.X., CORTES-HERNÁNDEZ, D.A., ESCOBEDO-BOCARD, J.C., AVILLA-LÓPEZ, U. Calcium sulfoaluminate cement pastes from industrial wastes: effect of hemihydrate content. *Materials and Structures*. v. 50, n. 1, 2017.

GAO, X., LIU, C., SHUI, Z., YU, R. Effects of Expansive Additives on the Shrinkage Behavior of Coal Gangue Based Alkali Activated Materials. *Crystals*, 2021.
<https://doi.org/10.3390/cryst11070816>

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*, v. 52, p. 112–122, 2013.

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*, v. 45, n. 1, p. 63–72, 2008.

GARCIA-LODEIRO, I.; CARCELEN-TABOADA, V.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Manufacture of hybrid cements with fly ash and bottom ash from a municipal solid waste incinerator, *Construction Building Materials*. Vol. 105, p. 218–226, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.079>.

GARCÍA-MATÉ, M., DE LA TORRE, A.G., LEÓN-REINA, L., LOSILLA, E.R., ARANDA, M.A.G., SANTA CRUZ, I. Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement. *Cement and Concrete Composites*, v. 55, p. 53–61, 2015.

GL-2000 GARDNER, N. J.; LOCKMAN, M. J. Design provisions for drying shrinkage and creep of normal-strength concrete. *ACI Materials Journal*, v. 98, n. 2, p. 159–167, 2001.

GOEL, R.; KUMAR, R.; PAUL, D.K. Comparative Study of Various Creep and Shrinkage Prediction Models for Concrete. *Journal of materials in civil engineering*. Vol. 19, N° 3, 2007. 10.1061/ASCE0899-1561200719:3249

GUAN, B.; LOU, W.; YE, Q. Calorimetric study of calcium aluminate cement blended with flue gas desulfurization gypsum. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol.98, p.737–742, 2009. DOI 10.1007/s10973-009-0107-3

HANJITSUWAN, S., HUNPRATUB, S., THONGBAI, P., MAENSIRI, S., SATA, V., CHINDAPRASIRT, P. Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 45, Pages 9–14, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.012>.

HAQ, E.U., PADMANABHAN, S.K., LICCIULLI, A. Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers—A comparative study. *Ceramics International*. Vol. 40, p. 2965–2971. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.012>

HASNAOUI, A.; GHORBEL, E.; WARDEH, G. Effect of Curing Conditions on the Performance of Geopolymer Concrete Based on Granulated Blast Furnace Slag and Metakaolin. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 33, n. 3, p. 04020501, 2021.

- HE, P., ZHANG, B., LU, J-X, POON, C.S. A ternary optimization of alkali-activated cement mortars incorporating glass powder, slag and calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*. Vol. 240, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117983>
- HIRAO, H.; YAMADA, K.; TAKAHASHI, H.; ZIBARA, H. Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates, *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2005. <https://doi.org/10.3151/jact.3.77>.
- HOANG, M.D., DO, Q.M., LE, V.Q. Effect of curing regime on properties of red mud based alkali activated materials. *Construction and Building Materials*. Vol. 259, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119779>
- HOJATI, M.; RADLIŃSKA, A. Shrinkage and strength development of alkali-activated fly ash-slag binary cements. *Constructions and Building Materials*, v. 150, p. 808–816. 2017.
- HU, X. SHI, C., ZHANG, Z., HU, Z. Autogenous and drying shrinkage of alkali activated slag mortars. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 102, n. 8, p. 4963–4975, 2019.
- HWANG, C.; HUYNH, T. Effect of alkali-activator and rice husk ash content on strength development of fly ash and residual rice husk ash-based geopolymers, *Construction and Building Materials*. Vol. 101, Pages 1-9, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.025>
- IVANOVIC, M.; KLJAJEVIC, L.; Gulicovski, J.; PETKOVIC, M.; Jankovic-Castvan, C.; Bučevac, D.; Nenadović, S. The Effect of the Concentration of Alkaline Activator and Aging Time on the Structure of Metakaolin Based Geopolymer Science of Sintering, 52, 219-229, 2020. <https://doi.org/10.2298/SOS2002219I>
- JIA, Z., YANG, Y., YANG, L., ZHANG, Y., SUN, Z. Hydration products, internal relative humidity and drying shrinkage of alkali activated slag mortar with expansion agents. *Construction and Building Materials*. Vol. 158. Pag. 198-207. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.162>
- JUENGER, M. C. G., WINNEFELD, F., PROVIS, J., IDEKER, J. Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 12, p. 1232–1243, 2011.
- KANG, S. P.; KWON, S. J. Effects of red mud and Alkali-Activated Slag Cement on efflorescence in cement mortar. *Construction and Building Materials*, v. 133, p. 459–467, 2017.
- KANG, S.; KANG, H.; LEE, B. Effects of adding neutralized red mud on the hydration properties of cement paste. *Materials*, v. 13, n. 18, p. 1–12, 2020.
- KATAOKA, L.T.; MACHADO, M.A.S.; BITTENCOURT, T.N. Short-term experimental data of drying shrinkage of ground granulated blast-furnace slag cement concrete, *Materials and structures*. Vol. 44, p. 671-679, 2011.
- LEI, D.; GUO, L.; SUN, W.; LIU, J.; MIAO, C. Study on properties of untreated FGD gypsum-based high-strength building materials. *Construction and Building Materials*. Vol. 153, p. 765-773, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.166>
- LI, Z., ZHANG, S., LIANG, X., YE, G. Cracking potential of alkali-activated slag and fly ash concrete subjected to restrained autogenous shrinkage. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 114, 2020b. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103767>

MA, J., DEHN, F. Shrinkage and creep behavior of an alkali-activated slag concrete. *Strutural Concrete*. V. 18. P. 801-810. 2017. DOI: 10.1002/suco.201600147

MA, Y.; YE, G. The shrinkage of alkali activated fly ash. *Cement and Concrete Research*, v. 68, p. 75–82, 1 fev. 2015.

MA, H., ZHU, H., CHEN, H., NI, Y., XU, X., HUO, Q. Shrinkage-reducing measures and mechanisms analysis for alkali-activated coal gangue-slag mortar at room temperature. *Construction and Building Materials*, v. 252, p. 119001, 2020.

MANFROI, E. P.; CHERIAF, M.; ROCHA, J. C. Microstructure, mineralogy and environmental evaluation of cementitious composites produced with red mud waste. *Construction and Building Materials*, v. 67, p. 29–36, 2014.

MARDANI-AGHABAGLOU, A., BOYACI, O.C., HOSSEINNEZHAD, H., FELEKOĞLU, B., RAMYAR, K. Effect of gypsum type on properties of cementitious materials containing high range water reducing admixture. *Cement and Concrete Composites*, v. 68, p. 15–26, 2016

MARVILA, M.T.; DE AZEVEDO, A.R.G.; DE MATOS, P.R.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F. Rheological and the fresh state properties of alkali-activated mortars by blast furnace slag, *Materials* 14 (2021) 1–17, <https://doi.org/10.3390/ma14082069>.

MASTALI, A.; KINNUNEN, P.; DALVAND, A.; MOHAMMADI FIROUZ, R.; ILLIKAINEN, M. Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review. *Construction and Building Materials*. Vol. 190, pag. 533-550, 2018. 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.125

MEDDAH, M. S.; TAGNIT-HAMOU, A. Pore structure of concrete with mineral admixtures and its effect on self-desiccation shrinkage. *ACI Materials Journal*, v. 106, p. 241-250, 2009.

MEHDIPOUR, I.; KHAYAT, K. H. Effect of shrinkage reducing admixture on early expansion and strength evolution of calcium sulfoaluminate blended cement. *Cement and Concrete Composites*, v. 92, n. June, p. 82–91, 2018.

MEJÍA, J.M.; GUTIÉRREZ, R.M.; MONTES, C. Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder, *Journal of Cleaner Production*. Vol. 118, p. 133-139, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.057>.

MOBILI, A., TELESCA, A., MARROCCOLI, M., TITTARELLI, F.. Calcium sulfoaluminate and alkali-activated fly ash cements as alternative to Portland cement: study on chemical, physical-mechanical, and durability properties of mortars with the same strength class. *Construction and Building Materials*, v. 246, p. 118436, 2020.

MOSTAFA, N. Y.; ZAKI, Z. I.; ABD, O. H. Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature. *Cement and Concrete Composites*, v. 34, n. 10, p. 1187–1193, 2012.

NATH, P.; SARKER, P. Use of CP to improve setting and early strength properties of low calcium fly ash geopolymer concrete cured at room temperature. *Cement and Concrete Composites*. V. 55. P. 205 – 214. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.008>

NBR 6118 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 6118: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2023. (Ou a versão de 2014, caso tenha sido a utilizada nos cálculos comparativos do seu trabalho).

NIEVES, L. J. J., ELYSEU, F., GOULART, S., PEREIRA, M. S., VALVASSORI, E. Z., BERNARDIN, A. M. Use of fly and bottom ashes from a thermoelectrical plant in the synthesis of geopolymers: Evaluation of reaction efficiency. *Energy Geoscience*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.engeos.2020.09.004>

NOCUN-WCZELIK, W.; KONIK, Z.; STOK, A. Blended systems with calcium aluminate and calcium sulphate expansive additives. *Construction and Building Materials*. Vol. 25, p. 939-943, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.089>

OCCHICONE, A., VUKCEVIC, M., BOSKOVIC, I., FERONE, C. Red Mud-Blast Furnace Slag-Based Alkali-Activated Materials. *Sustainability*. 2021, vol. 13. <https://doi.org/10.3390/su132011298>

PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J.A.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIRT, P. Handbook of Alkali activated Cements, Mortars and Concretes. 2015.

PALMA E SILVA, A.A.; CAPUZZO, V.M.S.; SILVA, E.F.; PEREIRA, A.M.B.; AGOSTINHO, L.B. Effects of superabsorbent polymers on autogenous shrinkage and microstructure in metakaolin-based cementitious materials. *Case of Studies in Construction Materials*, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2025.e04740>

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCIA-LODEIRO, I.; KAVALEROVA, E.; MALTSEVA, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción*. V. 64. 2014.

PROVIS, J.L.; VAN DEVENTER, J.S.J. Alkali Activated Materials. Ed.1, p. 388, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2>

QOKU, E., BIER, T.A., SCHMIDT, G., SKIBSTED, J. Impact of sulphate source on the hydration of ternary pastes of Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate. *Construction and Building Materials*. Vol. 131, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104502>

QU, B., FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., MARTIN, A., PASTOR, J.Y. Effect of high temperatures on the mechanical behaviour of hybrid cement. *Materiales de Construcción*, v. 70, n. 337, p. 1–13, 2020.

REIG, L.; SORIANO, L.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. Influence of the activator concentration and calcium hydroxide addition on the properties of alkali activated porcelain stoneware. *Construction and Building Materials*. V. 63. P. 214 222. 2014.

REIG, L.; CORIANO, 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*, Vol 65, pag 177-185, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.10.021>

ROCHA, T.S.; DIAS, D.P.; FRANÇA, F.C.C.; GUERRA, R.R.S.; MARQUES, L.R.C.O. Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na⁺ and K⁺), *Construction and Building Materials*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.172>

RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; PAYA, J.; MONZO, J. M.; 121 BORRACHERO, M. V. Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder. *Cement and Concrete Composites*. V. 35. P. 1–11. 2013.

SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 7, p. 750–763, 2011.

SINGH, S., ASWATH, M.U., RANGANATH, R.V. Effect of mechanical activation of red mud on the strength of geopolymer binder. *Construction and Building Materials*. Vol. 177, pages: 91–101, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.096>

SON, H.M.; PARK, S.; KIM, H.Y.; SEO, J.H.; LEE, H.K. Effect of CaSO_4 on hydration and phase conversion of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*. Vol. 224, p. 40–47, 2019.

TAMBARA JÚNIOR, L. U. D. ROCHA, J.C., CHERIAF, M., PADILLA-ENCINAS, P., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. Effect of alkaline salts on calcium sulfoaluminate cement hydration. *Molecules*, v. 26, n. 7, p. 1–19, 2021

TAMBARA JÚNIOR, L. U. D.; CHERIAF, M.; ROCHA, J. C. Development of alkaline-activated self-leveling hybrid mortar ash-based composites. *Materials*, v. 11, n. 10, 2018.

TELESCA, A., MARROCCOLI, M., PACE, M.L., TOMASULO, M., VALENTI, G.L., MONTEIRO, P.J.M. A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements. *Cement and Concrete Composites*, v. 53, p. 224–232, 2014.

TORRÉNS-MARTÍN, D.; FERNANDEZ-CARRASCO, L. Effect of sulfate content on cement mixtures. *Construction and Building Materials*. Vol.48, p. 144–150, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.106>

VAF AEI, M., ALLAHVERDI, A. Influence of calcium aluminate cement on geopolymerization of natural pozzolan. *Construction and Building Materials*. Vol. 114, pages 290–296, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.204>

VILLAQUIRÁN-CAICEDO, M. A.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R. Comparison of different activators for alkaline activation of construction and demolition wastes. *Construction and Building Materials*, v. 281, 2021.

WANG, Y., HU, S., HE, Z. Mechanical and Fracture Properties of Fly Ash Geopolymer Concrete Addictive with Calcium Aluminate Cement. *Materials*. Vol.12, 2019. <http://dx.doi.org/10.3390/ma12182982>

WANG, W.; NOGUCHI, T. Alkali-silica reaction (ASR) in the alkali-activated cement (AAC) system: A state-of-the-art review. *Construction and Building Materials*, v. 252, p. 119105, 2020.

WINNEFELD, F. et al. Using gypsum to control hydration kinetics of CSA cements. *Construction and Building Materials*, v. 155, p. 154–163, 2017

WU, L.; FARZADNIA, N.; SHI, C.; ZHANG, Z.; WANG, H. Autogenous shrinkage of high performance concrete: A review. *Construction and Building Materials*, volume 149, pages 62 – 75, 2017.

XI, T., OZBAKKALOGLUN, T. Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Ceramics International*, 41, p. 5945–5958. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.031>

YE, H.; RADLIŃSKA, A. A Review and Comparative Study of Existing Shrinkage Prediction Models for Portland and Non-Portland Cementitious Materials. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2016a, p. 10–14, 2016.

YE, H.; RADLIŃSKA, A. Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*, v. 88, p. 126-135. 2016b.

YE, H., CARTWRIGHT, C., RAJABIPOUR, F., RADLINSKA, A. Effect of drying rate on shrinkage of alkali-activated slag cements. In.: *Proceedings of the 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures, ICDCS 2014*, n. July, p. 254–261, 2014.

ZHANG, S., XU, X., MEMON, S.A., DONG, Z., LI, D., CUI, H. Effect of calcium sulfate type and dosage on properties of calcium aluminate cement-based self-leveling mortar. *Construction and Building Materials*, v. 167, p. 253–262, 2018b.

ZHANG, J. LI, G., YANG, X., REN, S., SONG, Z. Study on a high strength ternary blend containing calcium sulfoaluminate cement/calcium aluminate cement/ordinary Portland cement. *Construction and Building Materials*. Vol. 191, pages: 544-553, 125 2018c. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.040>

ZHANG, J., LI, G., YANG, X., REN, S., SONG, Z. Study on a high strength ternary blend containing calcium sulfoaluminate cement/calcium aluminate cement/ordinary Portland cement. *Construction and Building Materials*, v. 191, p. 544–553, 2018

ZHANG, B., ZHU, H., CHENG, Y., HUSEIEN, G.F., SHAH, K.W.. Shrinkage mechanisms and shrinkage-mitigating strategies of alkali-activated slag composites: A critical review. *Construction and Building Materials*, v. 318, n. December 2021, p. 125993, 2022.

ZHANG, Y.; ZHANG, H.; ZHANG, X. Influence of Calcined Flue Gas Desulfurization Gypsum and Calcium Aluminate on the Strength and Aft Evolution of Fly Ash Blended Concrete under Steam Curing. *Materials*. 2020. <https://doi.org/10.3390/ma14237171>

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este capítulo contém as descrições dos materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. O objetivo principal da tese é avaliar a retração dos sistemas Álcali-ativado produzidos com MK, CZP e LV e a mitigação desse fenômeno através do agente expansivo produzido com CAC-FGD.

A metodologia desenvolvida teve como finalidade caracterizar o comportamento da retração autógena e por secagem em argamassas álcali-ativadas (AA) desenvolvidas com Metacaulim (MK), cinza pesada (CZP) e lamas vermelhas (LV), ativadas com Hidróxido de Sódio e Silicato de Sódio. Estas argamassas também foram analisadas com um novo agente expansivo produzido com cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) e gesso FGD. A finalidade do uso do CAC-FGD foi proporcionar a redução da retração nos sistemas de ativação alcalina desenvolvidos e melhorar suas propriedades físico-mecânicas. A metodologia foi dividida nas seguintes etapas:

Primeira Etapa: Caracterização dos materiais utilizados na pesquisa para determinar e conhecer suas propriedades. Os materiais MK, LV, CZP, CAC e FGD foram caracterizados através das técnicas de FRX, FTIR, DRX, para identificar os elementos presentes, suas respectivas concentrações e as fases cristalinas presentes nos materiais, além da granulometria a laser que foi utilizada para identificação do tamanho de partícula

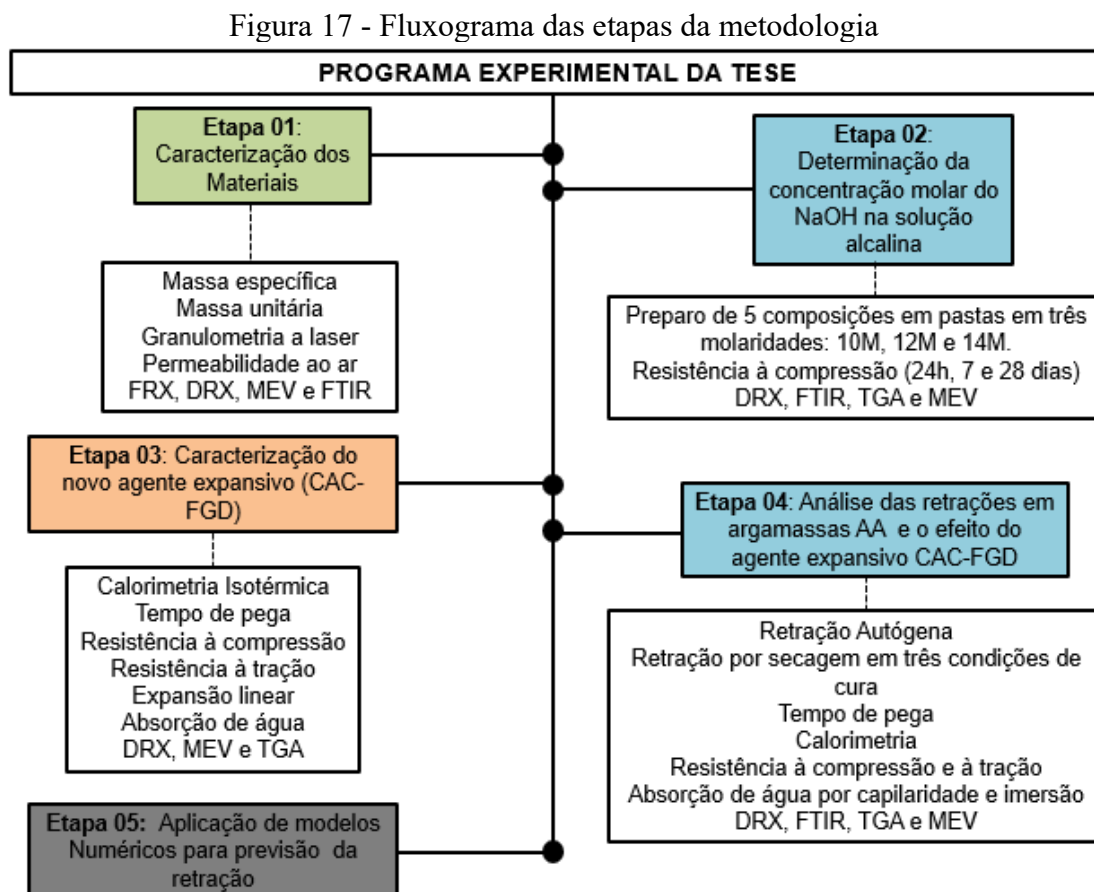
Segunda Etapa: Produção e a análise da ativação de diferentes sistemas AA a partir de três concentrações de NaOH na solução alcalina. Foram produzidas pastas dos sistemas AA e avaliado o desenvolvimento da resistência mecânica a partir de 24 horas, para verificar a viabilidade deste material nas demais etapas da tese. Além disso, foi realizado um estudo da microestrutura na concentração molar que apresentou o melhor resultado de resistência mecânica.

Terceira Etapa: Estudo do desempenho do sistema binário CAC-FGD para classificá-lo como material expansivo, de acordo com as recomendações técnicas da ASTM C845 (ASTM, 2018). Quatro diferentes teores de gesso FGD foram utilizados em conjunto com o cimento CAC. O objetivo desta etapa foi garantir que o CAC-FGD estivesse dentro dos parâmetros de um cimento expansivo e, então, definir o teor a ser utilizado nas argamassas ativadas alcalinamente. Para complementar a análise, foram realizados ensaios de DRX, TGA e MEV, que possibilitaram o conhecimento da microestrutura e dos produtos de hidratação formados.

Quarta Etapa: Estudo do mecanismo de retração das argamassas AA e análise do potencial de compensação desse fenômeno através do sistema expansivo (CAC-FGD). Diferentes condições de cura foram realizadas para analisar a mais benéfica para a diminuição da retração e para o desenvolvimento do produto expansivo (etringita). As composições também foram analisadas através de outras técnicas.

Quinta Etapa: Modelos empíricos originalmente desenvolvidos para o cimento Portland foram implementados numericamente em argamassas álcali-ativadas (AA). Através dessa aplicação, foi verificada a eficácia desses modelos na previsão da retração por secagem em materiais álcali-ativados e sua possível utilização para previsão da retração. Os resultados simulados foram comparados com os valores obtidos experimentalmente.

O fluxograma geral das etapas da pesquisa experimental é apresentado na Figura 17. As técnicas analíticas empregadas foram detalhadas em materiais e métodos.



3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisados os materiais precursores MK, LV e CZP no sistema de ativação alcalina. O cimento Aluminato de Cálcio (CAC), em composição com resíduos de sulfato de cálcio (FGD), foi avaliado quanto ao potencial de produção de produtos expansivos.

Nos estudos de argamassas para análise da expansão, utilizou-se areia natural com módulo de finura de 1,84 e dimensões (0,6, 0,3 e 0,15) mm. Já para o estudo de retração, as argamassas foram preparadas na proporção 1:2 (em massa), empregando-se a areia padrão do IPT.

3.1.1. Materiais

3.1.1.1. Cimento Aluminato de Cálcio (CAC)

O cimento Aluminato de Cálcio tipo Fondu da Lafarge foi utilizado no sistema expansivo (CAC-FGD).

3.1.1.2. Gesso FGD

O gesso de dessulfurização FGD foi utilizado como fonte de sulfato de cálcio na produção do novo aglomerante expansivo (CAC-FGD). Este resíduo é proveniente de uma usina termelétrica a carvão situada no estado do Rio Grande do Sul (RS).

Para ser utilizado no sistema expansivo (CAC-FGD), o gesso FGD foi previamente seco em estufa a 50°C, durante 3 dias. Em seguida, foi moído em moinho de bolas que operou com 296 esferas de aço pequenas (35,3 g cada) e 71 esferas de aço grandes (99,4 g cada), a uma velocidade de 80 rpm durante 1 hora. Após a moagem, o gesso FGD foi calcinado em um forno mufla com taxa de aquecimento de 10°C/min a temperatura de 150°C por 4 horas de forma a obter o gesso na forma de Hemidrato.

3.1.1.3. Cinza pesada e Lama vermelha

A cinza pesada (CZP) gerada no Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda, foi previamente seca em estufa a 105 °C e submetida a um processo de moagem em um moinho de bolas, a fim de obter partículas com dimensões inferiores a 75 µm. Para isso, o moinho operou com 296 esferas de aço pequenas (35,3 g cada) e 71 esferas de aço grandes (99,4 g cada), a uma velocidade de 80 rotações por minuto durante 480 minutos.

A lama vermelha (LV) foi seca em estufa a 100 ± 5 °C por 48 horas. Depois, foi moída em um moinho de bolas durante 5 horas a 40 rotações por minuto para obter partículas com dimensões inferiores a 75 µm. Por fim, a LV foi calcinada à temperatura de 600 °C para aumentar a reatividade do material.

3.1.1.4. Metacaulim

O MK fornecido pela empresa Metacaulim do Brasil. Antes de ser utilizado, o material foi seco em estufa a 100 ± 5 °C. Foram utilizados dois Metacaulim, ambos fornecidos pela mesma empresa (Metacaulim do Brasil), a diferença nas características do material não foi justificada pela empresa. O uso de dois Metacaulim nesta tese foi devido a necessidade de obter uma quantidade maior para conclusão de todas as etapas.

Para produção das pastas foi utilizado o Metacaulim com coloração alaranjada. Este MK possui massa específica de 2,55 g/cm³ e sua superfície específica (Blaine) foi de 1159,62 m²/kg composto principalmente de SiO₂ (47,52%), Al₂O₃ (42,16) e Fe₂O₃ (4,68%).

Para produção das argamassas, o Metacaulim utilizado foi de coloração cinza. O MK cinza possui massa específica de 2,62 g/cm³ e área superficial 1347,9 m²/kg e é composto principalmente de SiO₂ (55,14%), Al₂O₃ (36,56%) e Fe₂O₃ (1,84%).

3.1.1.5. Agregado miúdo

Para produção da argamassa na Etapa 03 a areia utilizada foi a areia padronizada (IPT), pois foi necessário a montagem da granulometria para atender aos requisitos da ASTM C845 (ASTM, 2018) e ASTM C778 (ASTM, 2021). Para atender aos requisitos da norma ASTM C778 (ASTM, 2021), foi realizada uma simulação das proporções de areia em diferentes aberturas de peneira, buscando aproximar-se das recomendações. A simulação que demonstrou melhor ajuste à curva foi quando utilizadas areias nas frações de 0,6 mm, 0,3 mm e 0,15 mm, nas proporções de 3%, 78% e 19% do material retido, respectivamente.

Para a produção das argamassas AA na Etapa 04, a areia padronizada IPT foi utilizada em quatro frações: 1,2 mm, 0,6 mm, 0,3 mm e 0,15 mm, com cada fração representando 25% do total. Essas frações foi utilizada de forma a obter um módulo de finura de 1,84 que proporciona trabalhabilidade adequada as argamassas AA.

3.1.1.6. Ativador alcalino

A solução de NaOH foi preparada em três concentrações: 10 M, 12 M e 14 M para a Etapa 1, e a concentração de 10 M foi utilizada na Etapa 3. O NaOH foi utilizado na forma de micropérolas com teor de 97% (P.A.). O Silicato de Sódio também foi utilizado na composição da solução alcalina ativadora, com as seguintes características: $\text{SiO}_2 = 27,5\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 8,2\%$; $\text{H}_2\text{O} = 64,3\%$; e densidade de $1,506 \text{ g/cm}^3$. O ativador alcalino utilizado nas misturas foi desenvolvido a partir de uma mistura de solução de Hidróxido de Sódio com Silicato de Sódio, na proporção de 1:2 em massa, relação $\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{SiO}_3$.

3.1.2. Métodos

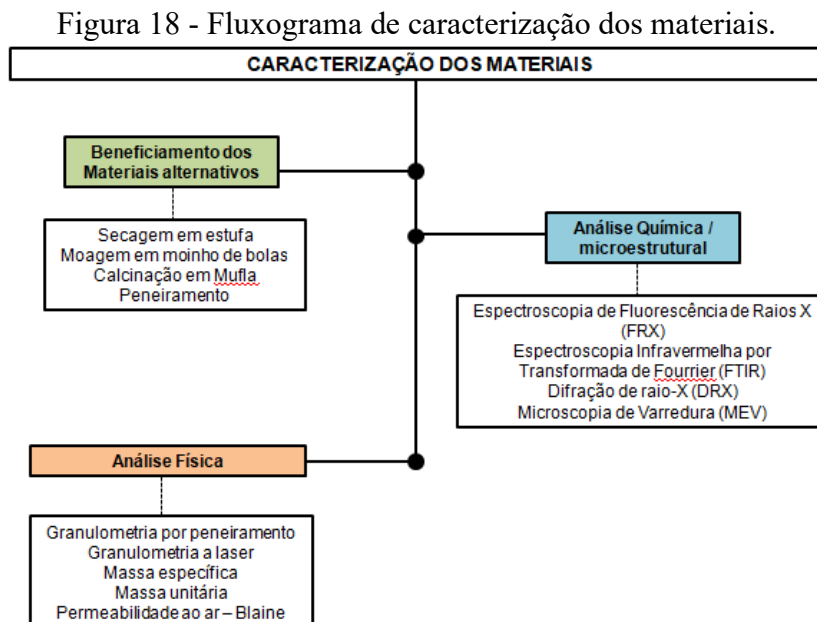
O Quadro 5 especifica as Etapas, sistema trabalhado (Matéria prima, pasta ou argamassa) e Ensaios realizados.

Quadro 5 - Etapas e ensaios

Etapa	Sistema	Ensaios
1	Matéria-prima	Granulometria por peneiramento, Granulometria à laser, Massa específica, Permeabilidade ao ar, FRX, DRX, FTIR, MEV.
2	Pastas (AA)	Calorimetria isotérmica, resistência à compressão, DRX, FTIR e MEV.
3	Argamassas (CAC-FGD)	Calorimetria isotérmica, Tempo de pega, resistência à compressão e à tração na flexão, Expansão linear, Absorção de água, TGA, DRX e MEV.
4	Argamassas (AA + CAC-FGD)	Calorimetria Isotérmica, Índice de consistência, Tempos de pega, Resistência à compressão e à tração a flexão, Módulo de elasticidade dinâmico, Absorção de água, Retração autógena e retração por secagem, TGA, DRX, FTIR e MEV.

3.1.3. Etapa 01: Caracterização dos materiais

O fluxograma na Figura 18 indica os métodos e técnicas analíticas que foram utilizados para a caracterização das matérias-primas.



- Distribuição granulométrica

A granulometria a laser foi utilizada para o aglomerante e os materiais residuais, identificando a dimensão e a finura de suas partículas. O método usado foi a seco. O ensaio foi realizado utilizando o equipamento Micritec do Laboratório de Nanotecnologia da UFSC – Nanotec. A precisão do Microtrac é definida pela sua capacidade de repetir o resultado dentro de uma margem de erro de 1% a 3%. Quanto às casas decimais, os resultados apresentados nesta tese consistiu em utilizar duas após a vírgula por ser o padrão de saída do software.

A análise granulométrica do agregado miúdo, por peneiramento a seco, foi realizada de acordo com a NBR 17054 (ABNT, 2022).

- Massa específica

A massa específica do agregado miúdo é a relação entre a massa dele seco e seu volume, excluindo os poros permeáveis. O ensaio foi realizado de acordo com os procedimentos descritos na NBR NM 52 (2009). Para os materiais aglomerantes (CAC,

MK, LV e CZP), a determinação da massa específica foi feita por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier, segundo a NBR 16605 (ABNT, 2017).

- Área de superfície específica – Índice de finura

A finura do material é determinada pela superfície específica – Método Blaine, observando o tempo necessário para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada do material compactado, de dimensões e porosidade especificadas. O ensaio foi realizado conforme o procedimento da NBR 16372 (ABNT, 2015) nos materiais aglomerantes (CAC-FGD) e residuais (MK, CZP, LV).

- Espectrometria de Fluorescência de raios X - FRX

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos químicos presentes em uma amostra (análise quali-quantitativa). Foi utilizada para determinar a quantidade de óxido de cálcio (CaO), sílica (SiO₂), óxido de ferro (Fe₂O₃) e óxido de alumínio (Al₂O₃) nos materiais, e o resultado é expresso em porcentagem através da identificação desses e outros possíveis óxidos presentes na amostra. As amostras, que foram previamente secas e reduzidas a pó com partículas menores que 75 µm, foram analisadas no equipamento EDX 7000 da Shimadzu. O ensaio foi realizado no Laboratório de Valorização de Resíduos – ValoRes.

- Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier – FTIR

A análise por FTIR permite identificar as bandas de vibrações das ligações químicas dos materiais na região infravermelha e a determinação semi-quantitativa dos componentes químicos de uma amostra ou mistura. Foi utilizada para avaliar os tipos de ligações presentes nos materiais analisados, correspondentes aos tipos de produtos de reação. As amostras foram moídas e preparadas com KBr na proporção de 1 mg de amostra pra 300 mg de KBr. A faixa de frequência coberta foi de 4400 a 400 cm⁻¹, com acumulação de 52. A técnica foi realizada utilizando o equipamento modelo FT/IR-4200 no Laboratório de Nanotecnologia da UFSC – Nanotec.

- Difração de Raio-X - DRX

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que permite a identificação de estruturas cristalinas e semicristalinas através de padrões de difração de raios X. O ensaio

foi realizado para caracterizar as matérias-primas, as pastas e argamassas desenvolvidas. Para parar a hidratação das pastas e argamassas ao chegar na idade de análise as amostras foram imersas em álcool isopropílico PA durante 2 dias e secas em estufa a 40 °C durante 3 dias. Em seguida as amostras foram reduzidas a pós com partículas menos que 75 µm. O ensaio foi realizado no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) da UFSC, utilizando o difratômetro X' Pert MPD. Os difratogramas foram registrados utilizando um passo angular de 0,020° e um intervalo de análise 2θ de 5° a 80°. O Software HighScore foi utilizado para identificação das fases e o Origin para execução dos gráficos.

- Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos materiais (matéria-prima, pastas e argamassas produzidas) foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no LCME-UFSC. Fragmentos de aproximadamente 2 mm de pastas e argamassas curadas por 28 dias foram analisados enquanto as matérias-primas foram analisadas em pó. As amostras foram recobertas com Au, operando 20kV. Nas pastas foram realizados aumentos na faixa de ampliação de 200x, 500x, 5000x, 10000x, para a obtenção das micrografias. Nas matérias-primas as faixas de ampliação foram de 500x, 2500x e 5000x.

- Calorimetria Isotérmica

A cinética de reação de pastas foi investigada por calorimetria de condução isotérmica a 23 °C durante 72 horas, utilizando um calorímetro TAM Air. Aproximadamente 7 g de amostra foram analisados, e a liberação de calor foi normalizada pela massa dos precursores. Para esta análise, utilizou-se um calorímetro TAM Air localizado no Laboratório de Nanotecnologia da UFSC.

- Análise Térmica

A preparação das amostras para Análise Termogravimétrica (TGA) seguiu o mesmo procedimento da análise por DRX. Cerca de 10 a 30 mg de amostra foram aquecidas de 30 °C a 900 °C a uma taxa de 10 °C/min sob atmosfera de N₂ (50 ml/min). As análises da Etapa 03 foram realizadas no LTM-UFPE, e as da Etapa 04, na Central de Análises da UTFPR.

3.1.4. Etapa 02: Análises prévia dos sistemas de AA.

A análise prévia dos sistemas de ativação alcalina visou identificar o potencial de ativação dos precursores selecionados para esta pesquisa. Para determinar a concentração ideal de NaOH e avaliar a ativação dos precursores, um estudo preliminar investigou três concentrações molares distintas de NaOH na solução ativadora. Todas as pastas foram preparadas com uma relação solução/precursor (s/p) de 0,65 (em massa), utilizando uma solução ativadora de Hidróxido de Sódio e Silicato de Sódio (SS) na proporção de 1:2 (em massa). As concentrações de NaOH testadas foram 10 M, 12 M e 14 M. Considerando a baixa reatividade dos precursores utilizados, conforme reportado por Reig et al. (2014) e Hwang e Phuoc (2015), altas concentrações molares de álcali são necessárias para promover a reatividade e a geopolimerização. Assim, essas três concentrações foram inicialmente escolhidas para analisar a ativação alcalina do Metacaulim (MK), cinza pesada (CZP) e Lama Vermelha (LV).

Para preparar as soluções, foram utilizados balões volumétricos, e os cálculos de molaridade seguiram o que descreve a Equação 25 e o procedimento é ilustrado na Figura 19.

$$M = \frac{m_1}{M_1 V} \quad (25)$$

Onde,

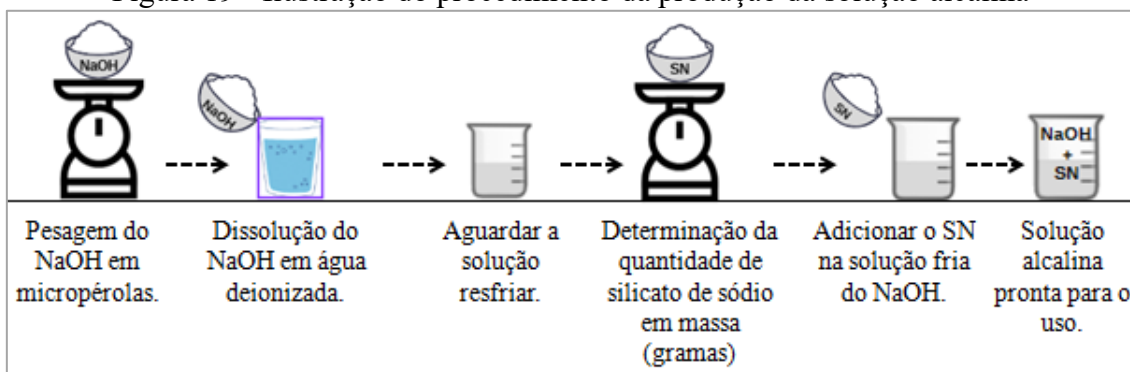
M: Molaridade em mol/L

m_1 : Massa do Hidróxido de Sódio – NaOH em gramas (g)

M_1 : Massa molar de NaOH = 40 g/mol

V: Volume da solução (L)

Figura 19 - Ilustração do procedimento da produção da solução alcalina

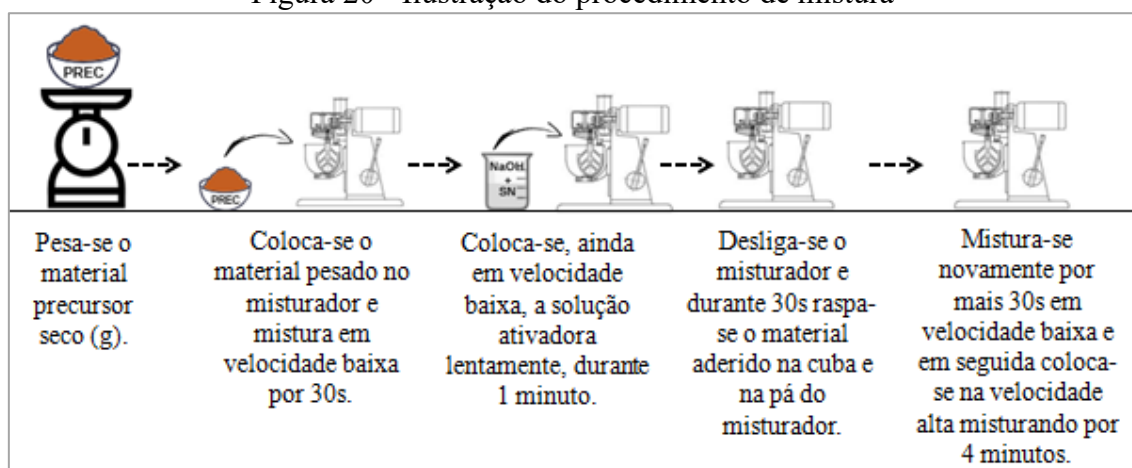


A partir das composições foram preparadas as pastas para avaliação da resistência à compressão a partir de um dia em cura ambiente. Adotou-se uma resistência mínima de

2 MPa, e a capacidade de endurecimento em 24 h em temperatura ambiente, como critérios para o controle e seleção dos traços/misturas nas demais etapas.

Foram moldados corpos de prova de 40 mm x 20 mm (altura x diâmetro), totalizando 12 corpos de prova para cada traço. Ao término da moldagem, os corpos de prova foram armazenados em temperatura ambiente dentro de uma caixa de isopor, sendo desmoldados após 24 h. A resistência à compressão foi realizada em 24 h, aos 7 dias e aos 28 dias. O procedimento de mistura das pastas é ilustrado na Figura 20.

Figura 20 - Ilustração do procedimento de mistura



Foram estudadas cinco composições de materiais precursores residuais empregando-se as soluções alcalinas nas concentrações de 10, 12 e 14 de NaOH. Uma referência mais reativa com Metacaulim (MK), uma combinação da cinza pesada (CZP) com o MK e da Lama vermelha (LV) com o MK foi realizada para promover uma maior reação desses precursores (CZP e LV). Ou seja, buscou-se também aumentar suas resistências, uma vez que foi verificado que a ativação (endurecimento) da CZP e LV, quando sozinhos, não ocorre sem o uso de pré-cura térmica. Portanto, foram utilizados teores de 50% de MK em substituição da CZP e 30% de MK em substituição da LV. Além disso, pastas apenas com MK foram produzidas. As composições dos sistemas de ativação alcalina podem ser visualizadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Composições dos sistemas AA (p/ 100g de precursor)

Pastas de Ativação alcalina					
Traço	Precursor (proporção)			Molaridade (NaOH)	NaOH:SS
	MK	CZP	LV		
MK	100	-	-	10M	1:2
				12M	
				14M	
50MK50CZP	50	50	-	10M	1:2
				12M	
				14M	
30MK70CZP	30	70	-	10M	1:2
				12M	
				14M	
50MK50LV	50	-	50	10M	1:2
				12M	
				14M	
30MK70LV	30	-	70	10M	1:2
				12M	
				14M	

Com base nos resultados obtidos e nas análises estatísticas desta etapa, a concentração molar de NaOH para as análises subsequentes foi definida.

3.1.5. Etapa 03: Caracterização do sistema CAC-FGD como agente expansivo

O sistema binário CAC-FGD foi utilizado como agente compensador de retração nos sistemas Álcali-ativados (AA). Foram produzidas argamassas apenas com CAC e com 10%, 15%, 20% e 30% de FGD, analisando o tempo de pega, resistência à compressão e à flexão, expansão, absorção de água, além da análise da microestrutura através de MEV, TGA e DRX. Para proporcionar melhor trabalhabilidade das argamassas, foi utilizado o ácido Tártaro em 0,6% em relação a massa do aglomerante. Duas relações a/c foram utilizadas conforme a análise realizada e a relação cimento:areia foi de 1:2,75. Conforme estabelecido pela ASTM C845 (ASTM, 2018), para analisar a resistência à compressão e à flexão a relação a/c deve ser de 0,45 e para o teste de expansão irrestrita a a/c é de 0,5, estas relações a/c são definidas pela ASTM C845 (ASTM, 2018). A Tabela 5 mostra as composições produzidas nesta etapa.

Tabela 5 - Código e composições das argamassas CAC-FGD

Composições	Proporções em massa (g)				
	CAC	FGD	Areia	Ácido Tártaro (%)	a/c
CAC	100	-	275	0,6	0,45 e 0,5
90C10F	90	10			0,45 e 0,5
85C15F	85	15			0,45 e 0,5
80C20F	80	20			0,45 e 0,5
70C30F	70	30			0,45 e 0,5

Os testes realizados para análise e classificação do CAC-FGD como cimento expansivo foram realizados de acordo com a ASTM C845 (ASTM, 2018), que especifica os critérios e ensaios para classificação de um aglomerante expansivo. A consistência normal da argamassa e o tempo de pega foram realizados de acordo com a ASTM C807 (ASTM, 2021). Após o preparo da argamassa, o material foi moldado em corpos de prova prismáticos (40x40x160 mm) e, após 24 horas, foi desmoldado e levado à cura em água saturada com cal para realização da resistência à compressão aos 7 e 28 dias.

Para o ensaio de expansão irrestrita, três corpos de prova prismáticos de 25x25x225 mm de cada traço foram moldados e desmoldados com 6 horas. Em seguida, foram imersos em água saturada com cal, sendo retirados para as leituras da expansão linear durante 28 dias.

A porosidade aberta foi realizada nos corpos de prova após 28 dias. O procedimento foi realizado de acordo com a NBR 9778 (ABNT, 2005) e foram analisados três corpos-de-prova por família.

Para análise da microestrutura, o processo de hidratação foi interrompido na idade de 28 dias utilizando álcool isopropílico, e em seguida filtrado e levado à estufa a 40 °C para remoção total da água. Para a análise da Microscopia Eletrônica de Varredura, um fragmento de aproximadamente 2 mm foi utilizado, e para as demais análises (DRX e TGA), foi utilizado material em pó com partículas de dimensões inferiores a 75 µm.

Na Difração de Raios X (DRX), foi utilizado o passo angular de 0,02° e um intervalo de análise 2θ de 5° a 80°, através do equipamento Phillips X'Pert 1 (Cu Kα1 λ = 1,54056). Em seguida, os resultados foram analisados usando o software X'Pert HighScore Plus. Para a análise termogravimétrica (TG), aproximadamente 30 mg das

amostras foram colocadas em recipientes. A análise da TG foi realizada de 30 °C a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob N₂ de 50 ml/min.

Para a obtenção de imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (JEOL JSM-6390LV) das pastas, foi utilizado um pequeno fragmento recoberto com ouro, e para análise das matérias-primas, foi utilizada amostra em pó.

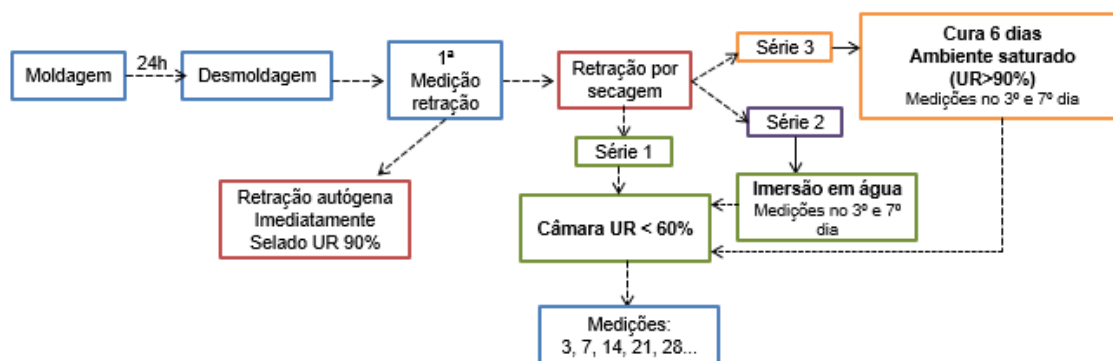
3.1.6. Etapa 04: Análise da retração autógena e por secagem dos sistemas AA e o efeito do CAC-FGD

Esta etapa visa analisar a retração nos sistemas de ativação alcalina e também o efeito da utilização do agente expansivo na compensação da retração autógena e por secagem. Para a realização dos ensaios de retração autógena e por secagem, as argamassas foram produzidas com relação precursor/areia de 1:2 e relação solução/precursor de 0,65.

Após a análise dos resultados da Etapa 03, a proporção 70CAC30FGD (70/30) foi definida como o teor ideal para ser utilizada como aditivo redutor de retração nesta etapa. Dessa forma, serão adicionados 10% e 20% dessa proporção às argamassas AA, mantendo sempre a relação 70/30, com o objetivo de reduzir a retração.

Foram aplicadas três condições de cura para o ensaio de retração por secagem. Na Série 1, os corpos de prova, após a desmoldagem, foram imediatamente para a câmara com UR controlada de $60 \pm 5\%$. Na Série 2, após a desmoldagem, os corpos de prova foram submetidos a uma pré-cura, sendo imersos em água por 6 dias antes de serem levados para a câmara com UR controlada de $60 \pm 5\%$. Por fim, na Série 3, também houve uma pré-cura úmida; os corpos de prova ficaram em um ambiente com UR > 90% por seis dias após a desmoldagem e, em seguida, foram para o processo de secagem em câmara com UR controlada, conforme o esquema na Figura 21.

Figura 21 - Fluxograma do procedimento dos testes de retração



Além dos ensaios de retração, foram realizados ensaios no estado fresco (densidade e índice de consistência das argamassas) e no estado endurecido (resistência à compressão e à tração na flexão, módulo de elasticidade e absorção de água).

O mecanismo de compensação de retração do CAC-FGD baseia-se na formação da etringita, principal fase com potencial de expansão, e na mudança da estrutura e volume dos poros capilares. Logo, ensaios como MEV, DRX, FTIR e TG/DSC foram utilizados para identificar os produtos de hidratação formados e corroborar com os resultados dos ensaios de retração. No Quadro 6 estão descritos os ensaios, normas ou equipamentos utilizados e a finalidade de cada experimento.

A contribuição dessas análises está em verificar se o agente expansivo binário CAC-FGD será eficaz na redução da instabilidade volumétrica quando inserido em sistemas híbridos de ativação alcalina (AA).

Quadro 6 - Ensaios realizados nas argamassas da Etapa 03

Ensaio	Método/Procedimentos	Objetivo
Índice de consistência	NBR 13276 (ABNT, 2005)	Verificar o índice de consistência das argamassas
Densidade e teor de ar incorporado	NBR 13278 (ABNT, 2005)	Obtenção de densidade da massa e teor de ar incorporado das argamassas
Resistência à compressão diametral e à tração na flexão	NBR 13279 (ABNT, 2005).	Determinação das propriedades mecânicas nas argamassas em corpos de prova 40x40x160 mm em 7 e 28.
Módulo de elasticidade dinâmico	ASTM E1876 (ASTM, 2022)	O módulo de elasticidade dinâmico determinado por meio da técnica de excitação por impulso, utilizando o equipamento Sonelastic.
Absorção de água por Capilaridade e por imersão	NBR 9779 (ABNT, 2013) NBR 9778 (ABNT, 2005)	Determinar a absorção de água em corpos de prova cilíndricos (50 mm x 100 mm) e relacionar com a porosidade do material.
Retração Autógena	ASTM C 1698-19	Analisar as mudanças dimensionais em corpos de prova 25x25x285 mm de argamassa selado com filme PVC e papel alumínio.
Retração por secagem	NBR 15261 (ABNT, 2005).	Analisar as mudanças dimensionais em corpos de prova 25x25x285 mm de argamassa em diferentes condições de cura.
MEV	JEOL JSM-6390LV	Obter informações da microestrutura formada com o decorrer do processo de hidratação aos 7 e 28 dias
TGA	Análise termogravimétrica das argamassas	Obter informações de produtos de hidratação formados a partir da análise térmica das amostras aos 28 dias
DRX	Phillips X'Pert PRO MPD	Identificação das fases formadas em 28 dias.
FTIR	Agilent Cary 600 entre frequências de 4000 e 400 cm^{-1} , através de pastilhas KBr	Investigar bandas das amostras com 28 dias.

- **Ensaios de retração nas argamassas:**

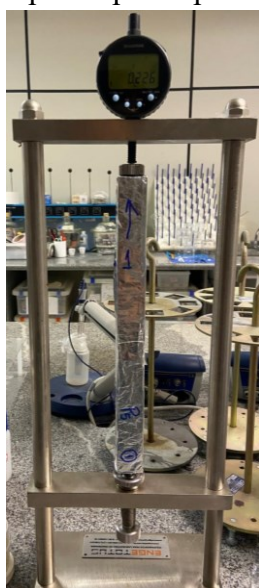
- Retração autógena

As medições da variação dimensional pela retração autógena seguiram os procedimentos descritos na ASTM C 1698-19. Os testes foram realizados em argamassas produzidas com a relação em massa de 1:2 (precursor:areia), que foram moldadas em

moldes prismáticos de dimensões 2,5 x 2,5 x 28,5 cm, seguindo os procedimentos descritos na NBR 16541 (ABNT, 2016).

Após o processo de mistura, a argamassa foi colocada nos moldes em duas camadas, adensando cada uma com 25 golpes com soquete. O molde prismático foi devidamente selado com três camadas de filme plástico de PVC para evitar a perda de água do material e, depois, foi armazenado em sala com temperatura constante (23 ± 2 °C). No momento da desmoldagem, os corpos de prova foram imediatamente revestidos com filme plástico de PVC e papel alumínio, evitando o contato com o meio ambiente e a ocorrência de trocas de umidade (Figura 22).

Figura 22 - Corpo-de-prova para retração autóloga



Foram produzidas três amostras para cada traço analisado, com duração de 28 dias. A ASTM C 1698-19 recomenda que as leituras sejam realizadas a partir do fim de pega e com 1, 3, 7, 14 e 28 dias, contados a partir do dia em que foi realizada a mistura. O comprimento inicial do corpo de prova ($L(t_i)$) é calculado com a Equação 26:

$$L(t_i) = L_{ref} + R(t) - 2 \cdot L_{plug} \quad (26)$$

Onde:

L_{ref} : Comprimento da barra de referência, mm

$R(t)$: Leitura do medidor de comprimento com corpo de prova no dilatômetro, mm;

L_{plug} : Comprimento médio entre os plugs, mm.

A deformação autógena da amostra no tempo t , expressa em $\mu\text{m}/\text{m}$, é calculada de acordo com a Equação 27:

$$\varepsilon_{\text{autógena}} = \frac{L_t - L_{ti}}{L_{ti}} \times 10^6 = \frac{R(t) - R(ti)}{L(ti)} \times 10^6 \mu\text{m}/\text{m} \quad (27)$$

Onde,

t_i : Tempo da medida inicial, quando a primeira medida de comprimento é executada, min.

A mudança de massa de cada amostra é calculada como a diferença entre a massa da amostra (M_s) medida na conclusão do teste e a massa no momento do ajuste final (Equação 28).

$$\Delta M = M_s(t_e) - M_s(t_i) \quad (28)$$

Onde,

t_e : Hora da última medição de massa, min;

$M_s(t_e)$: Massa quando a última medição de massa é feita (na conclusão do teste), g;

$M_s(t_i)$: Massa no momento em que a primeira medição é feita, g.

➤ Retração por secagem

Para analisar a retração por secagem das argamassas, foi realizado o ensaio descrito na NBR 15261 (ABNT, 2005). Três corpos de prova por traço foram moldados em moldes prismáticos de 25x25x285 mm, com comprimento efetivo de 250 mm, em um ambiente com temperatura de $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

A preparação da argamassa seguiu a NBR 16541 (ABNT, 2016). A leitura inicial ocorreu após a desmoldagem (24 horas). As demais leituras foram realizadas aos 3, 7, 14 e 28 dias. As leituras de comprimento foram acompanhadas por medições de massa dos corpos de prova (Figura 23).

Figura 23 - Corpos-de-prova para ensaio de retração por secagem



Para o cálculo da variação dos comprimentos dos prismas é utilizada a Equação 29:

$$\varepsilon_i = \frac{L_f - L_i}{0,25} \quad (29)$$

Onde,

ε_i : é a medida da variação dimensional, caracterizada como retração (quando negativa) ou expansão (quando positiva), na idade “i” em mm/m.

L_f : leitura efetuada na idade final em mm;

L_i : leitura efetuada na idade inicial em mm;

0,25: distância interna livre entre os pinos em m.

3.1.7. Etapa 05: Aplicação de método numérico para previsão de retração por secagem em AA.

Esta etapa consistiu em aplicar alguns métodos empíricos de previsão de retração por secagem que foram desenvolvidos para materiais produzidos com cimento Portland.

Foram aplicados os métodos ACI 209 (ACI, 2028), B3 (BAŽANT; BAWEJA, 1995) e GL2000 (GARDNER; LOCKMAN, 2001). Como foi visto na revisão bibliográfica, esses métodos foram desenvolvidos para compósitos de cimento Portland. Porém, diante da dificuldade de encontrar um método aplicável a materiais de ativação alcalina (AA), os métodos numéricos citados serão aplicados nesta pesquisa e será analisada sua eficácia nos sistemas de ativação alcalina.

Os parâmetros utilizados foram: idade da argamassa no início da secagem, tipo de cura, umidade relativa, relação volume-superfície, índice de consistência, agregado miúdo, teor de materiais aglomerantes (CAC-FGD, CZP, LV, MK) e teor de ar incorporado. Esses parâmetros foram obtidos durante a realização das etapas experimentais.

Os métodos, até o momento, não foram utilizados em sistemas de ativação alcalina. Dessa forma, espera-se obter resultados similares, alcançando adequação dos valores obtidos experimentalmente com os valores calculados, apresentando pouca ou nenhuma variação entre ambos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está estruturado em cinco etapas, correspondentes às etapas experimentais da pesquisa de tese:

Etapa 1: Caracterização física, química e mineralógica dos materiais utilizados.

Etapa 2: Análise da ativação alcalina e determinação da concentração molar ideal do NaOH.

Etapa 3: Desenvolvimento e caracterização de um novo cimento expansivo à base de cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) e gesso calcinado de dessulfurização de gases de combustão (FGD).

Etapa 4: Investigação da retração em sistemas álcali-ativados e avaliação do potencial do sistema expansivo na compensação desse fenômeno.

Etapa 5: Aplicação de modelos numéricos para previsão de retração em sistemas de ativação alcalina.

4.1. ETAPA 01 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS MATERIAIS.

4.1.1. Massa Específica e Área Superficial (Blaine)

O MK, antes de sua utilização, foi seco a 100 °C, apresentando teor de umidade de 1,786%. Foi utilizado material com partículas < 150 µm. A massa específica do MK foi de 2,55 g/cm³ e sua superfície específica (Blaine) foi de 1159,62 m²/kg. A CZP foi seca em estufa a 105 °C e, em seguida, moída em moinho de bolas, conforme descrito no capítulo de Materiais e Métodos. A massa específica da CZP foi de 2,27 g/cm³ e sua superfície específica (Blaine) foi de 503,78 m²/kg.

A LV foi calcinada em mufla a 600 °C por 1 hora. De acordo com Kaya e Soyer-Uzun (2016), a calcinação tem um efeito positivo na solubilidade dos materiais aluminossilicato na lama vermelha e é uma etapa necessária antes de usar a lama vermelha como matéria-prima. Após a calcinação, a LV foi peneirada em peneiras de nº 100 e nº 200. A LV apresentou massa específica de 2,79 g/cm³ e sua superfície específica (Blaine) foi de 1252,51 m²/kg. A massa específica do CAC foi de 3,085 g/cm³ e sua superfície específica (Blaine) foi de 5684,65 m²/kg. A massa específica do gesso FGD (hemi-hidrato) foi de 2,425 g/cm³ e sua superfície específica (Blaine) foi de 3277,43 m²/kg. Todos os resultados estão apresentados na Tabela 6.

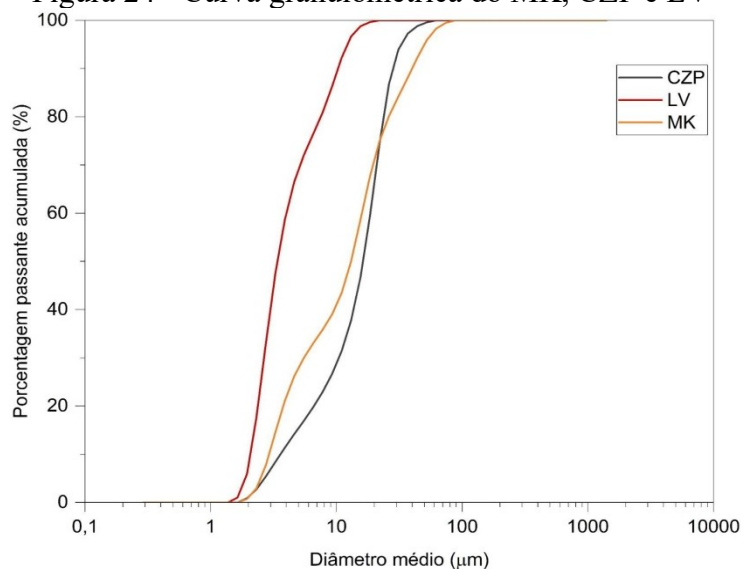
Tabela 6 - Resultados da Massa específica e Área superficial dos materiais

Material	Massa Específica (g/cm ³)	Área Superficial m ² /kg
MK	2,55	1159,62
CZP	2,27	503,78
LV	2,79	1252,51
CAC	3,085	5684,66
FGD (HEMI)	2,43	3277,43

4.1.2. Granulometria a laser

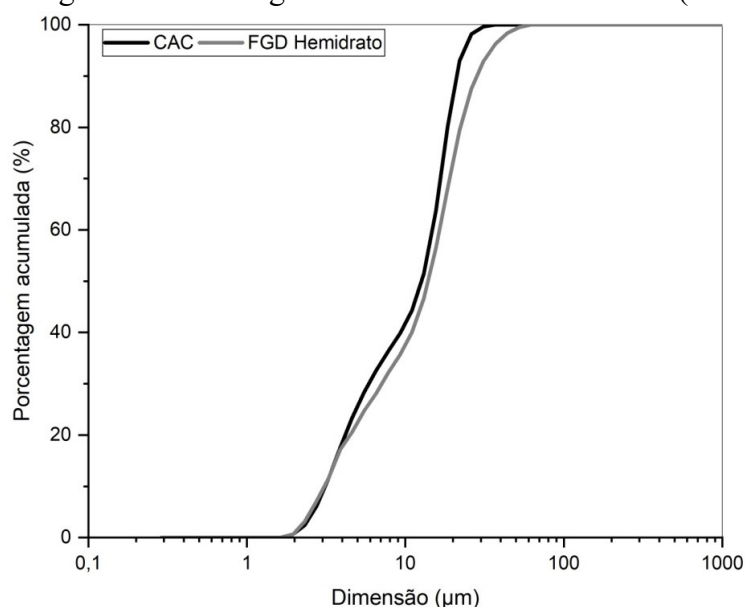
A distribuição granulométrica do MK, CZP e LV foi obtida por granulometria a laser. Na curva granulométrica (Figura 24), observa-se que o MK e a CZP apresentam semelhança, enquanto a LV mostra-se bem mais fina que os demais resíduos. O diâmetro médio (D₅₀) do MK, CZP e LV foi de 3,07 µm, 16,33 µm e 3,39 µm, respectivamente.

Figura 24 - Curva granulométrica do MK, CZP e LV



A distribuição granulométrica do cimento CAC e do gesso FGD hemi-hidratado foi obtida por granulometria a laser. A Figura 25 apresenta as curvas dos dois materiais, onde se observa que o CAC e o FGD apresentam semelhança. O diâmetro médio (D_{50}) do CAC e do FGD foi de 12,73 μm e 13,74 μm , respectivamente.

Figura 25 - Curva granulométrica do CCA e FGD (Hemi)



A combinação dessas diferentes granulometrias é altamente benéfica para cimentos de ativação alcalina, pois favorece o empacotamento de partículas e a cinética de reação. Enquanto o MK e a LV, por serem ultra-finos ($D_{50} \sim 3 \mu\text{m}$), garantem uma alta área superficial para dissolução rápida e preenchimento de microcapilares (efeito filler), a CZP

e o CAC $D_{50} > 12 \mu\text{m}$) atuam como o esqueleto granular que reduz a retração e otimiza a demanda de solução ativadora. No que tange à densidade, essas variações influenciam diretamente a reologia e a compacidade do sistema. Materiais com densidades distintas exigem uma eficiente homogeneização para evitar a segregação, mas, quando bem proporcionados, permitem uma microestrutura mais densa e menos porosa, resultando em ganhos significativos de resistência mecânica e durabilidade.

4.1.3. Análise química dos materiais - FRX

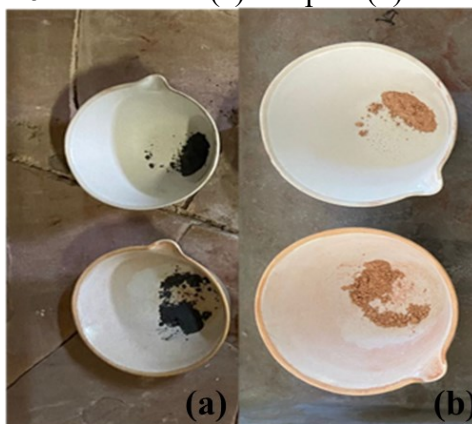
A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada para determinar os componentes químicos presentes nos materiais utilizados na pesquisa. A Tabela 7 apresenta os principais óxidos encontrados nas amostras. Observa-se que a LV possui baixo percentual de silício e alumínio em comparação com o MK e a CZP, indicando menor reatividade entre esses materiais. No entanto, foi observado um alto teor de óxido de ferro (>41%), o que influenciou as composições com alto teor de LV, conforme será discutido na Etapa 2.

Tabela 7 - Análise química dos precursores e aglomerantes (% em massa)

Materiais	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	ZrO ₂	Outros	PF
MK	47,52	42,16	-	4,68	0,67	1,15	0,1	0,14	0,36	3,33
CZP	56,51	24,23	1,4	5,93	3,16	1,47	0,371	0,13	0,26	6,5
LV	24,44	18,96	1,53	41,62	0,11	5,3	0,54	0,89	0,5	6,14
CAC	4,62	56,39	32,31	0,67	0,21	0,99	-	0,32	0,35	4,15
FGD	6,31	-	35,19	0,62	0,35	0,08	46,97	-	0,07	10,4

A perda ao fogo (PF) foi determinada por calcinação a 1000 °C e corresponde à taxa de CO₂ liberado pelo material. Entre os precursores, a CZP apresentou a maior taxa de PF, com 6,5%. Esse valor está associado principalmente à presença de restos de carvão não queimado. A mudança de cor observada na CZP após a calcinação (Figura 26) exemplifica o alto teor de carbono na amostra. Para a lama vermelha, obteve-se o valor de 6,14%, comportamento associado à alta quantidade de argilominerais liberando hidroxilas. O Gesso FGD também apresentou alta perda ao fogo de 10,4%.

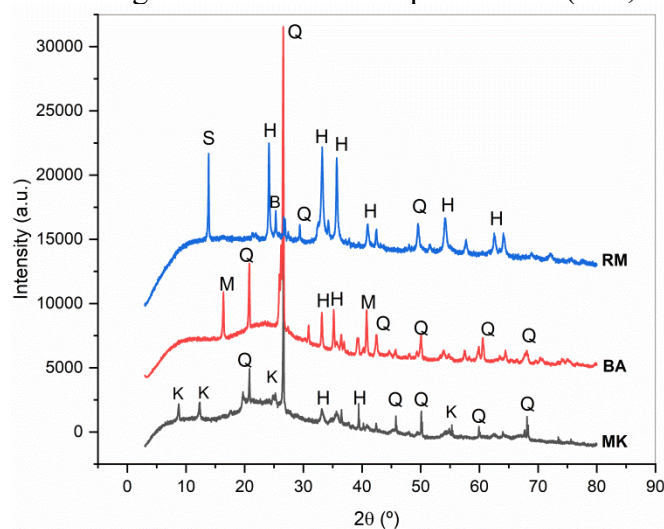
Figura 26 - CZP antes (a) e depois (b) da calcinação



4.1.4. Análise mineralógica das matérias-primas

Os difratogramas dos precursores MK, CZP e LV são apresentadas na Figura 27. O padrão DRX do Metacaulim bruto (MK), um material amorfo, revelou uma mineralogia composta por caulinita (código: 63192), quartzo (código: 62404) e hematita (código: 64599). A CZP, outro material amorfo, exibiu um pico largo em torno de $26^\circ 2\theta$, com alguns picos indicando fases cristalinas referentes a mulita (código: 66448), quartzo, hematita e picos de bário (código: 62312). Em geral, ambos os materiais (MK e CZP) exibiram halos amorfos semelhantes (ver $2\theta = 19^\circ - 28^\circ$), mas um halo amorfo maior é observado no MK. A LV apresentou uma mineralogia predominantemente composta por óxido de ferro na forma de hematita, mas também quartzo e sulfato de alumínio hidratado (código: 27523) estavam presentes, e halos amorfos mais curtos podem ser observados em $2\theta = 32^\circ - 37^\circ$.

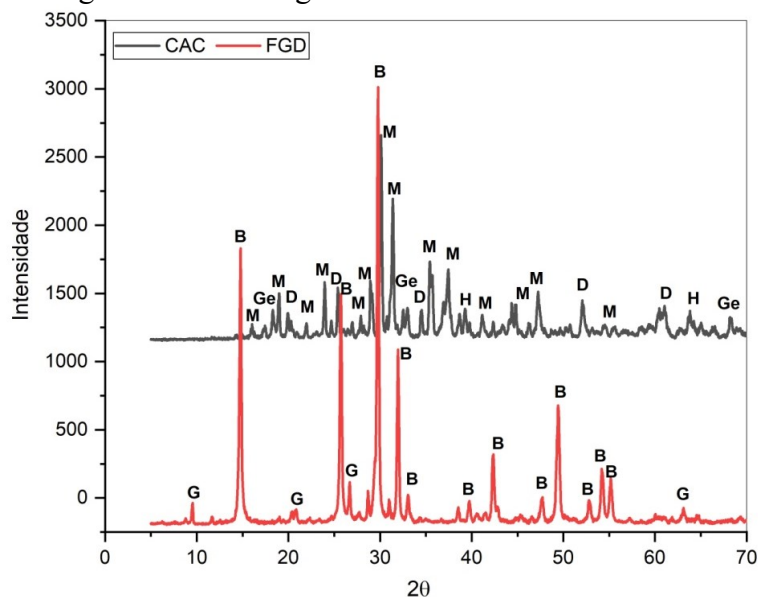
Figura 27 - Difratogramas dos materiais precursores (MK, CZP e LV)



Legenda: RM = LV; BA=CZP; H: Hematite, K: Kaolinite, M: Mulite, Q: Quartz, S: Soldalita.

Os difratogramas das matérias-primas CAC e FGD podem ser visualizados na Figura 28. O difratograma do CAC apresentou as seguintes fases minerais principais: monoaluminato de Cálcio (CA) (código: 00260), diAluminato de Cálcio (CA_2) (código: 16191), gipsita (código: 27875), Gelenita (C_2AS) (código: 067687) e Hidrogenado (código: 13019). Já o difratograma do FGD apresentou picos referentes à Bassanita (código: 69060) e gipsita (AH_3).

Figura 28 - Difratomogramas de DRX do CAC e FGD



(Legenda: B: Bassamita, M: MonoAluminato de Cálcio, G: Gipsita; Ge: Gelenita, D: DiAluminato de Cálcio, H: Hydrogarnet).

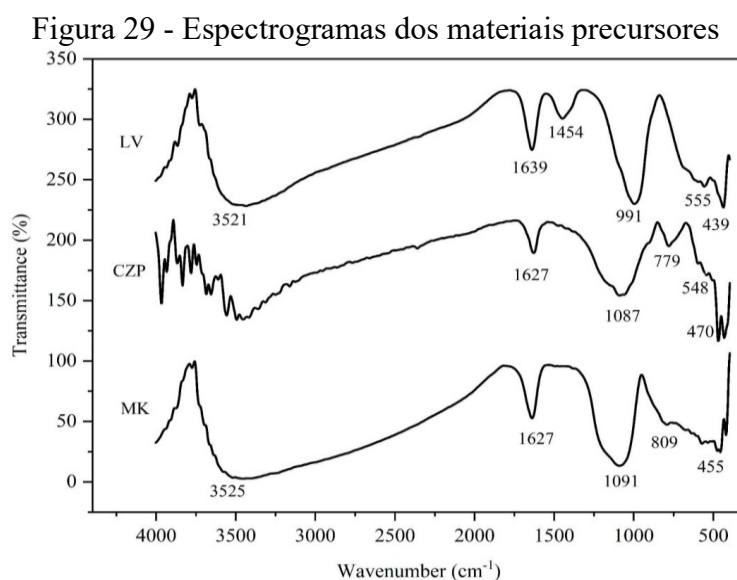
A Tabela 8 resume as fases encontradas nas matérias-primas (MK, CZP, LV, CAC e FGD) bem como as fórmulas químicas e o número do cartão de identificação de cada fase.

Tabela 8 - Fases minerais presentes nas matérias-primas

Fases minerais	Fórmula química	PDF
Mulita	$\text{Al}_{14.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_{9.63}$	01-079-1454
Quartzo	SiO_2	00-002-0471
Hematita	Fe_2O_3	01-085-0987
Kaolinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5).(\text{OH})_4$	01-078-1996
Monoaluminato de cálcio	CaAl_2O_4	01-070-0134
Hydrogarnet	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaO})_3.(\text{H}_2\text{O})_6$	01-076-0557
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	00-007-0324
Grossita	CaAl_4O_7	00-046-1475
Gehlenite	$\text{Ca}_2(\text{Al}.(\text{AlSi})\text{O}_7)$	01-079-2421
Bassanita	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	00-014-0453
Gesso	$\text{Ca}.(\text{SO}_4).(\text{H}_2\text{O})_2$	01-074-1904
Sulfato de alumínio hidratado	$\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Na}_8\text{S}_{2.5}\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_{.6}$	01-074-1672

4.1.5. Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier – FTIR

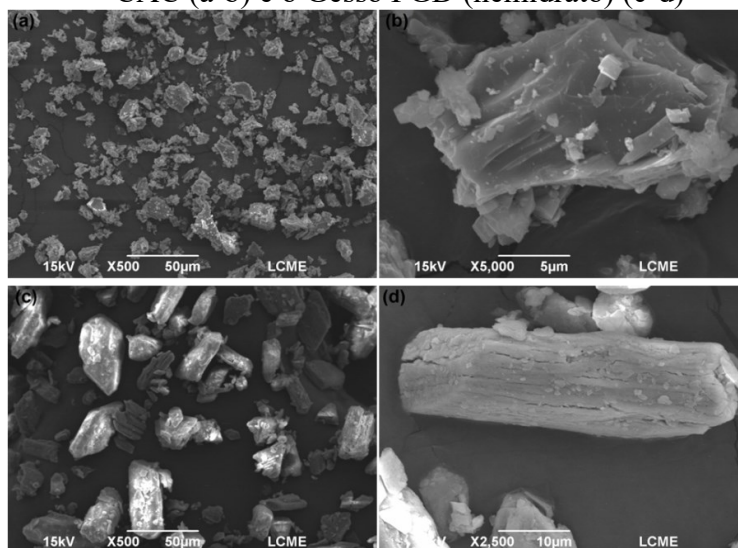
A Figura 29 mostra as bandas de FTIR dos materiais precursores. A banda próxima a 1600 cm^{-1} , observada nos três precursores (MK, CZP e LV), é referente à deformação angular da ligação H-O-H da água estrutural de materiais aluminossilicatos (Tambara et al. 2018). As bandas próximas a 440 cm^{-1} correspondem à vibração de alongamento simétrico Si-O (Nieves et al. 2021). Na CZP, a banda em 548 cm^{-1} pode ser associada ao octaedro presente na mulita, e a pequena banda em 470 cm^{-1} é atribuída ao Si-O-Si cristalino (Tambara et al. 2018). A banda localizada em 1091 cm^{-1} no MK corresponde à hematita e TiO_2 (Singh et al. 2019; Chukanov, 2014). As bandas em 991, 555 e 439 cm^{-1} podem ser identificadas como fases de hematita e quartzo, que são típicas de um espectro de lama vermelha (Singh et al. 2019).



4.1.6. Microscopia de varredura das matérias-primas

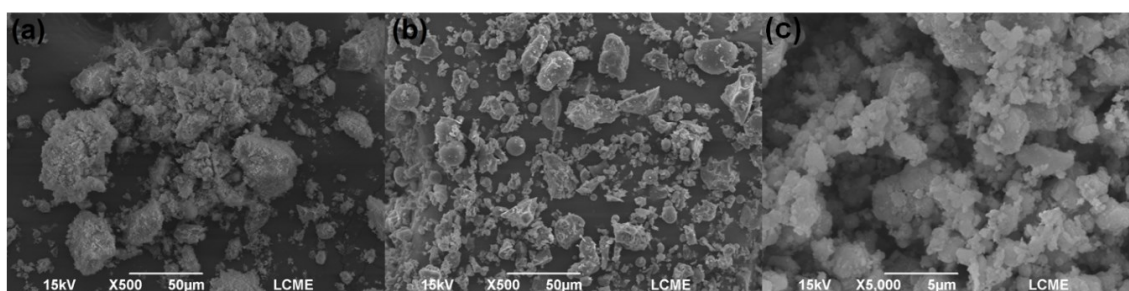
A microestrutura do cimento CAC apresentou formato irregular e tamanhos distintos. Foram identificadas partículas retangulares maiores com outras partículas aderidas à sua superfície, além de partículas menores aglomeradas. O gesso FGD (hemi-hidratado) apresenta cristais ortorrômnicos de diversos tamanhos, com possíveis fissuras em sua superfície, conforme ilustrado na Figura 30.

Figura 30 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura das matérias-primas CAC (a-b) e o Gesso FGD (hemidrato) (c-d)



Conforme apresentado na Figura 31 (a), (b) e (c). Na Figura 31(a), a micrografia revela que o MK apresenta aglomeração de partículas. Na Figura 31(b), a micrografia da CZP ilustra a presença de partículas significativamente irregulares e angulares, acompanhadas por microesferas. Finalmente, a Figura 31 (c) mostra a imagem da lama vermelha, onde foram observadas partículas aglomeradas com diferentes dimensões.

Figura 31 - Imagens MEV das matérias-primas – (a) MK, (b) CZP e (c) LV



4.2. ETAPA 02 - RESULTADOS DA ANÁLISE DA ATIVAÇÃO ALCALINA E CONCENTRAÇÃO MOLAR DO NaOH.

Como parte do objetivo da pesquisa em desenvolver materiais cimentícios álcali-ativados sem cimento Portland, utilizando 100% de materiais alternativos, esta etapa visou examinar o efeito da concentração de NaOH no ativador alcalino sobre a resistência à compressão das pastas produzidas com Metacaulim, cinza pesada e lama vermelha. A partir dessa análise e do estudo estatístico dos resultados, uma concentração de NaOH foi selecionada para analisar o desenvolvimento dos produtos de hidratação e a microestrutura das pastas por meio de TGA, DRX, FTIR e MEV.

Objetivo geral da etapa:

Analisar a ativação alcalina dos materiais precursores CZP e LV, complementada pela alumina e sílica presentes no MK.

Segundo Ivanovic et al. (2020), o Metacaulim (MK) é uma boa fonte de silício e alumínio altamente reativos. Com isso, foi possível desenvolver uma mistura apenas com o material precursor (referência) e misturas com outros precursores menos reativos, proporcionando o uso de maior quantidade de materiais alternativos e contribuindo para sua valorização. Além disso, possibilitou o desenvolvimento de aglomerantes álcali-ativados (AA) sem o uso de cimento Portland e sem aplicação de pré-cura térmica.

Objetivos específicos da etapa:

- Analisar a potencialidade de ativação dos materiais precursores em temperatura ambiente;
- Definir a concentração molar do NaOH e observar o comportamento dos materiais alternativos em ativação alcalina com a variação molar do NaOH em 10M, 12M e 14M.

Etapa parcialmente publicada em *Journal of Materials in Civil Engineering* com título “Valorization of Red Mud and Bottom Ash as Precursors for the Synthesis of Alkaline Activation in Metakaolin-Based Binder”. <https://doi.org/10.1061/JMCEE7.MTENG-19797>

4.2.1. Análise das pastas no estado fresco

4.2.1.1. Espalhamento (mini slump test)

Após o término da mistura, todas as composições apresentaram consistência plástica, aspecto viscoso e espalhamento semelhante no ensaio de mini *Slump* (Figura 32), com pouca diferença entre elas (Figura 33).

Figura 32 - Imagem do Mini Slump com suas medidas

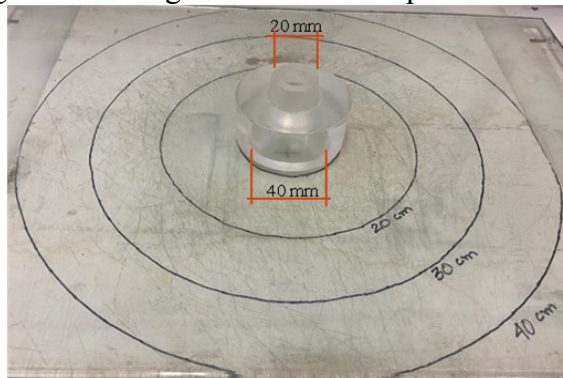


Figura 33 - Aspecto visual das pastas AA

Família/Pasta	Aspecto visual (Espalhamento)		
	10M	12M	14M
MK			
50MK50CZP			
30MK70CZP			
50MK50LV			
30MK70LV			

A Tabela 9 apresenta os valores de espalhamento das pastas. Observa-se um leve aumento do espalhamento (fluidez) das pastas com o aumento da substituição do MK por CZP e LV, bem como com o aumento da molaridade. Esse resultado está condizente com a massa específica no estado fresco, onde foi observado que não houve diferença com o

aumento da molaridade. A plasticidade das pastas também diminuiu com a redução do teor de MK.

Tabela 9 - Slump test (espalhamento) das pastas AA

Família	Espalhamento - <i>Slump</i> (mm)		
	10M	12M	14M
MK	95,75	98,37	99,63
30MK70CZP	116,32	116,75	121,07
30MK70LV	104,48	108,5	104,1
50MK50CZP	96,02	99,2	101,72
50MK50LV	96,07	98,21	100,02

4.2.1.2. Densidade das pastas

As massas específicas das pastas no estado fresco foram obtidas por meio de recipientes cilíndricos de volume conhecido. Os resultados são apresentados na Tabela 10. A massa específica aumentou com o aumento da molaridade do NaOH. Observou-se também que a fluidez diminuiu, e as pastas se tornaram mais firmes, mas todas mantiveram consistência plástica.

Tabela 10 - Massa específica no estado fresco

Mistura	Concentração NaOH	Massa específica no estado fresco (g/cm ³)	Desvio Padrão	CV %
MK	10M	2,12	0,12	5,53
	12M	2,13	0,11	5,22
	14M	2,14	0,11	4,93
50MK50CZP	10M	2,25	0,13	5,80
	12M	2,26	0,10	4,29
	14M	2,27	0,10	4,61
50MK50LV	10M	2,16	0,11	5,12
	12M	2,16	0,11	4,87
	14M	2,13	0,19	8,82
30MK70CZP	10M	2,12	0,11	5,10
	12M	2,14	0,09	4,42
	14M	2,10	0,12	5,87
30MK70LV	10M	2,20	0,15	6,70
	12M	2,21	0,16	7,05
	14M	2,14	0,20	9,13

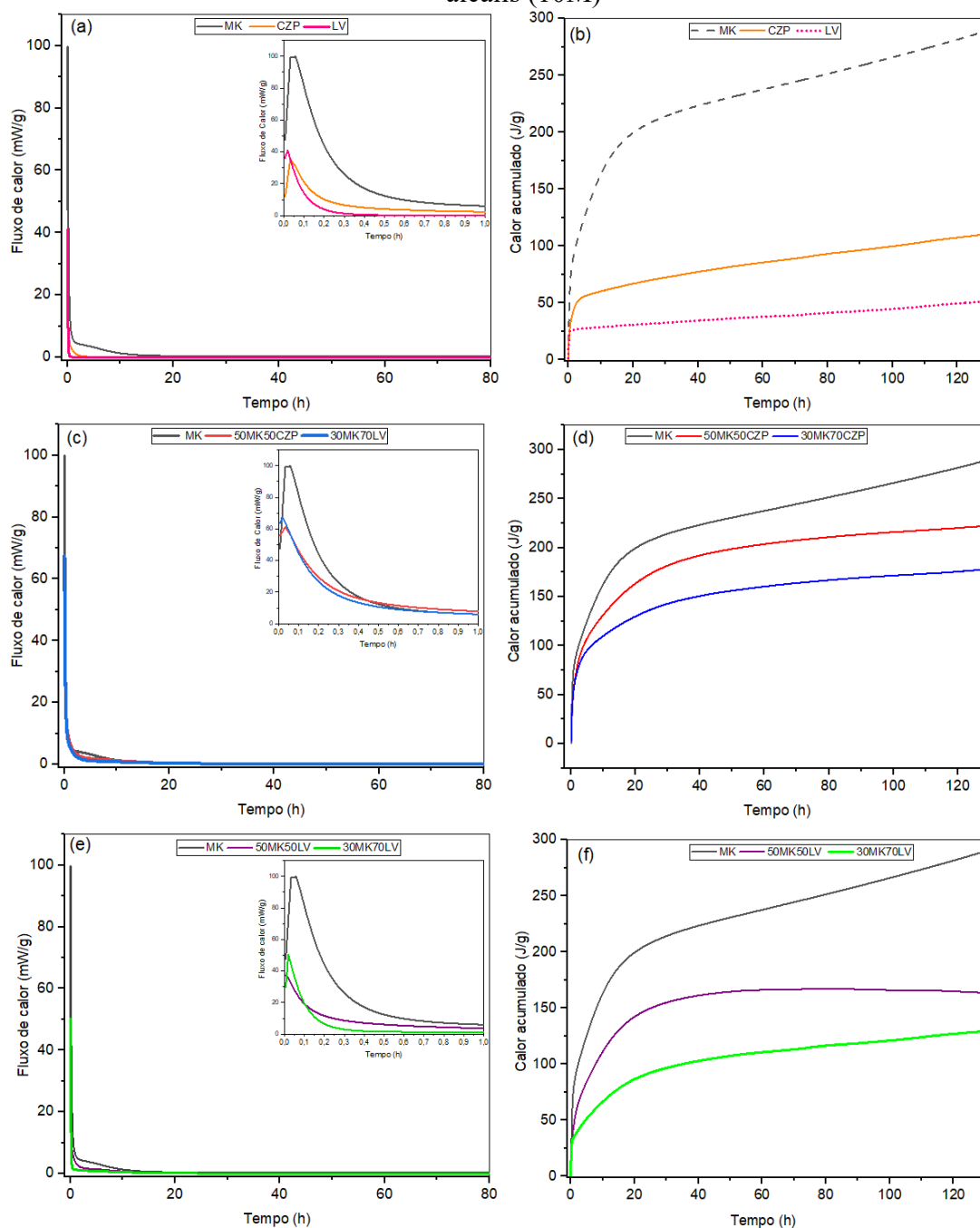
4.2.1.3. Calorimetria por condução isotérmica

Os resultados da calorimetria isotérmica das pastas ativadas com NaOH na concentração de 10 M são apresentados na Figura 34. A escolha da molaridade de 10 M foi baseada nos resultados de resistência à compressão e na análise estatística dos dados, discutidos no tópico 4.2.2. O teste foi conduzido por aproximadamente 140 horas. Para todas as amostras, observou-se a formação de apenas um pico no tempo inicial da reação, associado ao processo de dissolução do material sólido. Na ativação alcalina apenas com CZP e LV, observa-se o menor fluxo de calor e calor total, associado à dissolução insuficiente desses precursores.

A presença de MK nas composições MK-CZ e MK-LV resultou em um aumento notável no fluxo de calor e no calor total, indicando um maior grau de reação. Observa-se também que o fluxo de calor após a dissolução inicial é baixo, mas não nulo, o que pode ser melhor analisado nas curvas de calor cumulativo. Segundo Sun e Vollpracht (2018), o lento aumento do calor cumulativo pode ser atribuído à dissolução contínua e à leve transformação de espécies dissolvidas em géis. O baixo grau de transformação pode ser responsável pelo não endurecimento da CZP e LV após 24 horas em temperatura ambiente. Os valores de calor total ao término do ensaio foram de 366 J/g para MK, 111 J/g para CZP e 52 J/g para LV. A presença de MK nas composições com CZP e LV demonstrou um aumento considerável no fluxo de calor e no calor total acumulado, indicando que o MK contribuiu para o grau de reação das pastas com CZP e LV.

Nas composições com 50% de MK, a pasta com CZP apresentou calor total de 238 J/g e a pasta com 50% de LV, no mesmo período, apresentou 163 J/g, indicando um aumento significativo superior a 100%. Contudo, ao aumentar o uso de CZP e LV para 70%, ocorreu uma diminuição do calor total acumulado. A composição 30MK70CZP apresentou calor total acumulado de 193 J/g, e a 30MK70LV, 130 J/g. Essa ocorrência pode explicar as menores resistências obtidas para as composições com teor de 70%.

Figura 34 - Curvas de fluxo de calor e calor total acumulado de pastas ativadas por álcalis (10M)



4.2.2. Análise das pastas no estado endurecido

4.2.2.1. Resistência à compressão

A resistência à compressão foi realizada em 24 horas, aos 7 dias e aos 28 dias, para a obtenção dos resultados foram rompidos 4 corpos-de-prova de cada amostra para cada idade analisada. A Tabela 11 mostra as informações dos traços que foram executados, incluindo as relações molares de cada traço, se houve endurecimento em 24 horas em temperatura ambiente (Sim – S ou Não – N) e a resistência à compressão (Rc) em um dia.

Tabela 11 - Relações molares e Rc em 1 dia das pastas AA

Traço	Ligantes (g)			Solução ativadora		Solução ativadora / aglomerante	Relações molares					Endurecimento em 24h	Rc (MPa) 1 dia em temperatura ambiente
	CZP	LV	MK	Concentração do NaOH	Ativadores NaOH:Silicato de Sódio		Si/Al	Na/Si	Na/Al	H ₂ O/Na	Ms (SiO ₂ /Na ₂ O)		
MK	-	-	100	10M	1:2	0,65	2,45	0,22	0,54	6,11	0,950	S	64,75
	-	-	100	12M	1:2	0,65	2,45	0,25	0,61	5,45	0,840	S	77,58
	-	-	100	14M	1:2	0,65	2,45	0,28	0,67	4,92	0,760	S	57,81
CPZ	100	-	-	10M	1:2	0,65	4,89	0,19	0,94	6,11	0,950	N	0
	100	-	-	12M	1:2	0,65	4,89	0,22	1,06	5,45	0,840	N	0
	100	-	-	14M	1:2	0,65	4,89	0,24	1,17	4,92	0,760	N	0
50MK50CZP	50	-	50	10M	1:2	0,65	3,34	0,21	0,69	6,11	0,950	S	49,78
	50	-	50	12M	1:2	0,65	3,34	0,23	0,77	5,45	0,840	S	41,56
	50	-	50	14M	1:2	0,65	3,34	0,26	0,86	4,92	0,760	S	42,59
30MK70CZP	70	-	30	10M	1:2	0,65	3,84	0,20	0,77	6,11	0,950	S	4,12
	70	-	30	12M	1:2	0,65	3,84	0,23	0,87	5,45	0,840	S	2,87
	70	-	30	14M	1:2	0,65	3,84	0,25	0,96	4,92	0,760	S	1,99
50MK50LV	-	50	50	10M	1:2	0,65	2,73	0,27	0,75	6,11	0,950	S	55,38
	-	50	50	12M	1:2	0,65	2,73	0,31	0,84	5,45	0,840	S	44,03
	-	50	50	14M	1:2	0,65	2,73	0,34	0,93	4,92	0,760	S	22,13
30MK70LV	-	70	30	10M	1:2	0,65	2,92	0,30	0,88	6,11	0,950	S	2,42
	-	70	30	12M	1:2	0,65	2,92	0,34	0,99	5,45	0,840	S	1,48
	-	70	30	14M	1:2	0,65	2,92	0,38	1,10	4,92	0,760	S	1,32

Com exceção dos traços feitos apenas com cinza pesada e lama vermelha, todas as pastas produzidas apresentaram endurecimento após 24 horas da moldagem e desenvolveram resistência à compressão acima de 1 MPa. As pastas produzidas com 100% de cinza pesada (CZP) e 100% de lama vermelha (LV) não apresentaram endurecimento em 24 horas em nenhuma das concentrações molares de NaOH utilizadas. Não foi possível prosseguir com a análise dessas pastas ao longo da pesquisa, pois, mesmo após 7 dias de moldagem, elas ainda estavam plásticas e deformáveis, impossibilitando a desmoldagem e a análise da resistência.

A cinza pesada e a lama vermelha são resíduos menos reativos, que necessitam de pré-cura térmica para ativação e desenvolvimento da resistência. A baixa reatividade está associada ao menor teor de amorfos e ao menor teor de sílica e alumina reativas presentes nesses materiais (TAMBARA et al. 2022).

Xi e Ozbakkaloglu (2015) verificaram as propriedades da CZP ativada com uma solução de Silicato de Sódio e NaOH com concentração molar de 14 M em temperatura ambiente. Segundo os autores, o material produzido apenas com a CZP não desenvolveu resistência aos 7 dias, e aos 28 dias a resistência foi de 1,1 MPa. Por isso, optaram por uma combinação da CZP com cinza volante para aumentar a reatividade e a possibilidade do uso da CZP. Assim como os autores, nesta pesquisa optou-se por utilizar o MK para impulsionar o desenvolvimento das pastas e o uso de maior teor de CZP e LV.

Os resultados da resistência à compressão para as pastas produzidas com MK, MK-CZP e MK-LV com diferentes concentrações de NaOH estão dispostos nas Figuras 35, 36 e 37. Para as pastas 50MK50CZP, em 1 dia, as resistências obtidas foram 49,8 MPa, 41,6 MPa e 42 MPa para 10 M, 12 M e 14 M, respectivamente. Com o aumento da concentração molar, houve um menor desenvolvimento mecânico para estas pastas em 1 e 7 dias, até que, aos 28 dias, a maior resistência obtida foi de 77,7 MPa para 14 M, 72 MPa para 10 M e 57 MPa para 12 M, apresentando esta ordem: 14 M > 10 M > 12 M.

Figura 35 - Resistência à compressão pastas com concentração do NaOH de 10M

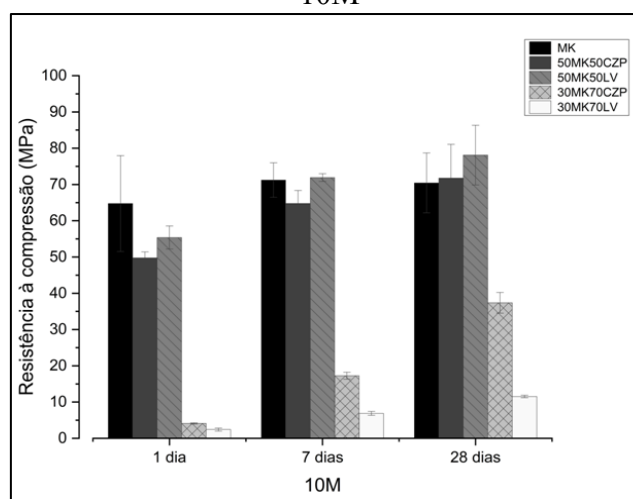
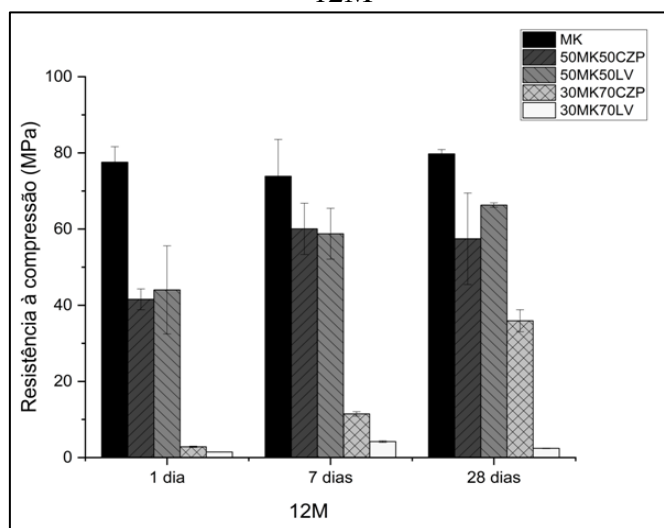
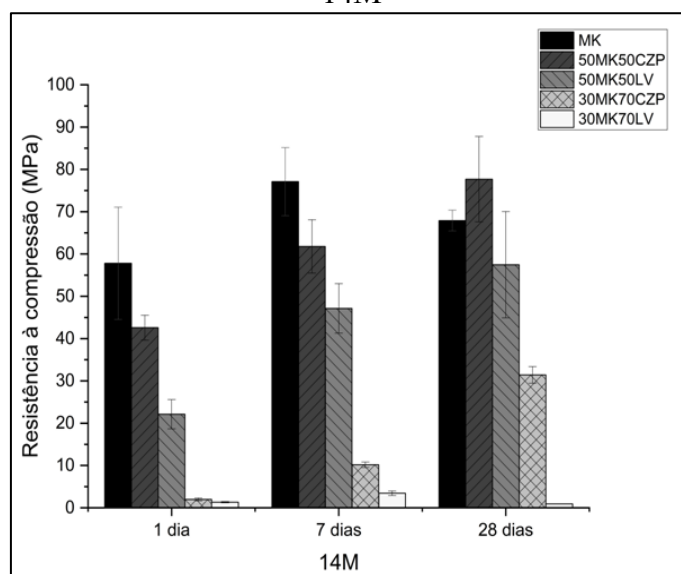


Figura 36 - Resistência à compressão pastas com concentração do NaOH de 12M



Com o aumento do teor de CZP para 70%, houve uma redução na resistência, porém ainda foi possível manter a ativação do material. A complementação de Si e Al mais reativos do MK favoreceu a ativação da CZP. Apesar de apresentar em 1 dia resistência máxima de 4 MPa nos traços com 70%, aos 7 dias, aos 28 dias, houve um desenvolvimento no ganho da resistência acima de 300%, chegando a resultados acima de 30 MPa. Estudos relataram resultados semelhantes aos obtidos nesta pesquisa (TAMBARA JR. et al. 2018; KUMAR E REVATHI, 2020). Xi e Ozbakkaloglu, 2015, alcançaram 10 MPa aos 28 dias para traços com CZP ativada com NaOH 12 M. A resistência reduzida pode ser atribuída à menor dissolução, ao menor grau de polimerização e à presença de partículas porosas da CZP. Além disso, a baixa resistência à compressão da CZP ativada por álcali pode ser atribuída à sua dissolução insuficiente e ao baixo conteúdo amorfo. A ordem de crescimento da resistência para este traço em relação à concentração molar do NaOH foi 10 M > 12 M > 14 M.

Figura 37 - Resistência à compressão pastas com concentração do NaOH de 14M



As amostras contendo apenas MK produziram resistência máxima em 1 dia, o que pode ser devido à rápida dissolução de átomos de Si e Al do material de origem por meio da ação de íons hidróxido (KONG et al. 2007). No entanto, ao usar LV e CZP, a resistência aumentou em tempos de cura mais longos porque esses materiais exigem mais tempo para atingir maiores graus de geopolimerização. Isso se deve ao menor grau de geopolimerização experimentado pelos materiais ativados por álcalis em temperatura ambiente. Essa observação concorda com as descobertas de Kumar e Revathi (2016), Xi e Ozbakkaloglu (2015) e Hajjaji et al (2013). O MK apresentou em um dia resistência acima de 57 MPa. Segundo Ryu et al. (2013), tal resultado pode ser explicado pela ativação da reação dos componentes internos de Si e Al causada pelo aumento da quebra da cadeia vítrea do MK, que por sua vez é provocada pela alta alcalinidade decorrente do aumento da concentração molar do NaOH, impulsionando uma reação mais rápida nas primeiras idades. Aos 28 dias, a resistência das pastas com 100% MK foi de 70,45 MPa, 78,16 MPa e 64,37 MPa quando ativadas com 10 M, 12 M e 14 M de NaOH, respectivamente. O MK, por ser um material mais reativo, não necessita de alta concentração molar do ativador para apresentar resistências elevadas. O elevado teor de Al_2O_3 (42,16%) do MK sugere uma fase predominantemente amorfa, característica de Metacaulim de alta reatividade. Na literatura, materiais com perfil químico semelhante apresentam tipicamente entre 75% e 85% de conteúdo amorfo (MEDINA, 2010).

Quando 50% de LV foi utilizado em substituição ao MK, houve uma redução do desempenho mecânico em comparação com a pasta de MK. Contudo, foi possível ativar

um novo material residual de baixa reatividade sem a utilização de cura térmica. Em um dia, a pasta 50MK50LV apresentou 55,4 MPa para a concentração molar de 10 M, e aos 28 dias a resistência foi de 78,2 MPa, 66,3 MPa e 57,47 MPa para as concentrações molares de 10 M, 12 M e 14 M, respectivamente. Com o aumento da concentração molar, obteve-se um menor desenvolvimento mecânico, seguindo a ordem $10\text{ M} > 12\text{ M} > 14\text{ M}$.

De acordo com Gao et al. (2014), o aumento da concentração de NaOH acelera a velocidade de dissolução das fases Si e Al do Metacaulim, melhorando a eficácia do processo de geopolimerização. O aumento dos teores de Si e Al na fase aquosa do sistema geopolimérico é essencial para o início da formação de precursores oligoméricos e policondensação, o que é crítico para o desenvolvimento de resistência nos materiais Álcali-ativado. Por outro lado, um excesso da concentração de OH resulta na precipitação precoce do gel de aluminossilicato, causando uma menor resistência à compressão. Xu, S.J. e Denver (2003) afirmaram que, embora a formação dos precursores oligoméricos seja intensificada pelo aumento dos teores de Si e Al na fase aquosa causado pelo aumento das taxas de dissolução, ela é inibida sob concentrações extremamente altas de NaOH (e uma baixa relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$), o que explica a diminuição da resistência com o aumento da concentração do NaOH.

Ao aumentar o teor de LV para 70%, a resistência à compressão diminuiu mais de 90% em comparação com o traço com 50% na mesma concentração molar. Em 1 dia, a Rc foi de 2,42 MPa, 1,48 MPa e 1,32 MPa para 10 M, 12 M e 14 M, respectivamente. Aos 28 dias, a maior resistência foi de 11,45 MPa para as pastas ativadas com 10 M de NaOH. A diminuição da resistência com o aumento do teor de LV em relação ao MK (70/30) pode estar relacionada ao aumento do teor de ferro no sistema. Kaya e Soyer-Uzun (2016) observaram que o aumento do teor de LV (0-40%) em sistemas com MK resultou em um aumento constante na intensidade dos picos de espécies de ferro na forma de Goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e hematita (Fe_2O_3) nos padrões de DRX. Segundo os autores, a dissolução de aluminossilicatos pode não ocorrer de forma eficiente devido à presença de espécies de ferro que tendem a precipitar novamente como hidróxido de óxido de ferro, removendo íons OH da solução, impedindo a dissolução de matérias-primas na matriz álcali-ativada.

Observa-se que o Metacaulim é uma fonte de aluminossilicato relativamente pura, enquanto a lama vermelha calcinada usada nesta pesquisa inclui principalmente óxido de ferro (cerca de 41,6%). Além disso, observou-se que, quanto maior a concentração molar,

menor a resistência à compressão. Aos 28 dias, as pastas ativadas com 12 M e 14 M não apresentaram desenvolvimento mecânico, ocorrendo uma diminuição da resistência quando comparada às primeiras idades. O material se mostrou com microfissuras externas, deformável e úmido internamente (Figura 38). A Figura 38 destaca foto das amostras de dimensões 5 cm diâmetro e altura 10 cm. Esta ocorrência pode estar relacionada à dissolução de espécies não complexas (como íons Na ou sulfato) e à desestabilização gradual da estrutura na presença de água ou umidade relativa alta antes dos 28 dias (HAJJAJI et al. 2013).

Figura 38 - Aspecto da pasta 30MK70LV 14M aos 28 dias



4.2.2.2. Análise estatística da resistência à compressão

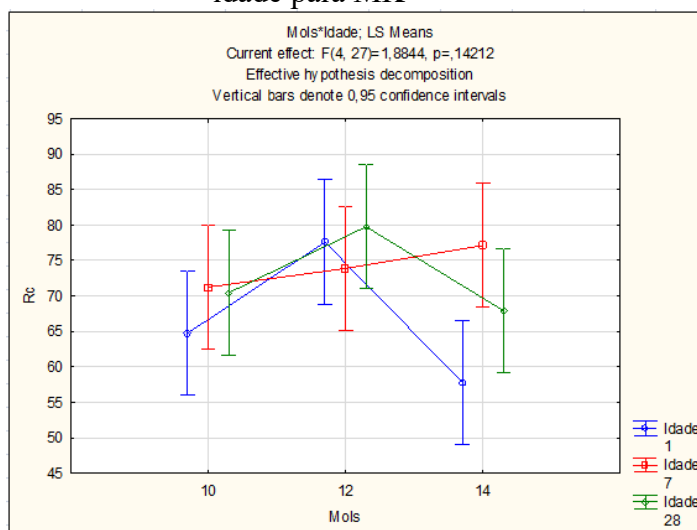
A análise estatística dos resultados de resistência à compressão das pastas Alcali-ativadas foi realizada no software Statistica, utilizando ANOVA com nível de significância de 5%. Os fatores analisados foram a concentração molar de NaOH, a idade de cura e o teor de substituição de MK por CZP e LV.

Para as pastas com MK puro (Tabela 12, Figura 39) a ANOVA revelou que a molaridade do NaOH influencia significativamente a resistência, enquanto a interação entre idade e molaridade não apresentou efeito significativo.

Tabela 12 - ANOVA para resistência à compressão das pastas com MK

Efeitos	Testes Univariados de Significância para Resistência à compressão						
	SQ	Grau de liberdade	MQ	Valor-F	Fa	Valor-p	F > Fa
Mols	636,2	2	318,1	4,369	3,354	0,022707	Significativo
Idade	367,7	2	183,8	2,525	3,354	0,098809	Não é significativo
Mols*Idade	548,8	4	137,2	1,884	2,728	0,142120	Não é significativo
Error	1966,0	27	72,8				

Figura 39 - Efeito na resistência à compressão pela interação da molaridade e idade para MK

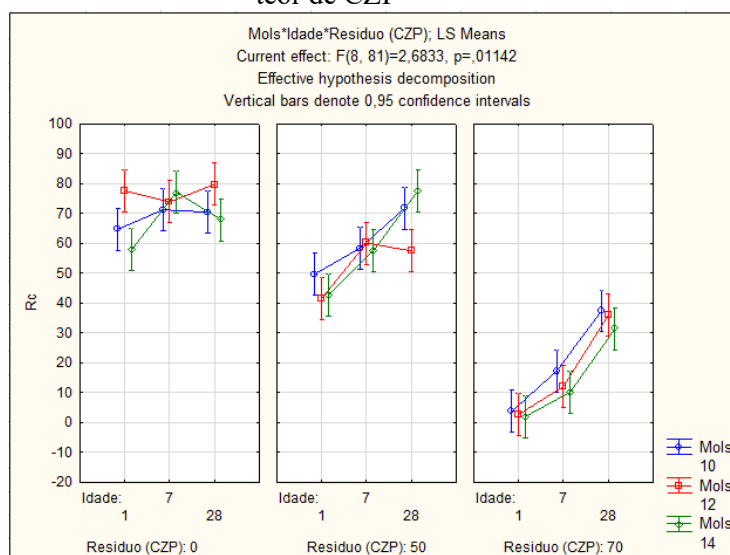


Para as pastas com CZP e LV, avaliou-se a influência do teor dos materiais, da molaridade e da idade na resistência à compressão. A análise ANOVA (Tabela 13) revelou que, nas pastas binárias MK-CZP, a molaridade não afeta significativamente a resistência. No entanto, a idade, o teor de substituição e suas interações têm influência significativa. O aumento do teor de CZP impactou os resultados da resistência, com mudanças notáveis ao longo do tempo. Tanto a idade quanto o teor de CZP apresentaram forte influência na resistência ($p < 0,001$). A Figura 40 ilustrou graficamente a interação entre molaridade e teor de CZP, e entre molaridade, idade e teor de CZP.

Tabela 13 - ANOVA para resistência à compressão (Substituição do MK por CZP)

Efeitos	Testes Univariados de Significância para Resistência à compressão						
	QS	Grau de liberdade	MQ	Valor-F	Fa	Valor-p	F>Fa
Concentração Molar	107,3	2	53,6	1,072	3,10931	0,347009	Não é significativo
Idade	7791,7	2	3895,9	77,896	3,10931	0,000000	Significativo
Teor de CZP	57139,1	2	28569,6	571,237	3,10931	0,000000	Significativo
Mols*Idade	210,1	4	52,5	1,050	2,48444	0,386721	Não é significativo
Mols*CZP	1025,8	4	256,4	5,128	2,48444	0,000984	Significativo
Idade*CZP	2591,7	4	647,9	12,955	2,48444	0,000000	Significativo
Mols*Idade*CZP	1073,6	8	134,2	2,683	2,05488	0,011422	Significativo
Resíduo	4051,1	81	50,0				

Figura 40 - Efeito na resistência à compressão pela interação da molaridade, idade e teor de CZP

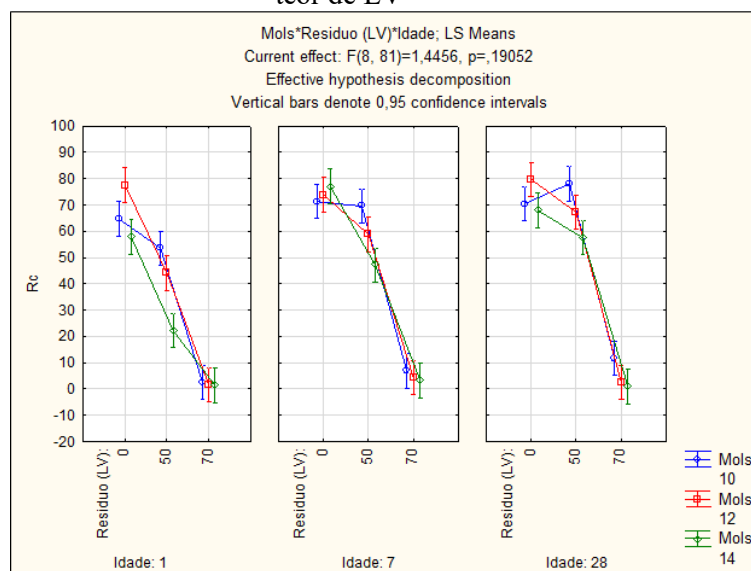


Para as pastas com LV, a análise ANOVA mostrou que todos os parâmetros influenciam significativamente a resistência mecânica das pastas binárias MK-LV (Tabela 14). A Figura 41 ilustra graficamente a interação entre a molaridade e o teor de LV, e entre a molaridade, a idade e o teor de LV.

Tabela 14 - ANOVA para resistência à compressão (Substituição do MK por LV)

Efeitos	Testes Univariados de Significância para Resistência à compressão						F>Fa
	QS	Grau de liberdade	MQ	Valor-F	Fa	Valor-p	
Concentração molar	2169,7	2	1084,9	25,403	3,109	0,000000	Significativo
Teor de LV	89188,1	2	44594,1	1044,215	3,109	0,000000	Significativo
Idade	3016,5	2	1508,2	35,317	3,109	0,000000	Significativo
Mols*Teor LV	2374,5	4	593,6	13,901	2,484	0,000000	Significativo
Mols*Idade	375,6	4	93,9	2,199	2,484	0,076407	Não é significativo
Teor LV*Idade	2204,6	4	551,1	12,906	2,484	0,000000	Significativo
Mols*Teor LV*Idade	493,9	8	61,7	1,446	2,055	0,190519	Não é significativo
Resíduo	3459,2	81	42,7				

Figura 41 - Efeito na resistência à compressão pela interação da molaridade, idade e teor de LV



Com base nos resultados da resistência à compressão e na análise realizada, a concentração molar de 10 M de NaOH demonstrou ser suficiente para ativar os precursores CZP e LV em combinação com o MK. Essa concentração proporcionou melhor resistência em idades iniciais e avançadas, sendo mais benéfica para a maioria das pastas. Além disso, o uso de 10 M de NaOH reduz o consumo desse ativador, contribuindo para a redução do custo do material desenvolvido.

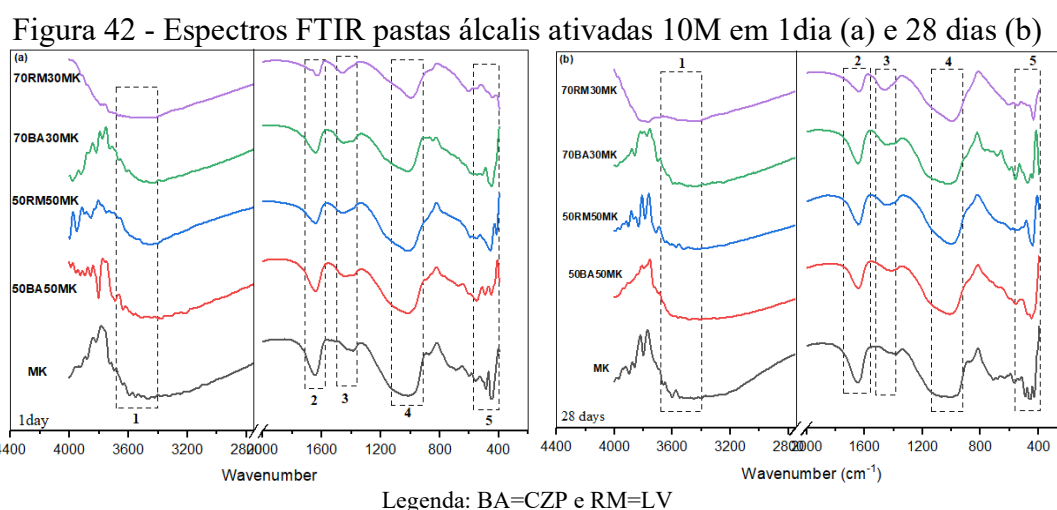
A utilização do MK permitiu a ativação de precursores menos reativos, como CZP e LV, possibilitando o uso de até 70% desses materiais sem a necessidade de pré-ativação por cura térmica, o que contribui para a valorização desses resíduos.

Este estudo confirma que a lama vermelha e a cinza pesada, quando utilizadas em proporções adequadas em relação ao Metacaulim, são materiais viáveis para a produção de materiais álcali-ativados (AA). As análises de microestrutura foram realizadas em amostras produzidas com ativador alcalino na concentração de 10M.

4.2.2.3. Análise Espectroscopia – FTIR das pastas AA

A Figura 42 mostra os espectros FTIR das pastas avaliadas nas idades de 1 e 28 dias, onde seis bandas bem definidas estão presentes. A primeira banda (1), localizada em torno de 3500 cm^{-1} , corresponde à ligação do grupo O-H (Li et al. 2023). A segunda banda, localizada entre $1750\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, refere-se à deformação angular da banda H-O-H (TAMBARA et al. 2022) e é caracterizada pelas moléculas de água que foram

absorvidas pela superfície ou capturadas nas cavidades da estrutura, indicando ainda a presença de água cristalina na estrutura do geopolímero (ZHANG et al. 2020). A intensidade dessa faixa aumentou aos 28 dias, o que pode ser atribuído à cura em temperatura ambiente e alta umidade relativa (UR). A banda (3), localizada aproximadamente em 1450 cm^{-1} , corresponde ao alongamento O–C–O, o que implica na hidratação e carbonatação dos álcalis ativados e pode estar associada à formação de carbonato devido à reação do Hidróxido de Sódio com o CO_2 atmosférico (Gao et al. 2014).



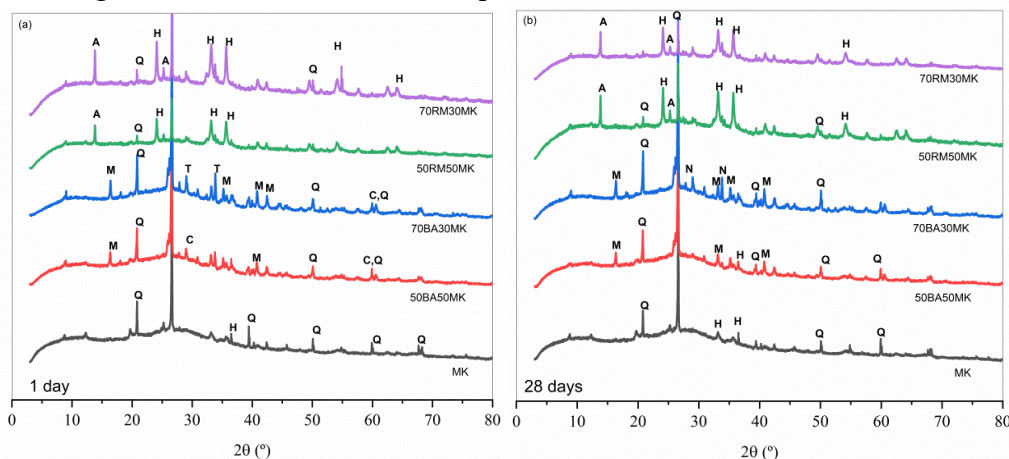
A banda (4), localizada aproximadamente em 1000 cm^{-1} , corresponde à ligação Si–O–T, onde T pode ser Si ou Al. Segundo Nuernberg et al. (2021), esta banda indica a transformação do aluminossilicato ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) no íon ortossilicato em função do álcali utilizado, nomeadamente NaOH. Xi e Ozbakkaloglu (2015) associaram esta banda ao gel N–A–S–H. As pastas MK revelaram um maior alongamento da vibração desta banda no primeiro dia, corroborando o alto ganho de resistência em 24 horas. Um deslocamento da banda principal, localizada em aproximadamente 1000 cm^{-1} , pode ser atribuído a números de ondas mais baixos em todas as pastas após 28 dias. Este fenômeno é indicativo da formação de um gel de aluminossilicato (Li et al. 2023). O maior desenvolvimento mecânico nas amostras com CZP e LV aos 28 dias pode estar relacionado à maior formação de gel N–A–S–H. A banda (5), localizada entre 560 e 440 cm^{-1} , é equivalente ao tetraedro de sílica (SiO_4) e corresponde às bandas Si–O–Al e Si–O–Si (MENDES et al. 2020).

4.2.2.4. Análise das fases mineralógicas das pastas AA

A difração de raios X (DRX) foi realizada para avaliar a formação das fases mineralógicas das amostras, e a Figura 43 apresenta os difratogramas obtidos. Observou-se um halo amorfo na amostra de MK puro em 1 dia, entre 18° – 35° 2θ , característico de geopolímeros amorfos (LIU et al. 2020). Essa ampla reflexão é mais pronunciada nas pastas de 100% MK aos 1 e 28 dias, mas menos evidente nas demais misturas, sendo sutil na pasta 50MK50LV aos 28 dias, o que sugere um maior grau de geopolimerização nas pastas de MK puro (HE et al. 2012). Essa observação pode explicar a maior resistência à compressão das pastas de MK, especialmente em 1 dia.

Além disso, os picos agudos das fases cristalinas presentes nas matérias-primas são observados nos padrões de DRX de todos os geopolímeros. Esses picos indicam que as fases cristalinas não participam da reação de geopolimerização, atuando como cargas inertes nas pastas álcali-ativadas (MENDES et al. 2020). No entanto, alguns picos cristalinos diminuíram em intensidade aos 28 dias, devido à dissolução dos minerais (WAN et al. 2017).

Figura 43 - Padrões de DRX de pastas AA em 1 dia (a) e 28 dias (b)



(Legend: H: hematita (código 64599), M: mulita (código 66448); Q: quartzo (código 62404); A: aluminossilicato de sódio (código 27649); N: carbonato de sódio hidratado (código 6293).

Os padrões de DRX revelaram a presença de uma zeólita mineral apenas nas pastas MK. MK é um produto da calcinação do caulim amplamente utilizado como matéria-prima de aluminossilicato para ativação alcalina ou geopolimerização. O MK é utilizado para fabricar zeólita devido à sua composição química (PROVIS et al. 2005; MEJÍA et al. 2016). Picos relacionados às espécies zeolíticas de Goosecreekita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foram observados apenas no MK (entre 10° e 19° 2θ).

Os minerais zeólitos exibem alta resistência e são formados por reações entre composições OH^- e Si-Al em condições altamente alcalinas. Com uma estrutura de cadeia longa semelhante à de um polímero orgânico, as zeólitas podem formar ligações químicas com $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{4-}$ tetraedros na superfície de partículas minerais por meio de dihidroxilação (LIANG et al. 2019). A alta resistência e as excelentes propriedades físicas e químicas das zeólitas podem ser atribuídas à formação dessas ligações químicas.

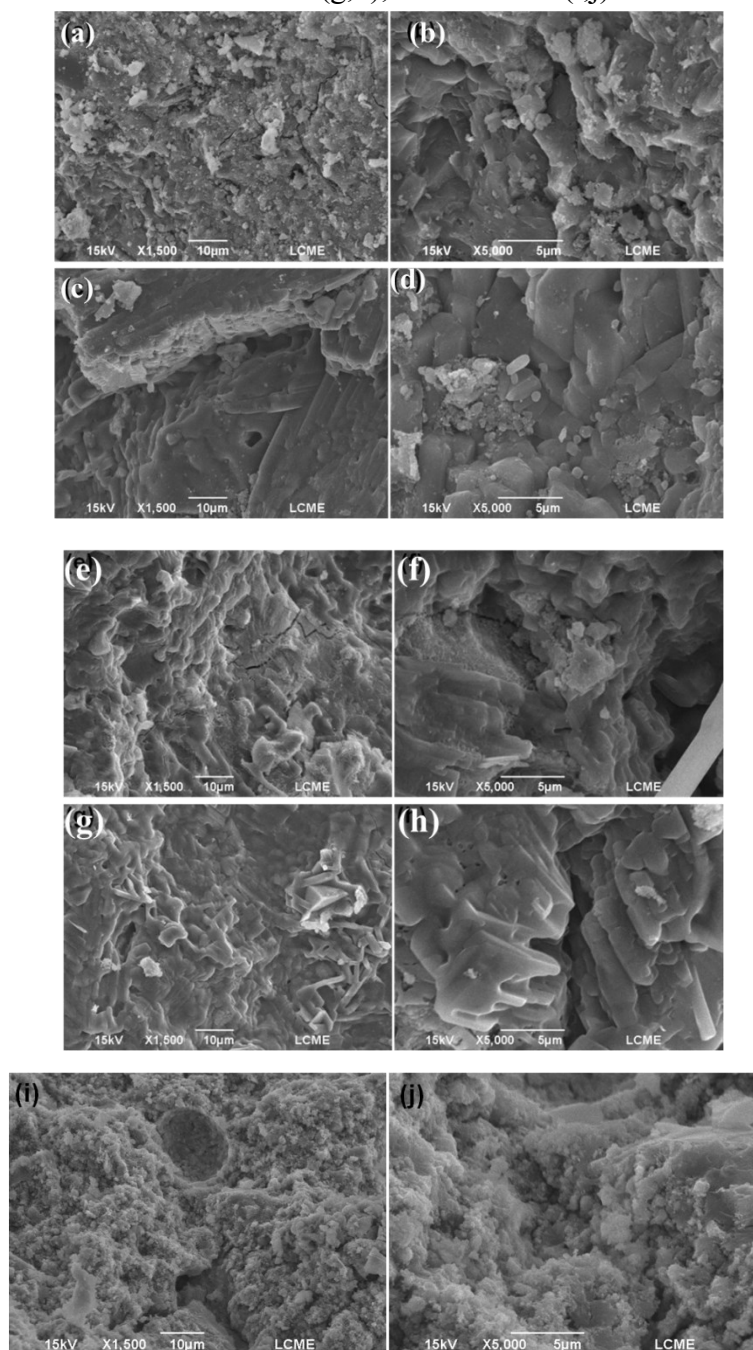
4.2.2.5. Análise da microestrutura através do MEV

Uma estrutura compacta e contínua, semelhante a um gel, é evidente nas amostras contendo apenas MK (Figura 44 (a)-(b)). Apesar de pequenas fissuras e partículas de MK não reagidas, a microestrutura do álcali ativado à base de MK exibe uma matriz mais densa em comparação com as que incorporaram CZP e LV. As Figuras 44 (c)-(d) mostram a micrografia do MEV da pasta 50MK50CZP, revelando uma matriz densa atribuída à presença de gel geopolímero.

O grau de polimerização da CZP diminuiu com a redução da proporção de massa de MK. Isso é evidente nas micrografias MEV apresentadas na Figura 44 (e), onde, no traço 30MK70CZP, uma pequena porção de CZP permanece sem reagir durante o processo de geopolimerização e se integra à estrutura da pasta endurecida. Este fenômeno pode ser atribuído à reação relativamente lenta da cinza pesada à temperatura ambiente (NIEVES et al. 2020).

A microestrutura da amostra apresenta-se relativamente densa, com alguns materiais iniciais não reagidos ainda visíveis, mas com uma composição geral bastante uniforme. Estudos demonstram que o MK pode aumentar o grau de polimerização de CZP e LV, promovendo a formação de géis mais favoráveis na matriz. Amostras de CZP e LV contendo MK exibem maior resistência e rigidez em comparação com aquelas sem MK, corroborando resultados de pesquisas anteriores (DU et al. 2023; TAMBARA et al. 2021; HAJJAJI et al. 2013). A resistência à compressão do geopolímero é atribuída às ligações químicas formadas no gel de aluminossilicato (Al-Si) e à interação química entre os géis geopoliméricos e as partículas não reagidas (KUMAR E REVATHI, 2020).

Figura 44 - Capturas da MEV do MK (a,b), 50MK50CZP (c,d), 30MK70CPZ (e,f), 50MK50LV (g,h), 30MK70LV (i,j)



Considerações finais da Etapa 02

Quando CZP e LV foram combinados com uma fonte de Si e Al reativos do MK, garantiu-se excelente desempenho e a valorização desses rejeitos através de seu uso em ativação alcalina. O uso de MK assegura a ativação de precursores de baixo teor de cálcio,

como CZP e LV, e baixa reatividade, permitindo o uso de até 70% desses materiais sem pré-ativação por cura térmica, resultando na valorização desses materiais.

O baixo grau de reatividade da CZP e LV resultou em menor fluxo de calor e respostas de calor total. Esse fenômeno está associado à dissolução insuficiente desses precursores. O MK aumenta consideravelmente o fluxo de calor e as respostas de calor total, indicando um aumento no grau de reação desses materiais.

A análise de FTIR revelou que a banda característica Si–O–T — típica do processo de geopolimerização — em todas as composições de ativação alcalina estava associada à formação do gel N–A–S–H. Os geopolímeros com CZP e LV exibiram maior alongamento em 28 dias, o que corroborou com as propriedades mecânicas aprimoradas nesta idade.

Com 70% de CZP e LV, a pasta endureceu após 24 horas de cura à temperatura ambiente, e a resistência à compressão média para esse teor foi de 25 MPa em 28 dias. Valores de resistência à compressão superiores a 50 MPa foram atingidos em 1 dia com o uso de 50% de CZP ou 50% de LV, e os resultados em 28 dias foram superiores a 70 MPa.

Assim, CZP e LV podem ser usados como matérias-primas para a síntese de geopolímeros com MK para a produção de materiais Álcali-ativado, pois o uso de até 50% desses resíduos pode atingir propriedades equivalentes e superiores às das matrizes sintetizadas usando apenas MK.

A capacidade de usar até 50% de CZP e LV no lugar de MK não apenas apoia uma economia circular, mas também se alinha com os objetivos de desenvolvimento sustentável, minimizando o desperdício e conservando recursos.

Referências da Etapa 02

- Asim, N.; Alghoul, M.; Mohammad, M.; Amin, M.H.; Akhtaruzzaman, M.; Amin, N.; Sopian, K., 2019. Emerging sustainable solutions for depollution: geopolymers. Construction and Building Material. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.043>
- Bernal, A.A.; Provis, J.L.; Myers, R.J.; San Nicolas, R.; Van Deventer, J.S.J., 2014. Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate activated slag binders. Materials and Structures 48, 517–529. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0412-6>
- Chindaprasirt, P.; Juturapitakkul, C.; Chalee, W.; Rattanasak, U., 2009. Comparative Study on the Characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. Waste Management 29, 539-543.

- Davidovits, J., 1979. Synthesis of new high temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites. Pactec '79. Society of Plastic Engineers, Brookfield Center, USA.
- Depoi, F. S.; Pozebon, D.; Kalkreuth, W. D., 2008. Chemical characterization of feed 114 coals and combustion-by-products from brazilian power plants. *International Journal of Coal Geology* 76(3), 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.013>
- Du, Z.; Sheng, S.; Gou, J., 2023. Effect of composite activators on mechanical properties, hydration activity and microstructure of red mud-based geopolymer. *Journal of Materials Research and Technology* 24, 8077-8085. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.049>
- Gao, K.; Lin, K-L.; Wang, D.; Hwang, C-L.; Shiu, H-S.; Chang, Y.M.; Cheng, T.W., 2014. Effects $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano- SiO_2 metakaolin-based geopolymers. *Construction and Building Materials* 53, 503–510. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.003>
- Hajjaji, W., Andrejkovicová, S.; Zanelli, C.; Alshaaer, M.; Dondi, M.; Labrincha, J.A.; Rocha, F., 2013. Composition and Technological properties of geopolymers based on Metakaolin and red mud. *Materials and Design* 52, 648-654. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.058>
- He, J.; Zhang, J.; Yu, Y. Zhang, G., 2012. The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: a comparative study. *Construction and Building Materials* 30, 80–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.011>
- Heah, C.Y., Kamarudin, H., Bakri, A.M.M.A., Binhussain, M., Luqman, M., Nizar, I.K., Ruzaidi, C.M., Liew, Y.M., 2011. Effect of curing profile on kaolin-based geopolymers. *Physics Procedia* 22, 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.11.048>
- Huang, G.; Ji, Y.; Li, J.; Zhang, X. Liu; Liu, B., 2019. Effect of activated silica on polymerization mechanism and strength development of mswi bottom ash alkali-activated mortars. *Construction and Building Materials* 201, 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.125>.
- Ivanovic, M.; Kljajević, L.; Gulicovski, J.; Petkovic, M.; Jankovic-Castvan, I.; Bučevac, D.; Nenadović, S., 2020. The effect of the concentration of alkaline activator and aging time on the structure of metakaolin based geopolymer. *Science of Sintering* 52, 219–229. <https://doi.org/10.2298/sos2002219i>
- Kang, S. P.; Kwon, S. J., 2017. Effects of red mud and alkali-activated slag cement on efflorescence in cement mortar. *Construction and Building Materials* 133, 459–467. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.123>
- Kaze, C.T., Lecomte-Nana, G.L.; Kamseu, E.; Camacho, P.S.; Yorkshire, A.S.; Provis, J.L., Duttine, M., Wattiaux, A., Melo, U.C., 2021. Mechanical and physical properties of inorganic polymer cement made of iron-rich laterite and lateritic clay: a comparative study. *Cement and Concrete Research* 140, 106320. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106320>
- Kaya, K.; Soyer-Uzun, S., 2016. Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud–metakaolin based geopolymer systems. *Ceramics International* 42, 7406–7413. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.144>
- Kumar, M.L.; Revathi, V., 2020. Microstructural properties of alkali-activated metakaolin and bottom ash geopolymer. *Arabian Journal for Science and Engineering* 45, 4235–4246. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04417-6>

Kong, D.L.Y.; Sanjayan, J.G.; Sagoe-Crentsil., 2007. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. *Cement and Concrete Research* 37, 1583-1589.

Li, J.; Li, Q.; Chen, P.; Yao, K.; Wang, P.; Ming, Y.; Yi, J.; Zhi, L., 2023. The effect of Bayer red mud blending on the mechanical properties of alkali-activated slag-red mud and the mechanism. *Applied Sciences* 13(1), 452. <https://doi.org/10.3390/app13010452>

Liang, G., Zhu, H., Zhang, Z., Wu, Q., Du, J., 2019. Investigation of the waterproof property of alkali-activated metakaolin geopolymer added with rice husk ash. *Journal of Cleaner Production* 230, 603–612. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.111>

Liu, J.; Li, X.; Lu, Y.; Bai, X., 2020. Effects of Na/Al ratio on mechanical properties and microstructure of red mud-coal metakaolin geopolymer. *Construction and Building Materials* 263, 120653 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120653>

Longhi, M.A.; Rodriguez, E.D.; Bernal, S.A.; Provis, J.L.; Kirchheim, A.P., 2021. Binary alkali-activated systems obtained by the valorization of calcined kaolin sludge and bottom ash. *Advances in Cement Research* 34, 67-79. <https://doi.org/10.1680/jadcr.20.00098>

MEDINA, C.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I.; FRÍAS, M. "Freeze-thaw resistance of recycled aggregate mortars with silica fume or metakaolin". *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 3, p. 274-281, 2010.

Mejía, J.M.; Gutiérrez, R.M.; Montes, C., 2016. Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder. *Journal of Cleaner Production* 118, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.057>

Mendes, B.; Andrade, I. K.; Carvalho, J.M.; Pedroti, L.; Oliveira Júnior, A., 2020. Assessment of mechanical and microstructural properties of geopolymers produced from metakaolin, silica fume, and red mud. *Applied Ceramic Technology* 18(1), 262–274. <https://doi.org/10.1111/ijac.13635>

Nath, H.; Sahoo, A., 2014. A study on the characterization of red mud. *International Journal on Applied Bio-engineering* 8(1), 1-4. <http://dx.doi.org/10.18000/ijabeg.10118>

Nieves, L. J. J., Elyseu, F., Goulart, S., Pereira, M. S., Valvassori, E. Z., Bernardin, A. M., 2020. Use of fly and bottom ashes from a thermoelectrical plant in the synthesis of geopolymers: evaluation of reaction efficiency. *Energy Geoscience* 2(2), 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.engeos.2020.09.00>.

Nuernberg, N.B.S; Niero, D.F.; Bernardin, A.M., 2021. Valorization of rice husk ash and aluminum anodizing sludge as precursors for the synthesis of geopolymers. *Journal of Cleaner Production* 298, 126770. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126770>

Palomo, A.; Krivenko, P.; Garcia-Lodeiro, I.; Kavalerova, E.; Maltseva, O.; Fernández-Jiménez, A., 2014. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción* 64, 1-24. <https://doi.org/10.3989/mc.2014.00314>

Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Van Deventer, S.J., 2005. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chemical materials*, vol 17, 3075–3085. <https://doi.org/10.1021/cm050230i>

- Rocha, T.S.; Dias, D.P.; França, F.C.C.; Guerra, R.R.S.; Marques, L.R.C.O., 2018. Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na⁺ and K⁺). *Construction and Building Materials* 178, 453–461. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.172>
- Ryu, G.S.; Lee, Y.B.; Koh, K.T.; Chunh, Y.S., 2013. The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. *Construction and Building Materials* 47, 409–418. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.069>
- Singh, S., Aswath, M.U., Ranganath, R.V., 2018. Effect of mechanical activation of red mud on the strength of geopolymer binder. *Construction and Building Materials* 177, 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.096>
- Sun, Z.; vollpracht, A., 2018. Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag. *Cement and Concrete Research* 103, 110–122. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.004>
- Tambara Júnior, L. U. D.; Cheriaf, M.; Rocha, J. C., 2018. Development of alkaline-activated self-leveling hybrid mortar ash-based composites. *Materials* 11(10), 1829. <https://doi.org/10.3390/ma11101829>
- Tambara Júnior, L. U. D., Madeleing, T.B., Cheriaf, M., Gleize, P. J. P., Rocha, J. C., 2021. Effect of bottom ash waste on the rheology and durability of alkali activation pastes. *Case Studies in Construction Materials* 16, e00790. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00790>
- Topçu, I.B.; Toprak, M.U.; Uygunoglu, T., 2014. Durability and microstructure characteristics of alkali activated coal bottom ash geopolymer cement. *Journal of Cleaner Production* 81, 211–217. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.037>
- Villaquirán-Caicedo, M. A.; Mejía de Gutiérrez, R., 2021. Comparison of different activators for alkaline activation of construction and demolition wastes. *Construction and Building Materials* 281, 122599. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122599>
- Wan, Q.; Rao, F.; Song, S.; García, R.E.; Estrella, R.M.; Patiño, C.L.; Zhang, Y., 2017. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended si/al ratios. *Cement and Concrete Composites* 79, 45–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.01.014>
- Xi, T., Ozbakkaloglu, T., 2015. Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Ceramics International* 41, 5945–5958. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.031>
- Xie, X., Liu, T., Zhang, J., Zheng, Y., Gao, J., 2023. Effect of acid-activator characteristics on the early hydration behavior and properties of metakaolin-based geopolymer. *Journal of Building Engineering* 72, 106608. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.106608>
- Zhang, J., Li, S., Li, Z., Liu, C., Gao, Y., 2020. Feasibility study of red mud for geopolymer preparation: effect of particle size fraction. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 22(5), 1328–1338. <https://doi.org/10.1007/s10163-020-01023-4>

4.3. ETAPA 03 – ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO CIMENTO EXPANSIVO À BASE DE CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO (CAC) E GESSO CALCINADO PARA DESSULFURIZAÇÃO DE GASES DE COMBUSTÃO (FGD)

RESUMO

O objetivo desta etapa foi investigar o comportamento de hidratação e as propriedades físicas de misturas de Aluminato de Cálcio com sulfato de cálcio, visando desenvolver um novo material cimentício expansivo para compensar a retração. Os sistemas compostos por cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) e gesso residual da dessulfurização de gases de combustão (FGD) foram analisados quanto ao calor de hidratação, tempo de pega, resistências à compressão e flexão, expansão linear e produtos de hidratação formados.

A adição de 30% de FGD proporcionou uma taxa de expansão de 80%, aumento de 20% na resistência à compressão, redução de 16% na porosidade e formação significativa de etringita, o principal produto expansivo. Nesta mistura, 37% dos produtos de hidratação eram etringita. Os resultados demonstraram que o sistema CAC-FGD possui propriedades cimentícias que atendem aos requisitos técnicos da ASTM C845 para cimento expansivo, evidenciando o impacto positivo do gesso FGD nas propriedades do cimento de Aluminato de Cálcio.

Artigo da Etapa aceito e em fase de publicação na revista *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, com título “Analysis and technical characterization of a new expansive cement based on Calcium aluminate cement (CAC) and calcined gypsum for flue gas desulfurization (FGD)”

Objetivo geral

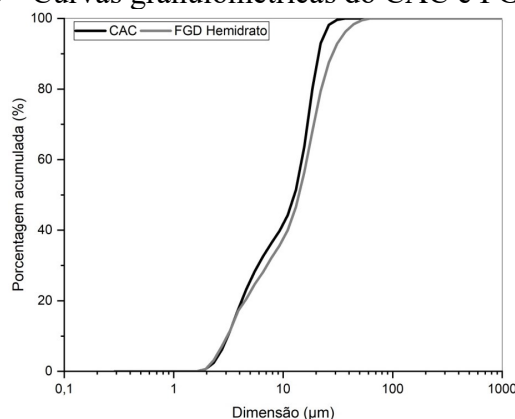
Analisar a composição CAC-FGD que se enquadra na classificação de cimento expansivo para ser utilizado como aditivo compensador de retração.

Objetivos específicos da etapa:

- Analisar o comportamento do aglomerante CAC com diferentes teores de FGD (10%, 15%, 20%, e 30%);
- Analisar e classificar os compostos binários como aglomerante expansivo de acordo com os requisitos técnicos da ASTM C845 (ASTM, 2018);
- Definir a melhor composição binária para utilização como aditivo expansivo.

Para a composição do sistema expansivo, Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) do tipo Fondu da Lafarge e gesso de dessulfurização de gases de combustão (FGD) foram utilizados como fonte de sulfato de cálcio. O CAC tem uma massa específica de $3,08 \text{ g/cm}^3$ e uma área superficial Blaine de $5684,66 \text{ m}^2/\text{kg}$. Após todo o processo de preparação, o gesso FGD apresentou massa específica de $2,43 \text{ g/cm}^3$ e uma área superficial Blaine de $3277,43 \text{ m}^2/\text{kg}$. As partículas de gesso FGD utilizadas na pesquisa passaram por uma peneira de malha de $0,15 \text{ mm}$. A distribuição granulométrica do Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) e do hemi-hidrato de gesso FGD foi obtida por granulometria a laser. A Figura 45 mostra as curvas de ambos os materiais, onde se observa que CAC e FGD apresentam semelhanças. O diâmetro mediano (D_{50}) do CAC e do FGD é de $12,73 \text{ }\mu\text{m}$ e $13,74 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente.

Figura 45 - Curvas granulométricas do CAC e FGD (Hemi)

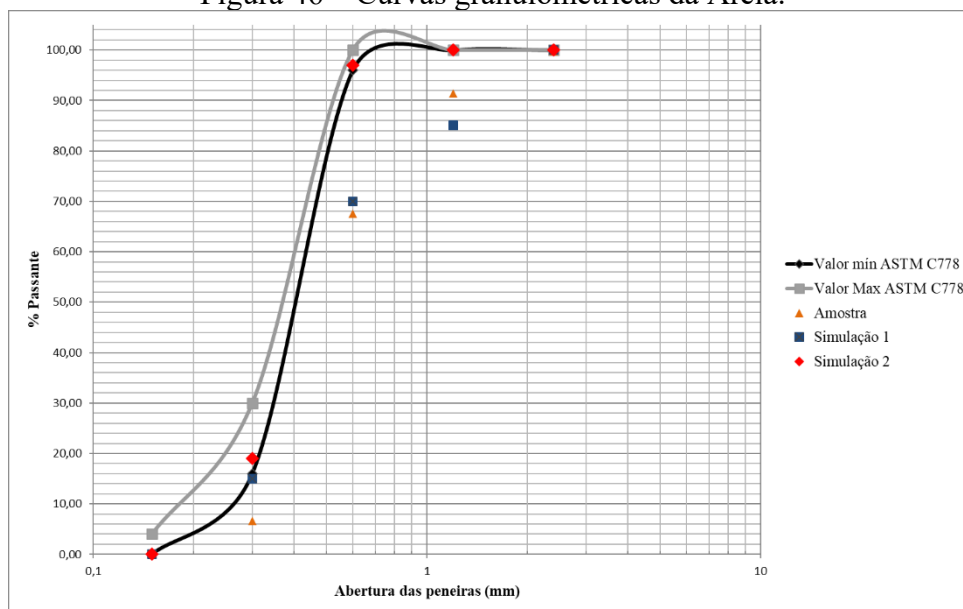


A composição química e as fases mineralógicas dos materiais são detalhadas nos resultados da caracterização.

A areia normal utilizada foi proveniente do IPT. Para atender aos requisitos da norma ASTM C778 (ASTM, 2021), foi realizada uma simulação das proporções de areia em diferentes aberturas de peneira, buscando aproximar-se das recomendações. A Figura 46 apresenta o gráfico das curvas resultantes dessa simulação.

A simulação 2 demonstrou o melhor ajuste à curva de distribuição granulométrica, utilizando a seguinte composição: 3% da areia retida na peneira de abertura $0,6 \text{ mm}$; 78% na peneira de $0,3 \text{ mm}$; 19% na peneira de $0,15 \text{ mm}$. O módulo de finura dessa areia foi de 1,84.

Figura 46 – Curvas granulométricas da Areia.

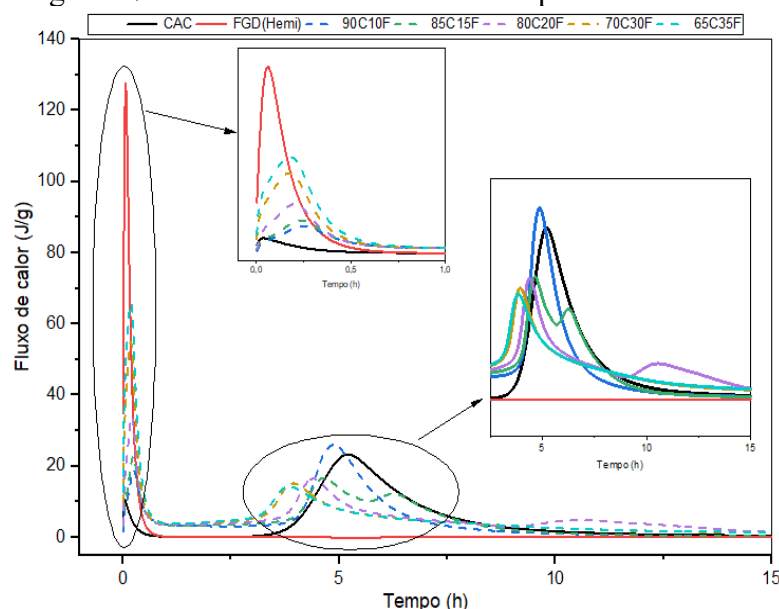


4.3.1. Calorimetria por condução isotérmica em Pastas

Para auxiliar na definição dos traços das argamassas, realizou-se um teste de calorimetria, analisando o comportamento do cimento e do gesso FGD, isoladamente e em cinco proporções de substituição. Essa análise permitiu verificar o tempo de reação dos aglomerantes, a consistência do material e os produtos de reação formados. As pastas foram preparadas com relação água/cimento (a/c) de 0,45, e os teores de FGD utilizados em substituição ao CAC foram de 10, 15, 20, 30 e 35%. A incorporação de FGD no sistema CAC-FGD acelerou a hidratação do cimento e intensificou o fluxo de calor no pico principal de hidratação (Figura 47), devido à rápida hidratação exotérmica do gesso FGD.

No período de pré-indução, o sistema CAC-FGD liberou calor rapidamente após a mistura com água, com maior reação nos primeiros minutos em teores mais altos de FGD. Essas curvas exotérmicas apresentaram um pico inicial na primeira hora, indicando a formação de etringita (AFt) como principal produto de hidratação. A liberação de sulfato pela dissolução do gesso FGD satura a fase líquida, resultando na rápida precipitação da AFt e permitindo a progressão da hidratação para a segunda etapa (XU et al. 2017).

Figura 47- Curvas de fluxo de calor das pastas CAC-FGD



O primeiro pico exotérmico, além da dissolução do gesso e precipitação da AFt, pode corresponder à hidratação do CA e CA₂ (aluminato monocálcico e dicálcico) (ZHANG et al. 2018b). Em seguida, a hidratação prossegue para o período de indução, caracterizado pela baixa liberação de calor.

Observa-se um período de indução mais longo para o traço com CAC puro, indicando uma dissolução mais lenta do aluminato. Quanto maior o teor de FGD, menor o período de indução, dando início ao período de aceleração com o segundo pico exotérmico. Este pico é caracterizado pela dissolução do CA e gesso, e pela precipitação de etringita (AFt) e hidróxido de alumínio (AH₃), que se tornam as principais fases de hidratação nas composições binárias CAC-\$ (BIZZOZERO, GOSSELIN & SCRIVENER, 2014), conforme descrito na Equação (12).

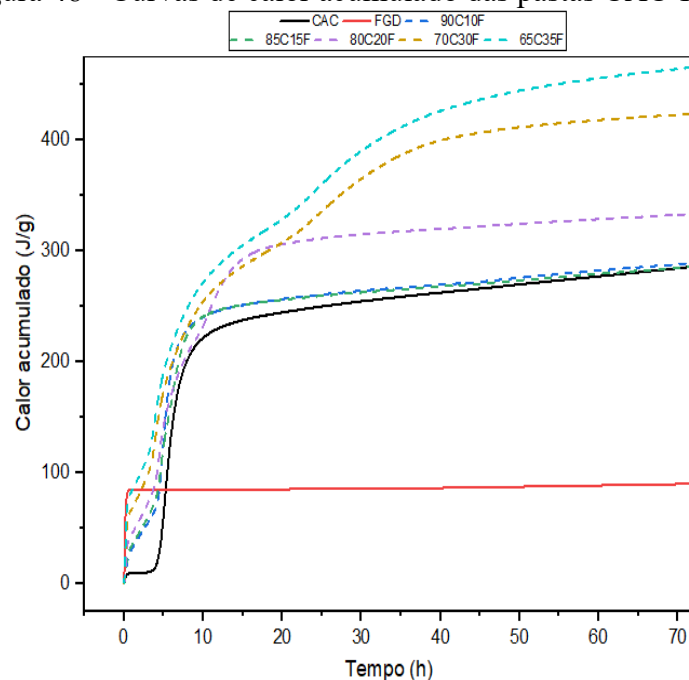
No entanto, de acordo com Xu et al. (2017), devido à falta de sulfato na solução dos poros, a AFt formada pode ser convertida em AFm (monossulfato), resultando na formação do terceiro pico (pastas com 10% e 15% de FGD). A formação do terceiro pico, observada nos sistemas com 10% e 15% de FGD, é causada pelo esgotamento do gesso e precipitação da fase de monoaluminato de Cálcio (AFm) (LOU E GUAN, 2010). Para as pastas com teor de FGD acima de 20%, há apenas duas fases de liberação de calor, devido ao fornecimento suficiente de sulfato do gesso FGD, indicando que todo o processo de hidratação é controlado pela reação de formação da etringita.

Os compósitos com gesso FGD apresentaram uma liberação de calor cumulativa significativamente maior do que o CAC puro nas primeiras 5 horas (Figura 48). O CAC

puro exibiu uma liberação de calor acumulado muito baixa nas primeiras 5 horas, com um aumento rápido subsequente. Após 45 horas de hidratação, as pastas de CAC e com 10% de gesso FGD apresentaram liberação de calor cumulativa semelhante. A rápida dissolução do gesso hemi-hidratado acelerou a dissolução do Aluminato de Cálcio, intensificando a reação do cimento e aumentando a taxa de calor nos primeiros minutos de mistura. O sulfato de cálcio do FGD reagiu rapidamente com o Aluminato de Cálcio na fase inicial, e essa reação continuou de forma crescente para os teores de 10% e 15%, estabilizando-se após 13 horas. No entanto, para os teores de 20% e 30% de FGD, a taxa de calor acumulada continuou a crescer ao longo das 72 horas, indicando que o aumento do teor de sulfato de cálcio resulta em uma maior reação do aluminato.

O calor total acumulado das amostras CAC, 90C10F e 85C15F foi de 284 J/g, valor atingido em 12 horas pela amostra 65C35F e em 13 horas pelas amostras com 20% e 30% de gesso FGD, demonstrando o alto potencial de reação dessas amostras. Ao término do teste de calorimetria, o calor total acumulado em 72 horas foi de 334 J/g, 424 J/g e 466 J/g para as amostras com 20%, 30% e 35% de FGD, respectivamente.

Figura 48 - Curvas de calor acumulado das pastas CAC-FGD



4.3.2. Tempo de pega

Antes do ensaio de tempo de pega, realizou-se o teste de consistência normal do material. Cada traço recebeu uma quantidade diferente de agregado miúdo para atingir a consistência normal exigida pela ASTM C845 (ASTM, 2018), seguindo os procedimentos da norma ASTM C807 (ASTM, 2021). Durante o procedimento, as seguintes observações e análises foram registradas (Figura 49):

- O aumento do teor de gesso diminuiu o tempo de pega (inicial e final) e a trabalhabilidade das argamassas.
- Nos traços com 10% e 15% de FGD, após a obtenção da consistência normal, foi possível adicionar agregado miúdo na proporção 1:2,5 (cimento/areia). Durante este procedimento, observou-se um aumento da porosidade, com um material muito seco.
- Com 20% e 30% de FGD, a consistência normal foi alcançada após a adição de agregado miúdo na proporção 1:0,5 (cimento/areia). O material apresentou aspecto duro e seco, mas foi possível moldar o corpo de prova para análise da consistência e tempo de pega.
- O traço com 35% de FGD não apresentou condições de moldagem, pois durante a mistura o material endureceu antes da adição do agregado miúdo.

Figura 49 - Aspecto visual das argamassas binárias CAC-FGD

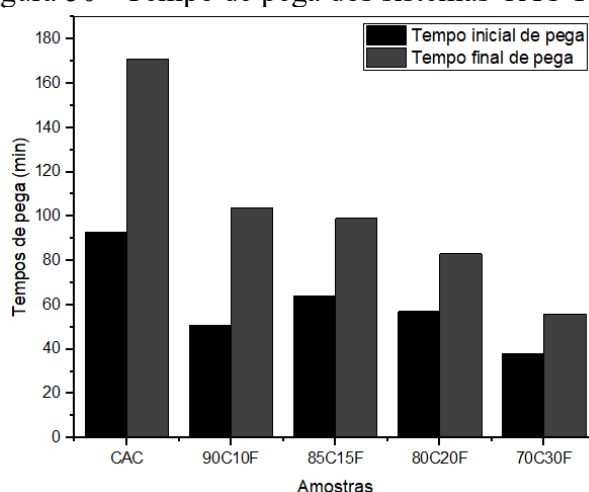


Para melhorar a trabalhabilidade e o tempo de manuseio da argamassa, foi utilizado um retardador de pega, o ácido tartárico, conforme recomendado em pesquisas anteriores com CAC-FGD e sistemas AA (MANFROI, 2014; TAMBARA, 2016; FRASSON, 2018).

Com a adição de 0,6% de ácido tartárico em relação à massa total dos materiais finos (CAC e FGD), um novo teste de tempo de pega foi realizado. Os tempos de pega inicial e final das argamassas são mostrados na Figura 50. Essa característica é importante para a indústria da construção civil, pois influencia diretamente a trabalhabilidade e o tempo operacional do material.

Em geral, observou-se que tanto o tempo de pega inicial quanto o final diminuem com o aumento do teor de gesso FGD. Portanto, a escolha de um aditivo compatível com os materiais utilizados é crucial para a produção de materiais cimentícios.

Figura 50 - Tempo de pega dos sistemas CAC-FGD



O tempo de pega inicial do CAC foi alcançado após 93 minutos, com um intervalo de 78 minutos entre o tempo inicial e final. Observou-se uma redução de aproximadamente 50% no tempo de pega inicial dos sistemas com gesso FGD hemi-hidratado, atribuída à rápida solubilidade do hemi-hidratado, que acelera as reações de hidratação, conforme observado nas curvas de calor da calorimetria (XU, WANG E ZHANG, 2012). A rápida pega é característica de sistemas expansivos ricos em sulfato de cálcio, adequados para materiais de reparo (Wang et al. 2023). O sulfato de cálcio (C\$) possui diferentes taxas de solubilidade e influencia a formação da etringita (TORRÉNS-MARTÍN E FERNÁNDEZ-CARRASCO, 2013). O hemi-hidratado, com maior taxa de dissolução (6,7 g/l, 20 °C), foi escolhido para promover a formação rápida e intensa de etringita durante a hidratação (ZHANG et al. 2018b).

Com base nesses resultados, o procedimento de mistura e os traços da argamassa foram definidos conforme a ASTM C305 (ASTM, 2020). A Tabela 15 apresenta o delineamento experimental. Para melhorar a trabalhabilidade, utilizou-se ácido tartárico

a 0,6% da massa do aglomerante. Duas relações água/cimento (a/c) foram utilizadas: 0,45 para resistência à compressão e flexão, e 0,5 para expansão irrestrita. Estas relações a/c são padronizadas pela ASTM C845 (ASTM, 2018), como explicado no tópico 3.1.4.

Tabela 15 - Proporções das argamassas CAC-FGD para 100g de aglomerantes

Sistemas	Proporções em massa (g)				
	CAC	FGD	Areia	Ácido Tártaro (%)	a/c
CAC	100	-	275	0,6	0,45 e 0,5
90C10F	90	10			0,45 e 0,5
85C15F	85	15			0,45 e 0,5
80C20F	80	20			0,45 e 0,5
70C30F	70	30			0,45 e 0,5

4.3.3. Resistência à compressão e à tração na flexão

Para a obtenção dos resultados 3 corpos-de-prova de cada amostra foram submetidos ao ensaio de resistência à tração na flexão e 6 corpos-de-prova no ensaio de resistência à compressão utilizando ao final a média das medições. A resistência à tração na flexão foi avaliada aos 7 e 28 dias, com os resultados apresentados na Figura 51. Aos 7 dias, as misturas com 10% a 20% de FGD apresentaram resistências aproximadamente 11% menores em comparação com o traço de referência (CAC). No entanto, o traço com 30% de FGD (hemi-hidratado) exibiu uma resistência à flexão 15% superior, atingindo um valor máximo de 6,96 MPa. Aos 28 dias, os teores de 20% e 30% de FGD alcançaram resistências à tração de 6,42 MPa e 7,65 MPa, respectivamente, representando um aumento de 3% e 18% em relação ao traço de CAC puro.

Os resultados da resistência à compressão das argamassas CAC-FGD são mostrados na Figura 52. A alta resistência inicial do CAC é atribuída à formação de hidratos hexagonais (CAH_{10} e C_2AH_8) como produtos de hidratação dominantes (Son et al. 2019). A composição com 30% de FGD apresentou a maior resistência à compressão entre todas as amostras, com resultados 20% e 18% superiores aos da argamassa de referência (CAC) aos 7 e 28 dias, respectivamente.

De acordo com a ASTM C-845, para ser classificada como cimento expansivo, a argamassa deve apresentar resistência à compressão mínima de 15 MPa aos 7 dias e 24 MPa aos 28 dias. Todos os traços atenderam a esse requisito, mas os traços com 20% e

30% de FGD se destacaram com resistências superiores. Aos 7 e 28 dias, o teor de 20% atingiu resistências médias de 25,79 MPa e 37,52 MPa, enquanto as argamassas com 30% de FGD alcançaram 29,78 MPa e 41,05 MPa, respectivamente.

Figura 51 - Resistência à tração na flexão CAC-FGD

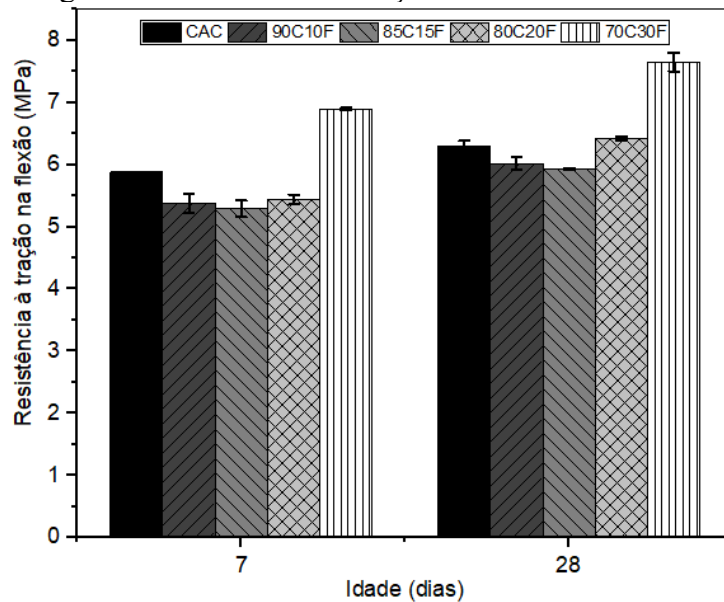
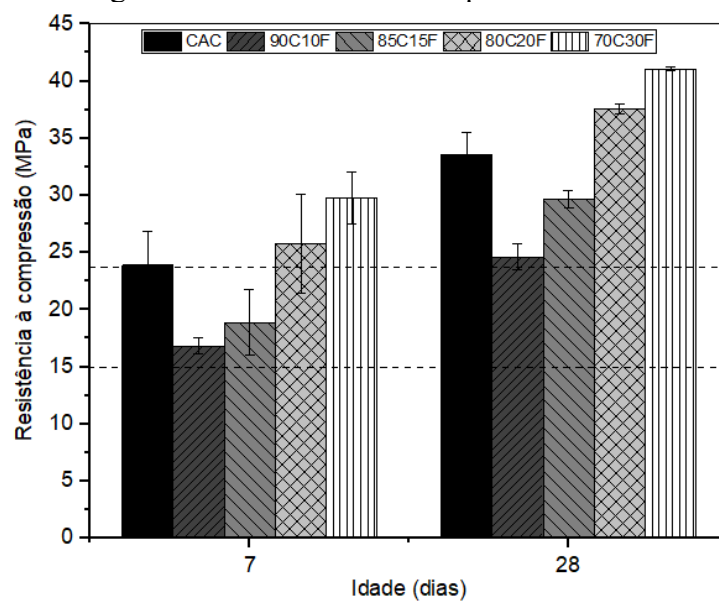


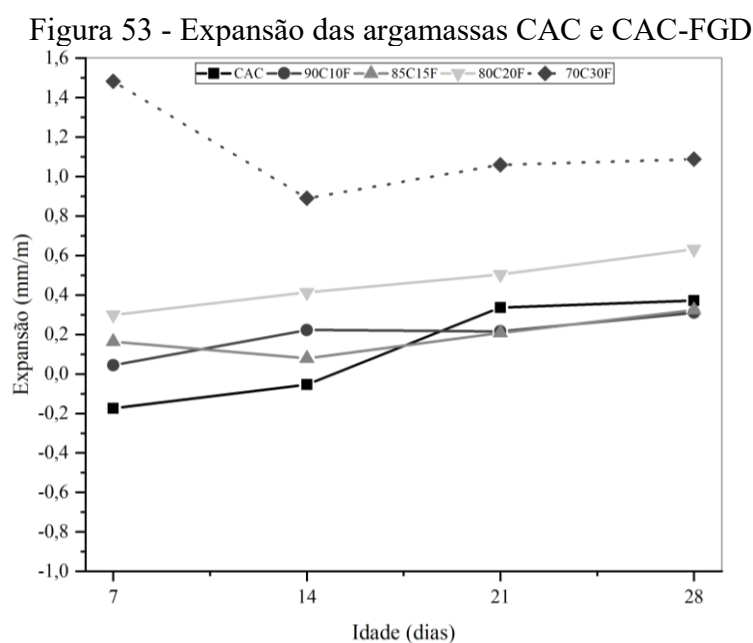
Figura 52 - Resistência à compressão CAC-FGD



4.3.4. Expansão linear irrestrita

As medições de expansão foram realizadas ao longo de 28 dias. A Figura 53 mostra a evolução da expansão para cada sistema analisado. De acordo com a ASTM C845, a técnica de expansão exige que o cimento apresente uma expansão entre 0,04% e 0,1% aos 7 dias, e que a porcentagem de expansão aos 28 dias não exceda 115% da expansão aos 7 dias, para ser classificado como cimento expansivo.

Aos 7 dias, todos os sistemas apresentaram expansão acima do recomendado, com o sistema 70C30F exibindo a maior expansão, de 1,74%. O sistema sem gesso FGD apresentou uma expansão de 0,75% em 7 dias, aproximadamente 56% menor que a do sistema 70C30F. O traço com 30% de FGD apresentou a maior expansão durante todo o período de teste, atingindo 2,02% aos 28 dias, com um crescimento de 83% em relação aos 7 dias, dentro do limite máximo estabelecido pela norma.



O uso de altos teores de sulfato de cálcio em sistemas com alumina tende a promover expansão. No entanto, proporções excessivas de sulfato de cálcio podem resultar em expansão excessiva, causando fissuras e quebra dos corpos de prova (BIZZOZERO, GOSSELIN E SCRIVENER, 2014). Nesta pesquisa, o teor de gesso foi otimizado para promover a expansão do sistema com CAC sem comprometer a integridade estrutural das amostras.

O aumento da expansão com o teor de SO_3 é atribuído à maior formação de etringita (ZHANG, ZHANG E ZHANG, 2021). De acordo com Xu et al. (2017), o aumento do teor de gesso fornece mais íons de alumina e sulfato, necessários para a formação de AFt e AH_3 , aumentando a probabilidade de expansão.

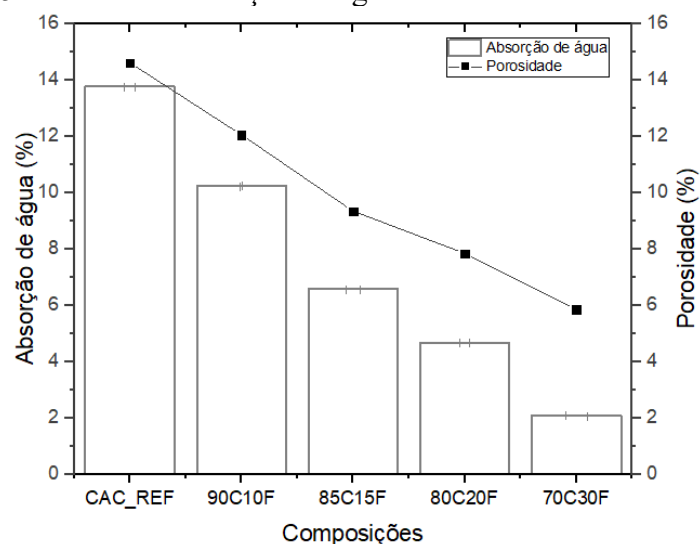
O processo de expansão é atribuído ao mecanismo de passagem da solução durante a formação da etringita (MEHDIPOUR E KHAYAT, 2018). Segundo Bizzozero, Gosselin e Scrivener (2014), a teoria da pressão de cristalização é o mecanismo de expansão mais plausível, e a expansão macroscópica está fortemente relacionada à supersaturação da etringita e à distribuição e confinamento dos cristais de etringita.

A etringita expansiva pode ser gerada na hidratação do sistema binário CAC-FGD, compensando a retração de materiais à base de cimento. No entanto, existe um teor de sulfato ideal para essa formação. Nos resultados de retração apresentados neste estudo, mais etringita será gerada na hidratação inicial com o aumento do teor de gesso, o que pode aumentar a expansão do sistema e envolver mais água livre, diminuindo assim a retração por secagem (ZHANG et al. 2018).

4.3.5. Absorção de água e índice de vazios

A porosidade desempenha um papel essencial no transporte de água dentro da argamassa, influenciando diretamente suas propriedades físicas e durabilidade. A porosidade pode ser classificada em porosidade aberta e porosidade fechada. A porosidade aberta é a proporção do volume de poros acessíveis à água em relação ao volume total da argamassa, enquanto a porosidade fechada é a proporção do volume de poros inacessíveis à água em relação ao volume total da argamassa. Após 28 dias, as argamassas foram submetidas ao teste de análise de porosidade e absorção de água, conforme a NBR 9778 (ABNT, 2005). Os resultados obtidos neste ensaio são apresentados na Figura 54.

Figura 54 - Taxa de Absorção de água correlacionada a Porosidade aberta



Com o aumento do teor de FGD na argamassa, observa-se uma redução tanto na absorção total de água quanto na porosidade aberta. Especificamente, a inclusão de 30% de FGD resulta em uma redução de 40% na taxa de vazios em comparação ao traço contendo apenas o cimento Aluminato de Cálcio (CAC). Isso sugere que a presença de FGD levou a uma diminuição na quantidade de poros abertos na argamassa. De acordo com Ma et al. (2023), o aumento da porosidade aberta aumentará teoricamente o número de poros conectados, o que beneficiará a transmissão de umidade na argamassa, o que pode vir a causar problemas relacionados à durabilidade do material pela entrada de agentes agressivos que a longo prazo podem deteriorar o material cimentício. Neste sentido, a amostra 70C30F apresentou melhor resultado, inferindo que o material apresentou mais poros fechados que teoricamente dificultará assim a transmissão de umidade na argamassa. Portanto, pode-se concluir que a adição de FGD à argamassa resultou em uma redução na porosidade aberta e na absorção total de água, enquanto a argamassa com cimento Aluminato de Cálcio apresentou uma maior porosidade e capacidade de absorção de água.

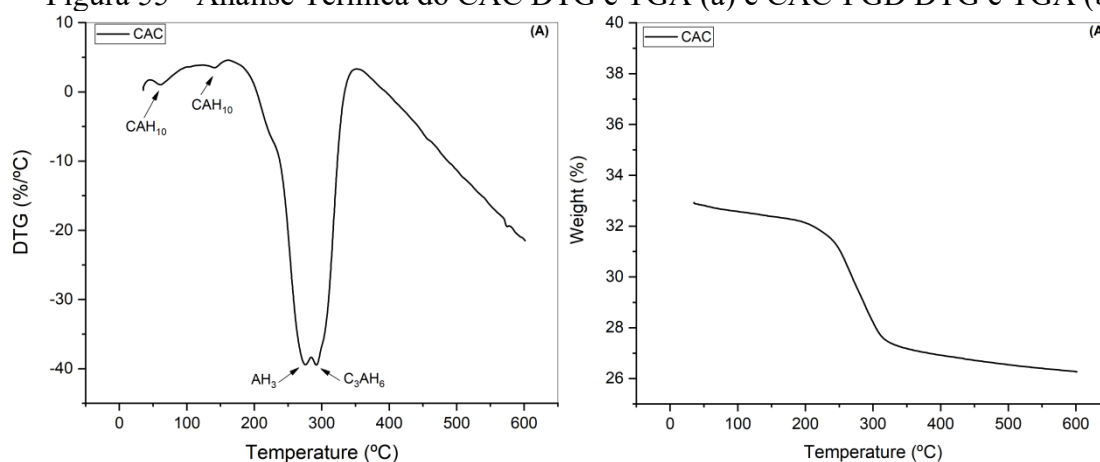
4.3.6. Análises microestruturais

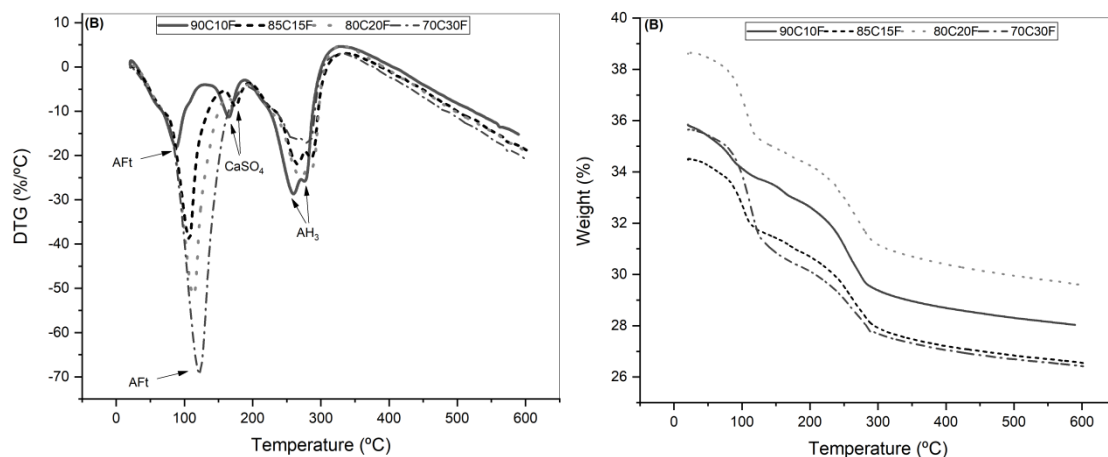
4.3.6.1. Análise Térmica – TG/DTG

Os resultados da termogravimetria (TG) são utilizados para analisar o conteúdo de produtos de hidratação nas diferentes composições de CAC-FGD. As curvas de termogravimetria derivada (DTG) mostradas na Figura 55 indicam que a argamassa com CAC puro apresenta picos endotérmicos entre 60–140 °C e 274–293 °C, relacionados à CAH_{10} , AH_3 e C_3AH_6 , respectivamente (LIAO et al. 2023). Já nas amostras com gesso FGD, os picos entre 50–150 °C e 150–250 °C estão relacionados à decomposição da água da etringita e AH_3 , respectivamente (ZHANG et al. 2018).

Na Figura 55, observa-se que a intensidade do pico de CAH_{10} diminui e desaparece com o aumento do teor de sulfato de cálcio do FGD nos sistemas com gesso FGD. Esse efeito, também observado na difração de raios X (DRX), corrobora as curvas de fluxo de calor do teste de calorimetria, onde os picos exotérmicos se formaram mais rapidamente nos sistemas com FGD, demonstrando a rápida dissolução do sulfato de cálcio para a reação com o Aluminato de Cálcio, resultando na formação e precipitação da etringita (AFt). Além disso, a incorporação de CaSO_4 do FGD não apenas modificou a reação química do CAC, com a formação de novos produtos de hidratação, mas também suprimiu a formação de fases metaestáveis (SON et al. 2019). Essas fases podem levar à diminuição das propriedades mecânicas e da durabilidade das argamassas.

Figura 55 - Análise Térmica do CAC DTG e TGA (a) e CAC-FGD DTG e TGA (b)





Como observado na análise de DRX, o aumento do teor de FGD resulta em maior formação de etringita. Considerando a diminuição da quantidade de CAH_{10} com o aumento do FGD nos resultados de DRX, a perda de peso entre 90 °C e 150 °C pode ser atribuída principalmente à etringita formada pelo fornecimento adicional de $CaSO_4$ (SON et al. 2019; CHAVDA, KINOSHITA E PROVIS, 2012). A diminuição da intensidade do pico de CAH_{10} está associada ao Al consumido pela etringita e AH_3 .

A quantidade de etringita nos hidratos foi determinada assumindo que a perda de peso entre 50 °C e 150 °C corresponde à desidratação da água da etringita (Xu et al. 2017), e a perda de massa entre 250-280 °C corresponde à quantidade de AH_3 (Wang, Li e Xu, 2017). A quantidade de etringita foi calculada a partir dos dados de TG usando a Equação (30), e a quantidade de AH_3 foi calculada a partir dos dados de TG usando a Equação (31) (ZHANG et al. 2018).

$$AFt (\%) = \frac{\frac{M_{50} - M_{150}}{M_{total}}}{0,35} \quad (30)$$

$$AH_3 = \frac{M_{250} - M_{280}}{M_{total}} \times \frac{M_{AH_3}}{3MH_2O} \quad (31)$$

Onde MAH_3 é a massa molar de AH_3 em g/mol e MH_2O é a massa molar de H_2O em g/mol. A partir dos dados da TG, também foi possível calcular o teor de água quimicamente ligada e o volume teórico da porosidade total nas argamassas (ZAJAC et al. 2017). O teor de água ligada (BW) foi calculado entre 50 °C e 550 °C, utilizando a Equação (32). O volume total de poros (Pt) nas amostras investigadas é avaliado de acordo com a Equação (33).

$$BW (\%) = \frac{M_{50} - M_{550}}{M_{550}} \quad (32)$$

$$P_t = \frac{M_w - \frac{BW_t}{1,3}}{M_w + \frac{M_c}{\rho_c}} \quad (33)$$

Onde P_t é o volume dos poros, M_w é a massa de água, M_c é a massa de cimento, ρ_c é a densidade do cimento (valor adotado de 3 g/cm³), BW_t é o teor de água ligada medido por TG em um determinado momento e 1,3 é a densidade média assumida para água quimicamente ligada (ZHANG et al. 2018).

Os teores de etringita, AH_3 , a quantidade de água ligada e a porosidade das amostras são apresentados na Tabela 16. Para as pastas CAC-FGD, o teor de etringita aumenta significativamente com o aumento do teor de gesso. Por outro lado, o teor de AH_3 é muito maior na argamassa com CAC puro. O volume de poros diminuiu cerca de 10% a 15% com o uso do FGD, resultando em uma redução na porosidade teórica das argamassas. Este resultado confirma os achados da análise de absorção de água e índice de vazios já discutidos.

Tabela 16 - Produtos de hidratação das argamassas calculados pelos dados do TG.

Sistema	Perda de massa (wt%)		Produtos de hidratação (wt%)		Água ligada (wt%)	Porosidade (%)
	AFt	AH_3	AFt	AH_3		
CAC	-	4,31	-	16,65	24,28	33,60
90C10F	5,38	3,96	15,39	11,44	26,25	33,08
85C15F	8,15	3,25	23,28	9,38	28,31	31,67
80C20F	9,15	3,34	26,12	9,65	29,21	31,44
70C30F	12,88	2,92	36,79	8,42	33,40	28,26

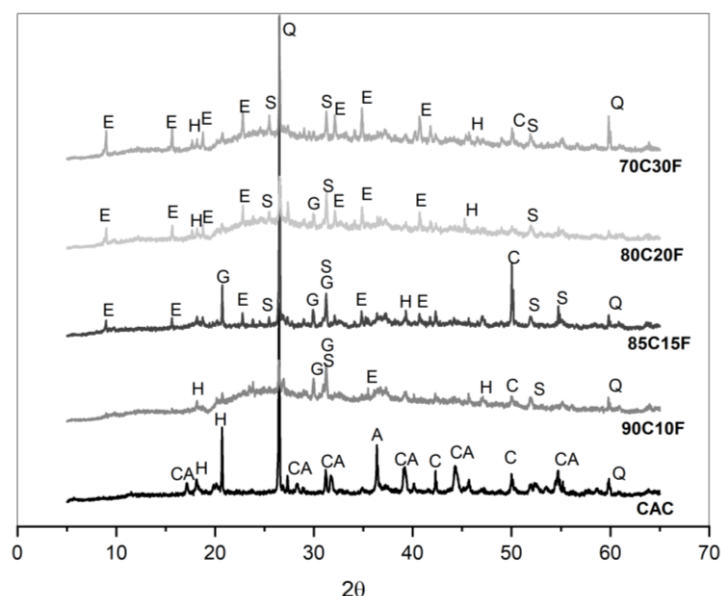
4.3.6.2. Análise das fases pela Difração de Raios X - DRX

A argamassa com CAC puro apresentou fases específicas comumente encontradas em CAC, como CA. Para as argamassas com teores de FGD, as fases cristalinas anidras observadas foram relacionadas ao sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e gesso. O CAC, quando utilizado isoladamente, não produz produtos de hidratação expansivos, formando principalmente monoaluminato de Cálcio e óxido de alumínio.

A incorporação do gesso FGD resultou na formação significativa de etringita. A partir do teor de 15% de FGD, foi possível observar picos de etringita (AFt), e a intensidade desses picos aumentou com o aumento do teor de FGD.

Além disso, os picos de sulfato de cálcio diminuíram com o aumento do teor de FGD, devido à reação entre o sulfato de cálcio do FGD e o Aluminato de Cálcio do CAC, resultando na formação de produtos expansivos como etringita e hidróxido de alumínio (Equação 12, Figura 56). De acordo com Yuan et al. (2014), a formação da etringita depende das concentrações de Ca^{2+} , SO_4^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})_4$ e OH^- na fase líquida. Nas amostras com 10% de FGD, a quantidade desses elementos foi insuficiente para a formação da etringita.

Figura 56 - Padrões de DRX das argamassas aos 28 dias



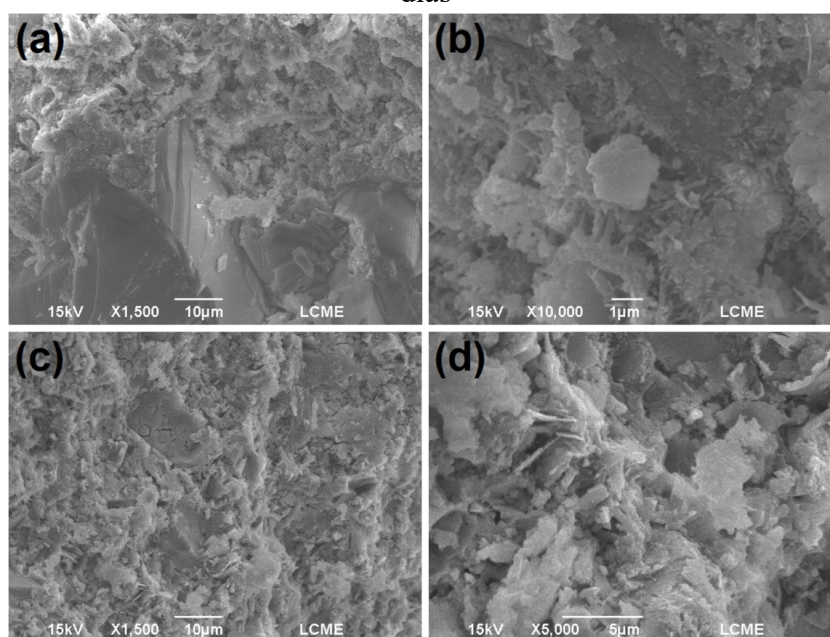
Legenda: C: Silicato de cálcio, A: Óxido de alumínio, E: Etringita, S: Sulfato de Cálcio, H: Hidróxido de alumínio, Q: Quartzo, M: MonoAluminato de Cálcio, G: Gesso.

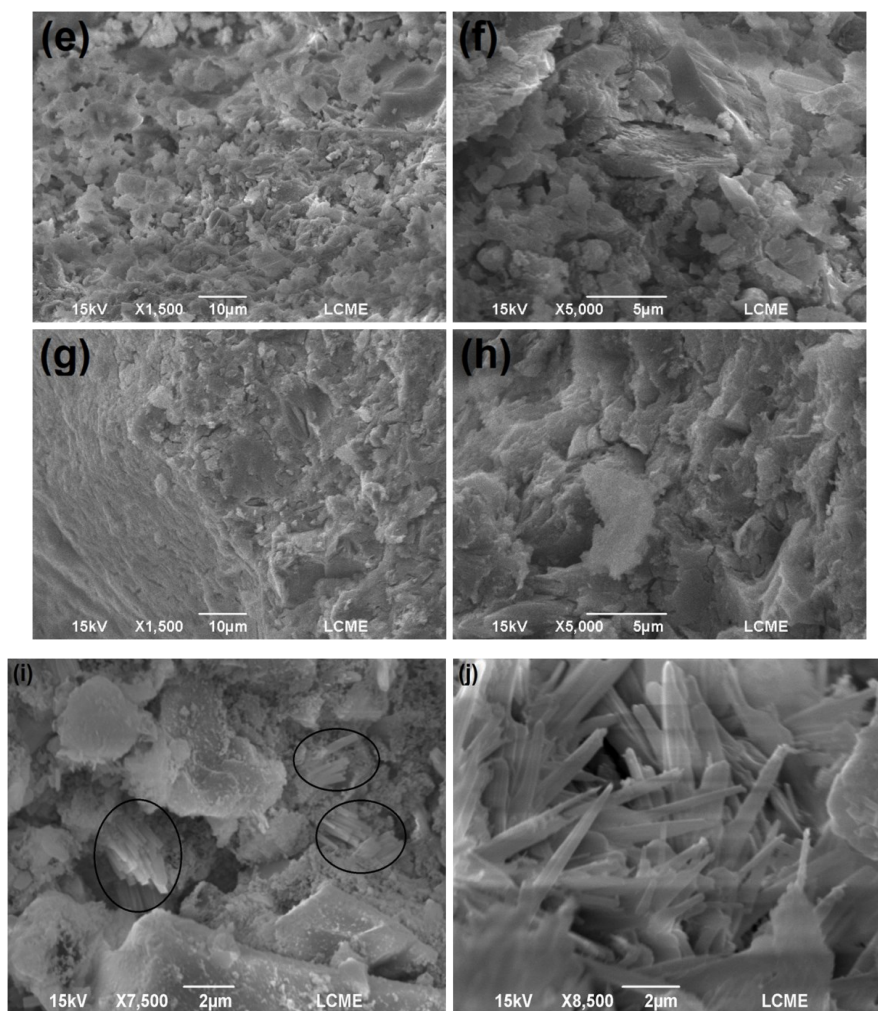
4.3.7. Análise da microestrutura através do MEV

A estrutura interna dos materiais foi analisada aos 28 dias por meio de micrografias obtidas em microscópio de varredura. As amostras apresentaram aspecto poroso, com partículas de quartzo devido ao alto teor de agregado e baixa relação água/cimento (a/c).

Segundo Mehdipour e Khayat (2018), a formação de etringita em sistemas expansivos de cura úmida ocorre de forma coloidal (aglomerada), o que influencia significativamente as características de expansão dos sistemas. Em misturas com hemi-hidratos, cristais maiores de etringita se formam na superfície dos grãos de cimento, levando à expansão (EVJU E HANSEN, 2005). Acredita-se que, nas amostras com menos de 20% e 15% de FGD, a etringita formada apresentava uma estrutura diferente da encontrada no teor de 30% (agulhas), o que pode ter resultado em menor expansão nessas argamassas. A Figura 57 mostra a microestrutura do sistema 70C30F, com a formação de etringita em formato de agulhas. Nos demais sistemas, não foram encontrados produtos com essa característica.

Figura 57 - Imagens do MEV das argamassas CAC e composições CAC-FGD aos 28 dias





Legenda: (a,b) Argamassa CAC; (c,d) 90C10F; (e,f) 85C15F; (g,h) 80C20F e (i,j) 70C30F

Conclusões finais da Etapa 03

Em relação a viabilidade do FGD pode-se considerar que todas as composições de CAC com FGD atenderam aos requisitos da ASTM C845 para cimento expansivo. Além disso, as composições com 20% a 30% de FGD apresentaram os melhores resultados para compensação de retração.

A formação do principal produto de hidratação, Etringita, aumentou com o teor de FGD. Os cristais de etringita em forma de agulha foram observados em argamassas com 30% de FGD. Desta forma, a expansão livre do cimento expansivo, para este traço, foi observada nos primeiros 7 dias de hidratação, excedendo 1%. A expansão da argamassa aumentou com o teor de sulfato de cálcio, atingindo cerca de 80% aos 28 dias com 30% de FGD. Além disso, o FGD inibiu a formação da fase metaestável do CAC.

Em relação aos efeitos do teor de FGD observou-se que os teores baixos de FGD resultaram na formação de monossulfato, prejudicando a resistência e expansão. Por outro lado, os teores mais altos de FGD resultaram em mais cristais de etringita em forma de agulha, melhorando as propriedades mecânicas e a estabilidade dimensional. O FGD reduziu a porosidade, densificando a microestrutura devido à formação de etringita. O gesso FGD hemi-hidratado é eficaz para atender aos requisitos de cimentos expansivos. O mesmo é um aditivo viável e sustentável para argamassas e rejuntas compensadores de retração. Desta forma, pode-se concluir que a faixa ideal de 20% a 30% de FGD promoveu expansão e estabilidade das fases de hidratação.

Referências da Etapa 03

ZHANG, B., ZHU, H., CHENG, Y., HUSEIEN, G.F., SHAH, K.W.. Shrinkage mechanisms and shrinkage-mitigating strategies of alkali-activated slag composites: A critical review. *Construction and Building Materials*, v. 318, 2022.

Standard Specification for Expansive Hydraulic Cement - ASTM C845/C845M-18
MOSTAFA, N.Y.; ZAKI, Z.I.; ELKADER, O.H.A. Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature. *Cement and Concrete Composites*, Vol 34. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.002>

BIZZOZERO, J.; SCRIVENER, K. L. Limestone reaction in calcium aluminate cement-calcium sulfate systems. *Cement and Concrete Research*, v. 76, p. 159-169, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.019>

LE SAOÛT, G.; LOTHENBACH, B.; TAQUET, P.; FRYDA, H.; WINNEFELD, F. Hydration of calcium aluminate cement blended with anhydrite. *Advances in Cement Research*, vol 30 Issue 1, p 24-36, 2018.

NOCUN-WCZELIK, W.; KONIK, Z.; STOK, A. Blended systems with calcium aluminate and calcium sulphate expansive additives. *Construction and Building Materials*, Vol 25, p 939-943, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.089>.

SON, H.M.; PARK, S.; KIM, H. Y.; SEO, J.H.; LEE, H.K. Effect of CaSO₄ on hydration and phase conversion of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*, Vol. 24, pag 40-47, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.004>

LI, H.; ZHANG, H.; LI, L.; REN, Q.; YANG, X.; JIANG, Z.; ZHANG, Z. Utilization of low-quality desulfurized ash from semi-dry flue gas desulfurization by mixing with hemihydrate gypsum. *Fuel*, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115783>

LEI, D.; GUO, L.; SUN, W.; LIU, J.; MIAO, C. Study on properties of untreated FGD gypsum-based high-strength building materials. *Construction and Building Materials*. Vol. 153, p. 765-773, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.166>

Guo XL, Shi HS. Thermal treatment and utilization of flue gas desulphurization gypsum as an admixture in the cement and concrete. *Construction and Building Materials*, Vol 22, 2008.

WINNEFELD, F.; MARTIN, L., H.J.; MULLER, C. J.; LOTHENBACH, B. Using gypsum to control hydration kinetics of CSA cements. *Construction and Building Materials*, v. 155, p. 154–163, 2017.

GARCÍA-MATÉ, M., DE LA TORRE, A.G., LEÓN-REINA, L., LOSILLA, E.R., ARANDA, M.A.G., SANTA CRUZ, I. Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement. *Cement and Concrete Composites*, v. 55, p. 53–61, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.003>

MARDANI-AGHABAGLOU, A., BOYACI, O.C., HOSSEINNEZHAD, H., FELEKOĞLU, B., RAMYAR, K. Effect of gypsum type on properties of cementitious materials containing high range water reducing admixture. *Cement and Concrete Composites*, v. 68, p. 15–26, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.02.007>

ASTM- Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency, C305-2020

ASTM – Standard Test Method for time setting of hydraulic cement mortar by modified Vicat Needle, C807, 2021.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica, NBR 9778, 2005.

XU, L.; WU, K.; LI, N.; ZHOU, X.; WANG, P. Utilization of flue gas desulfurization gypsum for producing calcium sulfoaluminate cement. *Journal of Cleaner Production*, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.055>

ZHANG, S.; XU, X.; MEMON, S. S.; DONG, Z.; LI, D.; CUI, H. Effect of calcium sulfate type and dosage on properties of calcium aluminate cement-based self-leveling mortar. *Construction and Building Materials*, 2018b. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.146>

GUAN, B.; LOU, W.; YE, Q.; FU, H.; WU, Z. Calorimetric study of calcium aluminate cement blended with flue gas desulfurization gypsum. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010. DOI 10.1007/s10973-009-0107-3

Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement Mortar by Modified Vicat Needle ASTM C807-21

XU, L.; WANG, P.; ZHANG, G. Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperatures. *Construction and Building Materials*, 31 (2012) 347–352. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.078

TAO, Y.; RAHUL, A.V.; MOHAN, M.K.; SCHUTTER, G.; TITTELBOOM, K.V. Recent progress and technical challenges in using calcium sulfoaluminate (CSA) cement. *Cement and Concrete Composites*, 137, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104908>

TÓRRES-MARTÍN, D.; FERNÁNDEZ-CARRASCO, L. Effect of sulfate content on cement mixtures. *Construction and Building Materials*, 48, 144-150, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.106>

ZHANG, Y.; ZHANG, H.; ZHANG, X. Influence of Calcined Flue Gas Desulfurization Gypsum and Calcium Aluminate on the Strength and Aft Evolution of Fly Ash Blended Concrete under Steam Curing. *Materials*, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14237171>

COHEN, M. D. Theories of expansion in sulfoaluminate - type expansive cements: schools of thought. *Cement and Concrete Research*, v. 13, n. 3, p. 809–818, 1983.

MEHDIPOUR, I.; KHAYAT, K. H. Effect of shrinkage reducing admixture on early expansion and strength evolution of calcium sulfoaluminate blended cement. *Cement and Concrete Composites*, v. 92, n. June, p. 82–91, 2018.

BIZZOZERO, J.; GOSSELIN, C.; SCRIVENER, K. L. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate. *Cement and Concrete Research*, v. 56, p. 190–202, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.011>

MA, H.; WANG, R.; XI, Z.; GAO, H.; FRYDA, H.; WANG, P. Regulation and inhibition of early whitening of calcium aluminate cement/ hemihydrate gypsum decorative mortar by polymer emulsion. *Construction and Building Materials*, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132023>

YUAN, X.; CHEN, W.; LU, Z.; CHEN, H. Shrinkage compensation of alkali-activated slag concrete and microstructural analysis. *Construction and Building Materials*, 2014.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.085>

LIAO, Y.; WANG, S.; WANG, K.; QUNAYNAH, S. A.; WAN, S.; YUAN, Z.; XU, P.; TANG, S. A study on the hydration of calcium aluminate cement pastes containing silica fume using non-contact electrical resistivity measurement. *Journal of Materials Research and Technology*. Vol. 24, Pages 8135-8149, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.080>

ZHANG, J.; LI, G.; YANG, X.; REN, S.; SONG, Z. Study on a high strength ternary blend containing calcium sulfoaluminate cement/calcium aluminate cement/ordinary Portland cement. *Construction and Building Materials*, Vol 19, pag 544-553, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.040>

CHAVDA, M.A.; KINOSHITA, H.; PROVIS, J.L. Modification of a calcium aluminate cement system to prevent conversion to cubic hydrates and minimise corrosion of encapsulated aluminium metal. 32nd Cement and Concrete Science Conference, 2012.

WANG, P.; LI, N.; XU, L. Hydration evolution and compressive strength of calcium sulphoaluminate cement constantly cured over the temperature range of 0 to 80 °C. *Cement and Concrete Research*, Vol. 100, pag 203-213, 2017.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.025>

ZAJAC, M.; HOOCK, S.; STABLER, C.; HAHA, B. M. Effect of hydration kinetics on properties of compositionally similar binders. *Cement and Concrete Research*, Vol 101, pag 13-24, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.005>

EVJU, C.; HANSEN, S. The kinetics of ettringite formation and dilatation in a blended cement with beta-hemihydrate and anhydrite as calcium sulfate. *Cement and Concrete Research*, 35(12):2310–21, 2005.

4.4. ETAPA 04 – ANÁLISE RETRAÇÃO NOS SISTEMAS ÁLCALI-ATIVADO E O EFEITO DO AGENTE EXPANSIVO CAC-FGD COMO COMPENSADOR DE RETRAÇÃO.

RESUMO

Esta etapa investigou o fenômeno da retração em materiais álcali-ativados sob diferentes condições de cura, avaliando a eficácia de um novo agente expansivo (CAC-FGD) como mitigador. A mistura CAC-FGD foi preparada na proporção fixa de 70:30 (em massa), definida previamente como ideal. Essa composição foi incorporada às argamassas AA em dois teores: 10% e 20% em relação à massa total do ligante (aluminossilicatos + CAC-FGD), mantendo-se a proporção interna de 70:30 entre CAC e FGD em ambos os casos. Todas as misturas foram projetadas com uma relação solução/sólido constante garantindo a comparabilidade entre as formulações. Dessa forma, composições sem e com o agente expansivo (15 composições) foram analisadas através das seguintes técnicas: Retração autógena, por secagem, resistência à compressão e tração na flexão, módulo de elasticidade dinâmico, absorção por capilaridade e total, calorimetria e análises microestruturais (FTIR, DRX, MEV e TG).

Objetivo geral

Analisar a compensação de retração no sistema de ativação alcalina utilizando MK, CZP e LV através do agente expansivo CAC-FGD.

Objetivos específicos da etapa:

- Analisar o impacto da pré-cura na formação de produtos expansivos e na redução da retração por secagem;
- Analisar a formação e característica dos produtos de reação formados pelo agente expansivo binário;
- Verificar a contribuição do sistema expansivo CAC-FGD nas propriedades mecânicas e microestruturais dos sistemas de ativação alcalina.

Esta etapa foi parcialmente publicada na Revista Sustainability:

MARQUES DA SILVA MOURA, T.; CAVALCANTE ROCHA, J. Sustainable Expansive Agent from FGD Gypsum and CAC Used to Mitigate Shrinkage in Alkali-Activated Mortars and Promoter the Valorization of Industrial By-Products. Sustainability 2025, 17, 8617. <https://doi.org/10.3390/su1719861>

4.4.1. Análise de pastas AA + CAC-FGD

4.4.1.1. Calorimetria Exotérmica das pastas AA + CAC-FGD

A calorimetria exotérmica foi realizada para analisar a reação do novo Metacaulim (MK cinza) utilizado junto com o CAC-FGD. Antes da utilização deste MK foi realizada a sua caracterização. A Tabela 17 mostra a composição química deste MK que possui coloração cinza e massa específica de $2,62 \text{ g/cm}^3$ e área superficial $1347,9 \text{ m}^2/\text{kg}$. Em comparação com o MK alaranjado utilizado na Etapa 02, este MK cinza possui maior superfície específica e maior área superficial. Além disso, o teor de Sílica é 7% maior e de Alumina cerca de 6% menor, o teor de ferro do novo MK foi de 1,84% enquanto que o MK utilizado anteriormente era de 4,68%. Estas diferenças podem influenciar na reação do MK além dos produtos formados, por este motivo foi realizado uma análise deste com os materiais antes da produção das argamassas.

Tabela 17 - Análise Química (FRX) do novo Metacaulim

Matéria-prima	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	ZrO ₂	Outros	PF
MK	55,145	36,567	0,219	1,844	1,569	1,469	-	0,088	0,141	2,956

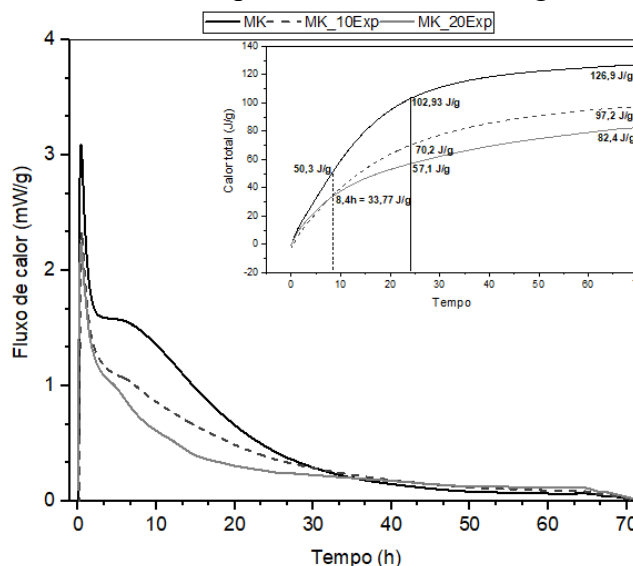
A ativação alcalina envolve diferentes estágios de reação. Esses estágios incluem a dissolução inicial, o período de indução e a principal reação de geopolimerização ou hidratação. Para muitos sistemas de materiais Álcali-ativado, o pico de fluxo de calor e a grande maioria da evolução total de calor ocorrem nas primeiras 72 horas. Essa escolha é apoiada por vários estudos. Por exemplo, enquanto Zhang et al. (2013) usaram um teste de 24 horas para analisar os picos exotérmicos de um geopolímero de cinza volante rico em cálcio e encontrou uma boa relação entre o calor total e a resistência, outros pesquisadores optaram por períodos mais longos. Por outro lado, Mehdipour e Khayat (2018) monitoraram a evolução de calor da geopolimerização precoce de Metacaulim por 72 horas, variando a concentração da solução alcalina. Além disso, pesquisas sobre materiais expansivos também utilizaram o mesmo período de tempo para analisar a condução isotérmica, como visto no trabalho de Gao et al. (2021). Isso confirma que o período de 72 horas é uma duração comum e aceita neste campo de estudo.

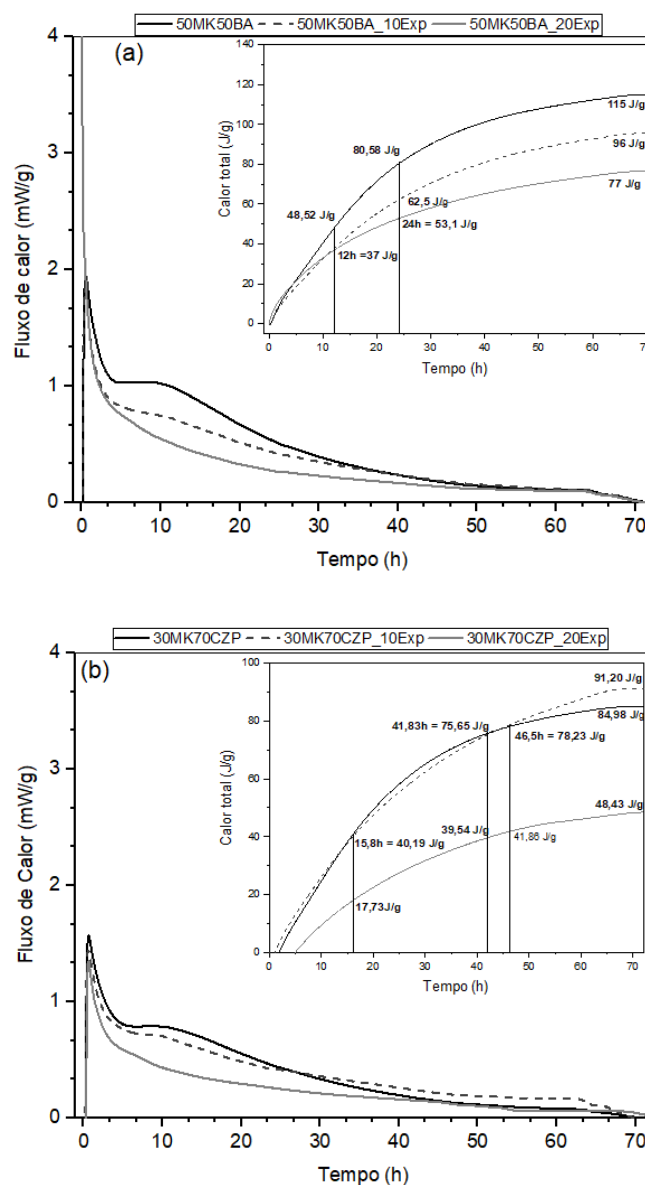
Para todas as amostras foi observada apenas a formação de um pico no tempo inicial da reação que está associado ao processo de dissolução do material sólido. Porém, uma curva discreta foi formada em algumas misturas, mas não caracterizou um pico. Entretanto, de acordo com Alonso e Palomo (2001), essa possível formação do segundo

pico representa a formação de géis reagidos e fases cristalinas que geralmente incluem-se o C-A-S-H e o N-A-S-H. A Figura 58 mostra o fluxo de calor e o calor acumulado das amostras em pastas da série do MK, série MK-CZP e MK-LV.

Na série MK o agente expansivo não contribuiu com o aumento da reação do sistema, pelo contrário ao adicionar 10 e 20% do CAC-FGD as amostras apresentaram menor fluxo de calor e calor total acumulado além de apresentar uma reação mais lenta que pode ser visto no gráfico do calor acumulado. Todas as amostras apresentaram reação nos primeiros minutos, sendo a pasta apenas com MK apresentando maior reação. Este primeiro pico corresponde à dissolução do material sendo visto de forma mais acentuada nos primeiros minutos. Durante este estágio de aceleração, a adição do CA-FGD resultou em uma intensidade de pico reduzida com um valor de pico atrasado. Segundo Abdel-Gawwad et al. (2019), isso pode ser atribuído ao teor relativamente alto de Al_2O_3 do CAC-FGD resultando em uma dissolução tardia de aluminatos da mistura. O MK apresentou calor acumulado de 126,9 J/g em 72h este resultado foi superior em 20% quando comparado às amostras com o CAC-FGD.

Figura 58 - Calorimetria pastas AA com e sem agente expansivo



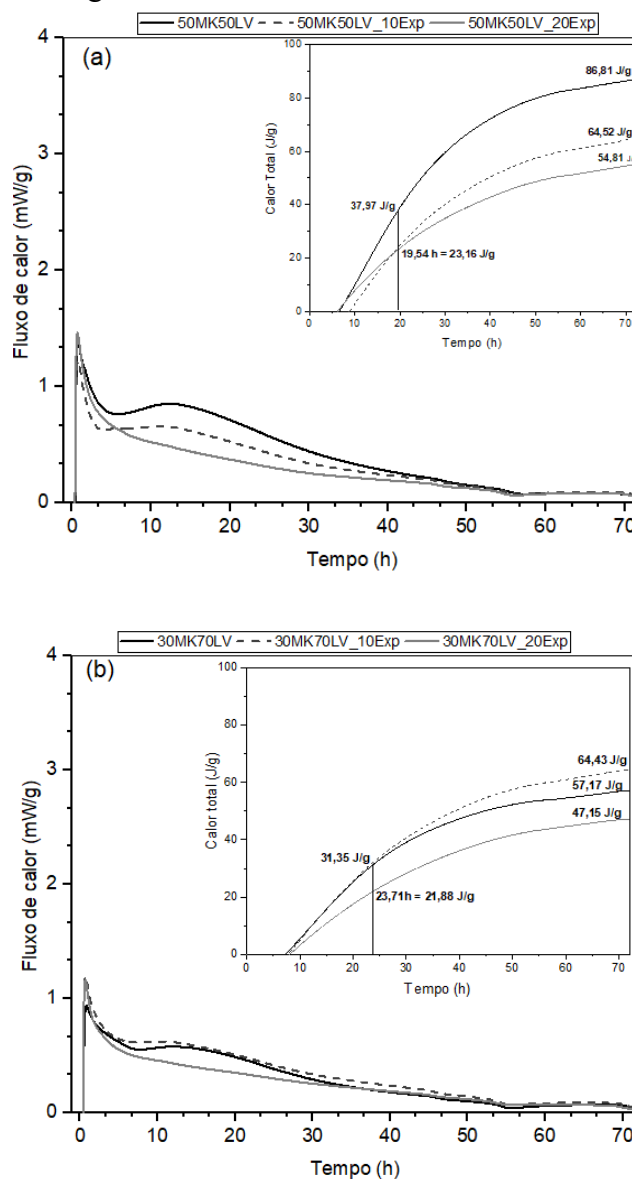


Nas amostras da Série MK-CZP, a inserção de 20% do agente expansivo proporcionou maior reação inicial no período de dissolução e o uso de 10% CAC-FGD contribuiu para o aumento da reação das misturas com 70% de cinza pesada, conferindo um calor acumulado em 72h de 91,20 J/g, superior a mistura sem o expansivo.

Na série MK-LV, o padrão observado foi semelhante, com as amostras contendo CAC-FGD apresentando um fluxo de calor mais baixo e uma reação mais lenta. A diferença nas amostras que utilizavam o CAC-FGD foi ainda mais evidente no gráfico de calor acumulado, onde a pasta com 10 e 20% de CAC-FGD exibiu uma desaceleração significativa na formação dos produtos reativos (Figura 59). Isso pode ser atribuído à natureza do CAC-FGD, que contém fases ricas em alumínio que interferem nas reações de hidratação. Porém um efeito controverso nas amostras 30MK70LV foi observado, o

CAC-FGD aumentou a reação do MK-LV proporcionando aumento no fluxo de calor e no calor total acumulado ao término da análise. Com este fato, nota-se que nas amostras com maior teor de CZP e LV o agente expansivo proporcionou maior reação no período de hidratação do material.

Figura 59 - Curvas de calor Série MK-LV



Esses resultados sugerem que, embora o agente expansivo tenha sido adicionado nas misturas das séries MK-CZP e MK-LV, o efeito desejado de aumentar a taxa de reação foi alcançado quando se utilizou teor de 70%. No geral, a adição de CAC-FGD resultou em um sistema mais lento, com a formação das fases reativas sendo retardada, o

que pode ser um indicativo de que a composição mineralógica do CAC-FGD tem um papel fundamental na modulação da cinética de hidratação.

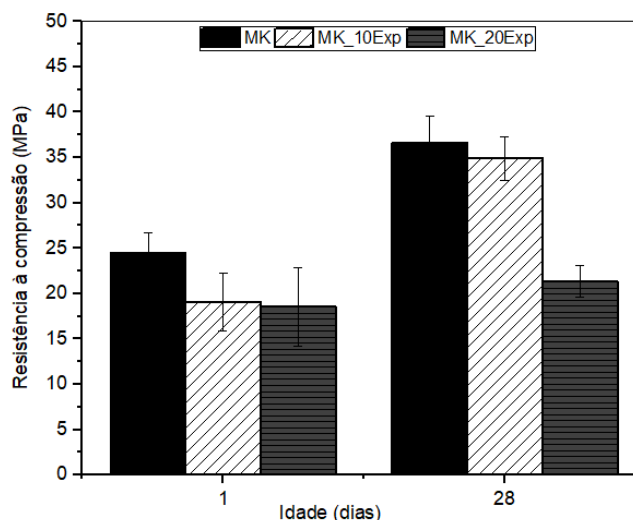
4.4.1.2. Resistência à compressão pastas AA + CAC-FGD

Além da análise da reação do novo MK e dos sistemas produzidos com ele através das curvas de calor, foi feita também uma análise da resistência à compressão com 1 dia e aos 28 dias de forma a garantir que os materiais produzidos irão estar aptos para análise em 24h quando curados em diferentes condições.

As amostras de todos os traços executados apresentaram aspectos de endurecimento adequados, permitindo a desmoldagem e a realização do ensaio de resistência com 24 horas. Todas as amostras apresentaram resistência superior a 2 MPa, atendendo ao critério estabelecido na Etapa 02 das pastas AA, o que demonstra uma reação de hidratação inicial satisfatória. No entanto, ao analisar os resultados de resistência à compressão aos 28 dias, notou-se que a adição do CAC-FGD não resultou em uma melhoria significativa na resistência das amostras.

Na série MK, a inclusão de 10% de CAC-FGD apresentou um desempenho ligeiramente inferior, com uma resistência à compressão de 34,83 MPa, valor próximo ao do traço de referência (36,65 MPa) (Figura 60). Isso sugere que a adição de 10% de CAC-FGD não causou uma diminuição significativa da resistência à compressão, mas também não proporcionou um aumento considerável. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que a adição do CAC-FGD resultou em uma reação mais lenta, o que pode ter impactado negativamente o ganho de resistência no longo prazo.

Figura 60 - Resistências das pastas da Série MK

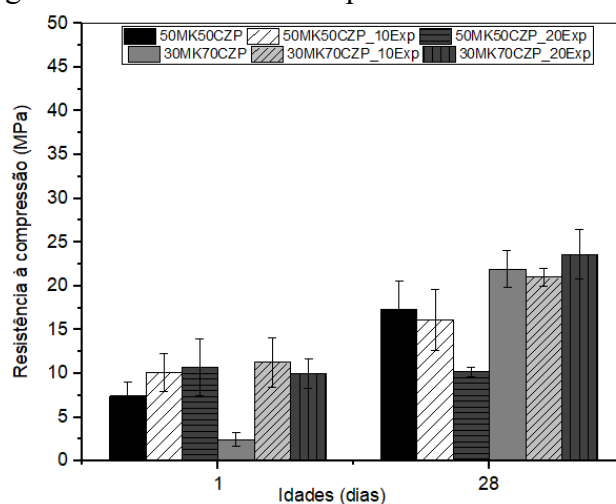


Por outro lado, a adição de 20% de CAC-FGD ao traço MK resultou em uma resistência à compressão média de 21,33 MPa aos 28 dias, um valor bem abaixo do traço de referência e das amostras com 10% de CAC-FGD. Esse resultado indica que a maior quantidade de CAC-FGD interferiu mais intensamente na evolução da reação de hidratação, levando a uma resistência final inferior. Isso pode ser explicado pela dissolução mais lenta dos aluminatos, que, conforme sugerido por Abdel-Gawwad et al. (2019), retardou a formação de produtos hidratados como o C-A-S-H e N-A-S-H, que são fundamentais para a resistência do material.

Os resultados indicam que a presença de CAC-FGD, especialmente em maiores proporções, não favoreceu o aumento da resistência à compressão no longo prazo. A reação retardada causada pelo CAC-FGD pode ter resultado em uma menor formação de produtos hidratados em comparação com o traço de referência, afetando o desenvolvimento da resistência mecânica.

Nas séries MK-CZP e MK-LV, a adição do CAC-FGD teve um impacto diferente em comparação com a série apenas com MK. Em um dia, as pastas que continham o agente expansivo apresentaram resistência superior às amostras sem o CAC-FGD (Figura 61). Esse comportamento está em consonância com os resultados da calorimetria, onde foi observado que, nas pastas com alto teor de CZP e LV, o agente expansivo contribuiu positivamente para a reação do material. De acordo com Abdel-Gawwad et al. (2019), a maior resistência à compressão observada, especialmente em idades precoces, pode ser atribuída à aceleração da dissolução do material precursor, que é promovida pelo calor liberado pela hidratação do CAC-FGD, o agente expansivo neste estudo.

Figura 61 - Resistências das pastas da Série MK-CZP

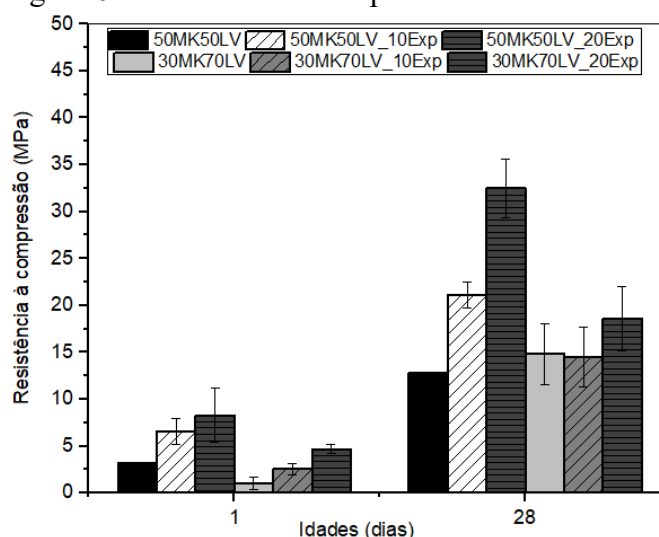


Aos 28 dias, as amostras de 50MK50CZP apresentaram uma resistência à compressão de 17,34 MPa, enquanto com 10% de CAC-FGD o valor foi de 16,14 MPa e com 20% de CAC-FGD caiu para 10,21 MPa. Já nas amostras de 30MK70CZP, a resistência média aos 28 dias foi de 21,93 MPa, e com 10% de CAC-FGD o resultado foi de 21,0 MPa, enquanto com 20% de CAC-FGD houve um pequeno aumento para 23,62 MPa. Isso sugere que, na presença de CAC-FGD, a resistência inicial foi favorecida, mas a resistência ao longo do tempo (aos 28 dias) apresentou variações dependendo da proporção do CAC-FGD.

Portanto, a adição do CAC-FGD nas pastas AA da série MK-CZP promoveu um aumento na resistência inicial, mas resultou em uma leve diminuição na resistência tardia. Uma possível explicação para essa observação é que, com o aumento da quantidade de CAC-FGD, ocorreram mudanças destrutivas na microestrutura da pasta endurecida, devido à formação de produtos expansivos. Esses produtos, que podem ter gerado tensões internas na matriz, poderiam ter comprometido a resistência final das amostras, especialmente após 28 dias. A presença de CAC-FGD, ao acelerar a reação de hidratação e formar produtos expansivos, pode ter contribuído para a formação de microfissuras ou uma estrutura menos densa na pasta endurecida, afetando negativamente a resistência mecânica a longo prazo.

Na Série MK-LV, o efeito do uso do CAC-FGD na resistência das pastas AA foi mais expressivo em comparação com as outras séries. Os resultados indicam que, após 1 dia de cura, as pastas contendo 50% de LV e 70% de LV apresentaram resistências à compressão de 3,23 MPa e 1,03 MPa, respectivamente (Figura 62). No entanto, as pastas com 10% de CAC-FGD mostraram um aumento de 50% na resistência, destacando o impacto positivo do agente expansivo na aceleração da reação de hidratação, o que contribuiu para um ganho significativo na resistência precoce.

Figura 62 - Resistências das pastas da Série MK-LV



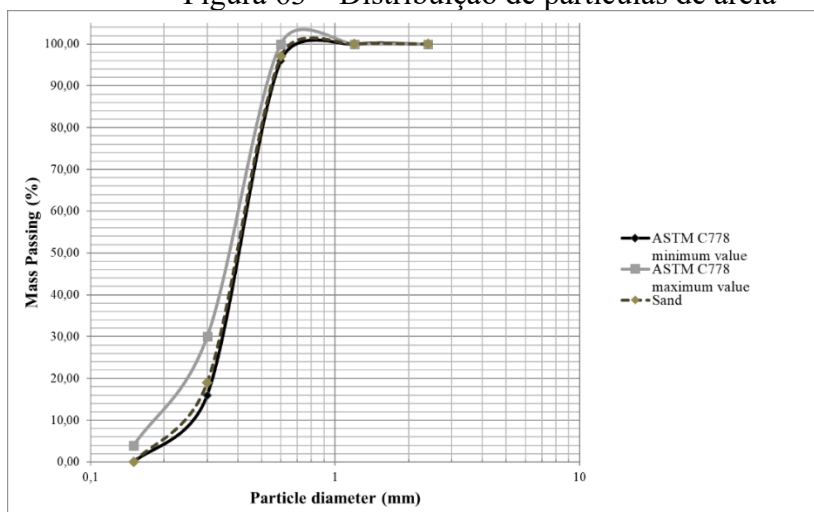
Aos 28 dias, a diferença na resistência foi ainda mais notável. Nas pastas com 50% de MK e 50% de LV (50MK50LV), a resistência à compressão aumentou em 60% com a adição de 20% de CAC-FGD, comparado ao traço de referência sem o agente expansivo. Já nas pastas com 30% de MK e 70% de LV (30MK70LV), a resistência aumentou em 20% com a adição de 20% de CAC-FGD, quando comparado ao traço sem o CAC-FGD. Esses resultados indicam que, enquanto o CAC-FGD teve um efeito muito positivo no aumento da resistência inicial, também proporcionou um acréscimo considerável na resistência em longo prazo para a pasta 50MK50LV, especialmente.

4.4.2. Análise das argamassas AA + CAC-FGD no estado fresco

4.4.2.1. Índice de consistência e densidade das argamassas

Após a análise da calorimetria das pastas, em continuidade ao desenvolvimento principal da etapa 04, foram produzidas as argamassas para análise da retração. As argamassas foram produzidas utilizando a relação aglomerante:areia de 1:2 e relação solução/ligante 0,65. O módulo de finura da areia foi de 1,84 e foram utilizados areia padronizada do IPT como a utilizada na Etapa 03. A curva granulométrica é apresentada na Figura 63. É importante ressaltar que quando se trata de ligante considera-se os precursores (MK, CZP, LV).

Figura 63 – Distribuição de partículas de areia



O aspecto visual das argamassas pode ser visto através da Figura 64 que apresenta as fotografias das argamassas após o ensaio de espalhamento (*flow-table*). Pode-se notar que as argamassas não apresentaram exsudação da água de amassamento e nem segregação dos materiais.

Figura 64 - Fotografias das argamassas no estado fresco

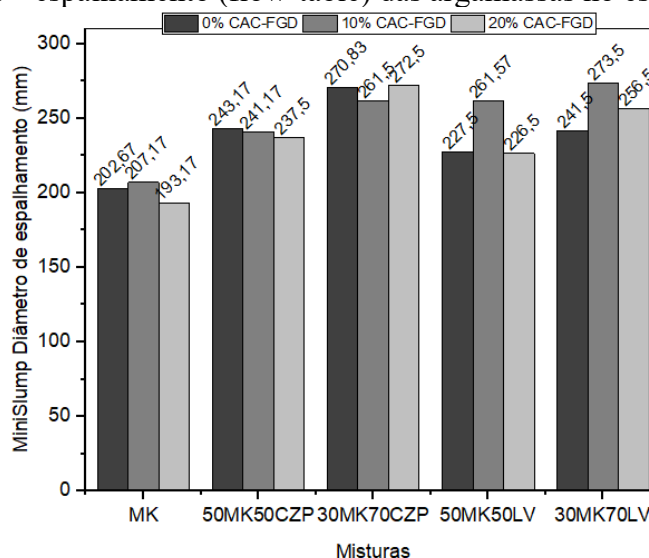


A relação líquido/precursor foi mantida o mesmo que se utilizou nas pastas apesar da inclusão do agregado miúdo e do CAC-FGD para produção das argamassas. Entretanto, através da análise visual constatou-se que esta relação (l/s) para as argamassas permaneceu ideal para molhagem das partículas. Ressalta-se que as argamassas

produzidas com o aditivo expansivo se apresentaram mais coesas e as argamassas sem este apresentam melhor trabalhabilidade na moldagem dos corpos de prova.

De modo geral a adição do CAC-FGD diminuiu o espalhamento e consequentemente a trabalhabilidade, os resultados estão no gráfico da Figura 65. O traço da argamassa apenas com o MK apresentou maior perda de espalhamento entre os demais traços quando foram utilizados 20% do expansivo apresentando espalhamento abaixo de 200 mm. Esta evidência é devido à necessidade relativamente alta de água do gesso FGD calcinado e à adição de Aluminato de Cálcio (ZHANG, ZHANG e ZHANG, 2021).

Figura 65 - espalhamento (flow-table) das argamassas no estado fresco



4.4.2.2. Tempo de pega

O efeito do cimento expansivo na ativação alcalina do MK, CZP e LV é mostrado na Tabela 18. Nos traços de referência (sem CAC-FGD), a pega começou entre 207 a 813 min e terminou entre 337 a 867 min. O maior tempo encontrado para o início e o término da pega foi para as misturas 30MK70LV. A inserção do CAC-FGD encurtou drasticamente os tempo de pega.

Além disso, a presença de sulfato de cálcio (em formas como anidrita, bassanita ou gesso) acelera a hidratação do monoAluminato de Cálcio, levando à formação da etringita (AFt) e do hidróxido de alumínio (AH₃). A formação mais rápida desses produtos de hidratação tem um impacto direto na aceleração do processo de pega, uma vez que a etringita (AFt) é um produto hidratado que contribui para a resistência e a coesão inicial do sistema. Esse processo é favorecido pela presença do CAC-FGD, que ajuda na

formação mais rápida desses produtos, resultando em uma pega mais rápida e em um aumento da resistência inicial. A bassanita/hemidrato, devido à sua rápida solubilidade em água, desencadeia reações muito cedo, resultando em um tempo inicial mais curto para pastas e argamassas, dificultando a uniformidade nas amostras (GARCÍA-MATÉ et al. 2015).

Tabela 18 - Tempo inicial e final de pega

Amostras	Tempo de Pega (min.)		
	Início	Final	$\Delta(\text{fim})$
MK	270	337	67
MK_10Exp	121	206	85
MK_20Exp	35	62	27
50MK50CZP	583	652	69
50MK50CZP_10Exp	207	289	82
50MK50CZP_20Exp	57	86	29
30MK70CZP	700	731	31
30MK70CZP_10Exp	296	300	4
30MK70CZP_20Exp	84	101	15
50MK50LV	511	633	122
50MK50LV_10Exp	183	253	70
50MK50LV_20Exp	75	90	15
30MK70LV	813	867	54
30MK70LV_10Exp	245	346	101
30MK70LV_20Exp	59	95	36

4.4.3. Análise das argamassas AA + CAC-FGD no estado endurecido

4.4.3.1. Resistência à tração na flexão e Resistência à compressão

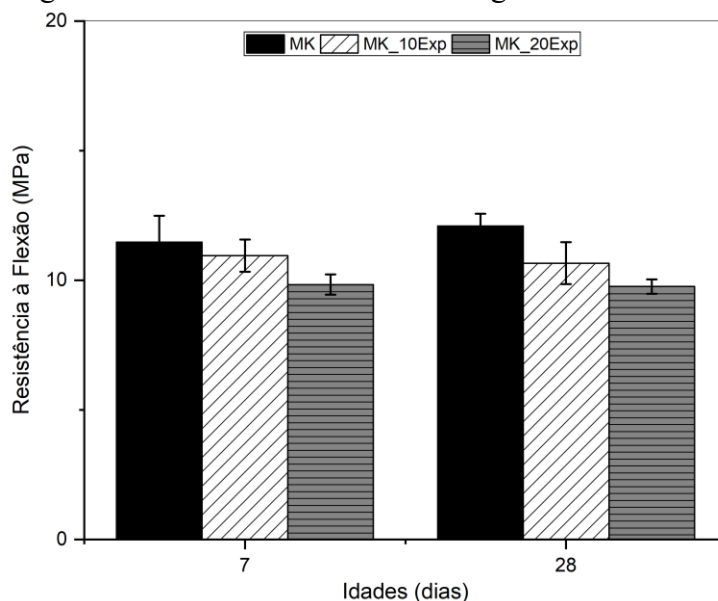
A resistência à compressão foi realizada aos 7 dias e 28 dias, assim como também a resistência à tração na flexão. Para a obtenção dos resultados 3 corpos-de-prova de cada amostra foram submetidos ao ensaio de resistência à tração na flexão e 6 corpos-de-prova no ensaio de resistência à compressão utilizando ao final a média das medições. Os resultados obtidos das resistências das argamassas foram divididos em três grupos, MK, MK-CZP e MK-LV. As razões molares de Si/Al, Si/Na e Na/Al têm um efeito direto nas propriedades mecânicas e na resistência dos materiais ativados por álcalis. Devido a este fato foi calculado as relações molares para as argamassas Álcali-ativadas e será abordado neste tópico a influência dessas relações molares sobre as resistências das argamassas. A Tabela 19 mostra que as razões molares de Si/Al variam entre 1,3 e 4,2.

Tabela 19 - Relações molares argamassas Álcali-ativadas com e sem CAC-FGD

Misturas	Si/Al	Na/Al	H ₂ O/Na	SiO ₂ /Na ₂ O
MK	2.563	0.625	11.474	0.95
MK_10Exp	2.335	0.565		
MK_20Exp	2.147	0.514		
50MK50CZP	2.595	0.752		
50MK50CZP_10Exp	2.788	0.666		
50MK50CZP_20Exp	2.523	0.597		
30MK70CZP	4.214	0.819		
30MK70CZP_10Exp	3.719	0.717		
30MK70CZP_20Exp	3.334	0.638		
50MK50LLV	2.436	0.824		
50MK50LV_10Exp	2.160	0.721		
50MK50LV_20Exp	1.945	0.641		
30MK70LV	1.590	0.944		
30MK70LV_10Exp	1.375	0.811		
30MK70LV_20Exp	1.835	0.712		

No grupo MK, a maior resistência à flexão (Figura 66) e à compressão foi alcançada com uma razão Si/Al de 2,56. Neste grupo, a resistência tende a aumentar à medida que a razão Si/Al aumenta. De acordo com Riahi et al. (2020) o aumento da razão Si/Al faz com que as estruturas de polissialato-siloxo (Si-O-Si) se tornem dominantes na rede do geopolímero. Isso resulta em maior resistência em comparação com as estruturas de polissialato (Si-O-Al). Essa descoberta é apoiada por estudos de Wang et al. (2021) e Liu et al. (2022) que também encontraram propriedades mecânicas melhoradas com o aumento da razão Si/Al. Wang et al. (2021) explicam que uma alta razão Si/Al promove a formação de uma estrutura de ligação mais estável.

Figura 66 - Resistência à flexão da argamassa com MK



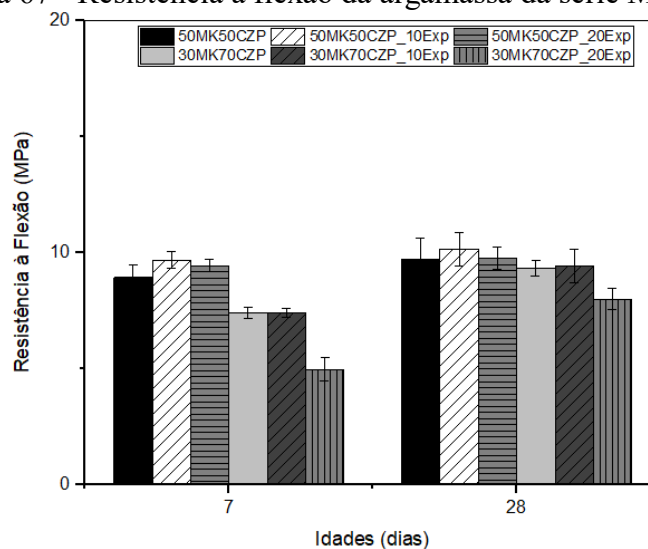
Isso ocorre porque um aumento contínuo de Si eleva a quantidade de silício elementar dissolvido, o que, por sua vez, leva à formação de mais conexões -Si-O-Si-. Essas estruturas possuem maior energia de ligação do que as encontradas nas redes -Si-O-Al- e -Al-O-Al-. No entanto, Lahoti et al. (2017) apontam que razões Si/Al muito altas podem diminuir a solubilidade e a formação de gel, levando a um aumento de Metacaulim não reagido. Essas partículas não reagidas podem atuar como pontos de defeito, enfraquecendo o material e reduzindo a resistência à compressão. Portanto, a resistência dos geopolímeros pode diminuir em razões Si/Al extremamente altas.

A resistência à flexão da argamassa com MK aos 7 dias foi superior em 5% e 15% das argamassas com adição de 10% e 20% de CAC-FGD, respectivamente. Aos 28 dias as argamassas com o agente expansivo apresentaram resistência menor do que aos 7 dias, permanecendo com valores abaixo do traço sem adição.

Da mesma forma, no grupo MKCZP, a mistura 50MK50CZP_10Exp, com uma razão Si/Al de 2,788, apresentou a maior resistência aos 7 e 28 dias (Figura 67). Embora a mistura 30MK70CZP tivesse uma razão Si/Al mais alta, de 4,2, sua resistência foi menor, o que contradiz a tendência observada nos outros grupos. As argamassas com 50% MK e CZP (50MK50CZP) apresentaram resistência aos 7 dias de 9 MPa. Contudo ao incorporar o agente binário CAC-FGD em 10 e 20% o resultado aumentou em 9 e 6%. Aos 28 dias o uso de 10% permaneceu superior ao traço sem a adição e os demais traços tiveram os mesmos resultados.

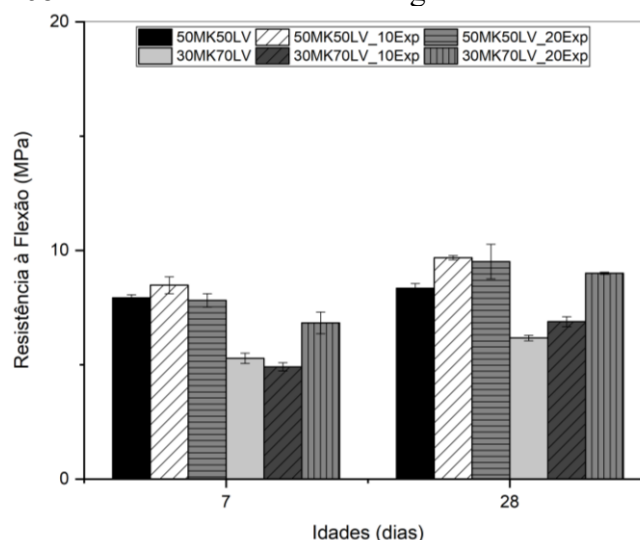
Ao utilizar 70% de CZP nas argamassas AA, a resistência à flexão foi de 7 e 9 MPa aos 7 e 28 dias. O uso de 10% do CAC-FGD apresentou o mesmo resultado da argamassa sem a adição e utilizando 20% do CAC-FGD não ajudou nesta propriedade da argamassa AA.

Figura 67 - Resistência à flexão da argamassa da série MK-CZP



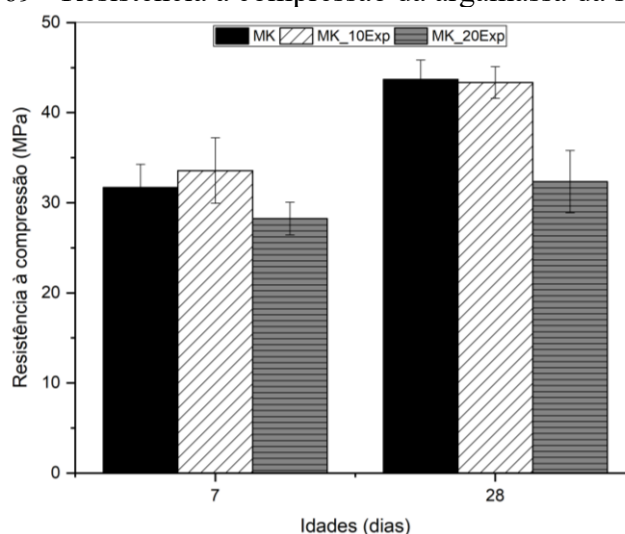
Para a série MK-LV a incorporação do CAC-FGD melhorou a resistência à flexão em todas as idades e quanto maior o teor utilizado (20%) maior a resistência (Figura 68). O uso do teor de 20% de CAC-FGD conferiu uma resistência aos 28 dias acima de 9 MPa sendo superior em 16% e 50% nas argamassas 50MK50LV e 30MK70LV respectivamente. Foi observado maior impacto do CAC-FGD para as argamassas com 70% de LV. O que pode ser observado é que não há grande diferença a resistência obtida aos 7 e 28 dias, grande parte do desenvolvimento mecânico das argamassas ocorrem na idade precoce. Segundo Al-Shathir e Al-Attar (2016), esse padrão é explicado pelo fato de que, na idade precoce, a evolução da resistência mecânica depende muito da formação do gel geopolimérico N-A-S-H (hidrato de alumino-Silicato de Sódio).

Figura 68 - Resistência à flexão da argamassa da série MK-LV



A resistência à compressão das argamassas AA são apresentadas nas Figuras 69, 70 e 71 seguindo a mesma divisão dos grupos MK, MK-CZP e MK-LV, respectivamente. A resistência à compressão com o 10% CAC-FGD foi maior aos 7 dias e 28 dias foi semelhante ao traço sem CAC-FGD no grupo MK. A rápida reação do Hemidrato devido a sua rápida solubilidade desencadeia rápidas reações (García-Maté et al. 2015) e esta reação prematura pode afetar negativamente a resistência mecânica inicial do material, porém em a resistência se desenvolve em idades mais avançada (SUN et al. (2024)).

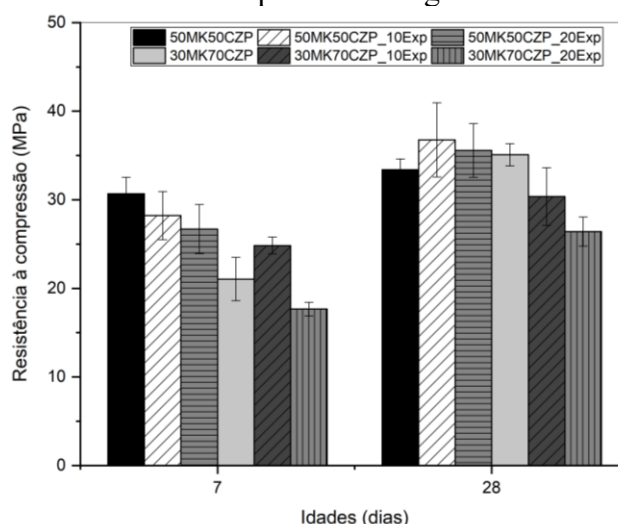
Figura 69 - Resistência à compressão da argamassa da série MK



Pode-se observar que o efeito do CAC-FGD foi diferente entre os grupos de argamassas AA. No grupo 50MK-50CZP a adição do CAC-FGD ocasionou redução da resistência nos primeiros 7 dias, mas aos 28 dias as resistências com 10% agente

expansivo superaram as argamassas de referência (Figura 70). Resultado semelhante foi encontrado por Boonserm et al. (2012) também obtiveram aumento da resistência nas argamassas com cinza pesada ao adicionar 10% de FGD. De acordo com os autores, o aumento da resistência é devido ao aumento de Ca^{2+} que reage com silicato e forma C-S-H adicional e também reage com o grupo aluminossilicato e fortalecendo a rede de aluminossilicato.

Figura 70 - Resistência à compressão da argamassa da série MK-CZP



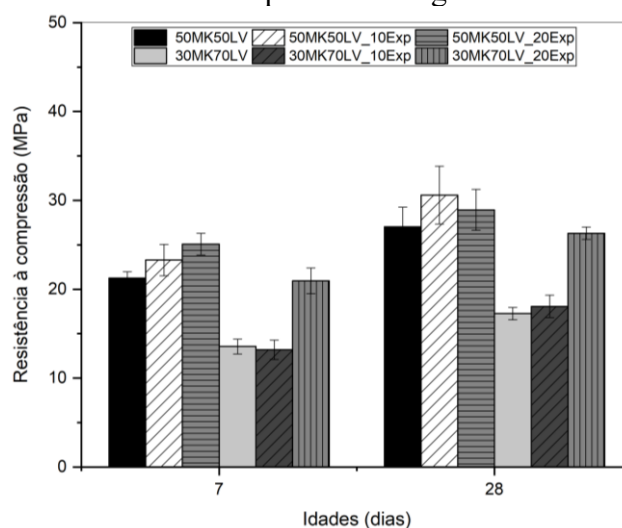
A Cinza pesada e a lama vermelha, sendo ambos materiais de baixa reatividade, são difíceis de ativar. Por essa razão, eles exigem cura térmica acima de 40°C , o uso de um precursor adicional ou um ativador de alta molaridade (acima de 12 M). Em um estudo de Hoang, Do e Le (2020), pastas feitas com lama vermelha e cinza volante (FA) alcançaram resistências de até 10,6 MPa quando curadas a temperaturas de até 200°C . No mesmo estudo, quando 26,3% da lama vermelha foi substituída por cinza volante e adicionada sílica ativa, a resistência à compressão atingiu 20 MPa. De forma semelhante, a pesquisa de Singh, Aswath e Ranganath (2018) desenvolveram um material alcali-ativado usando apenas lama vermelha. Eles observaram que, mesmo com cura térmica a 60°C e um ativador de NaOH 12 M, a resistência máxima foi de apenas 3,6 MPa. Na pesquisa atual, é possível ver que até 70% de LV foi usado sem a necessidade de cura térmica ou alta molaridade. Com a adição de um novo cimento expansivo, que contribuiu para a ativação do material, a resistência à compressão atingiu mais de 25 MPa, permitindo um uso muito maior deste material.

Além disso, os íons SO_2^{4-} no sistema promoveram a dissolução dos íons Al^{3+} em CZP e levam a um geopolímero mais forte. Ao aumentar o teor de CAC-FGD para 20%

foi observado nas argamassas de MK e MKCZP uma redução da resistência. A adição de CAC-FGD produziu fases que contribuíram com o desenvolvimento mecânico das argamassas como C-S-H, Gismondine (fase zeólita), e ao utilizar o maior teor de CAC-FGD uma nova fase foi formada, a Thernadita (Na_2SO_4), essas fases serão melhor discutidas no tópico 4.4.4.2, porém é importante mencionar que a Thernadita não contribui com a resistência. A thernadita geralmente existe como uma impureza no sistema AA e, portanto, enfraquece as propriedades do sistema (LUKE, 2007; BOONSERM et al. 2012)

Na série MK-LV, o agente expansivo em ambas as dosagens teve um efeito positivo na resistência à compressão em todas as idades avaliadas. O aumento na resistência aos 28 dias variou de 13% a 50%, dependendo do teor de CAC-FGD utilizado (Figura 71). De acordo com He et al. (2020), esse efeito pode estar relacionado a diferenças nos produtos de reação alcalina formados nestes três sistemas.

Figura 71 - Resistência à compressão da argamassa da série MK-LV



A menor resistência em razões Si/Al baixas (geralmente menores que 2) é atribuída à formação de uma estrutura fraca e porosa. Riahi et al. (2020) explicam que isso acontece devido a uma quantidade insuficiente de silicato solúvel para completar o processo de geopolimerização. A pesquisa de Lemougna et al. (2017) sobre lama vermelha apoia essa observação. Eles alcançaram a maior resistência (45 MPa) com um ativador de módulo de sílica (Si/Na) de 1,8, que corresponde a uma razão Si/Al ideal de 3,36. No presente estudo, o módulo de sílica foi de 1,0 e a razão Si/Al para as misturas 30MK70LV foi de 1,3-1,8, o que pode explicar a baixa resistência mecânica dessas misturas. A razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ das argamassas foi um valor fixo de 11,47. Riahi

et al. (2020) afirmam que razões altas (14–18) reduzem significativamente a resistência porque o excesso de água não se liga à rede do geopolímero. Essa água livre pode evaporar, criando grandes vazios que comprometem a estrutura. Para otimizar a resistência, a viscosidade da pasta e a quantidade de água de mistura inicial devem ser as mais baixas possíveis, com a razão molar H_2O/Na_2O ideal variando de 10 a 12,5.

Estudos anteriores usando o CAC e o FGD demonstraram o efeito desses materiais na ativação alcalina. Cao et al. (2018) descobriram que amostras com 10% de CAC resultaram na formação de um gel rico em Si, enquanto amostras com 20% de CAC formaram um gel rico em Al mais estável e de maior resistência. Os autores concluíram que o CAC tem uma influência positiva no desenvolvimento da resistência em argamassas devido ao seu alto teor de alumina. Misturas contendo 10% de CAC alcançaram uma resistência de 34 MPa aos 3 dias.

De forma semelhante, Wang, HU e He (2019) observaram mudanças positivas na resistência e microestrutura de cinza volante com baixo teor de cálcio ao incorporar até 7,5% de CAC na mistura, levando à formação de gel C-A-S-H. O gesso de FGD também melhora a resistência mecânica quando usado em misturas de ativação alcalina. A resistência do material contendo FGD aumentou em 22% aos 28 dias. Isso é atribuído ao CaO no FGD, que pode reagir com o SiO_2 e o $Al(OH)_3$ do precursor para formar C-S-H e/ou C-A-S-H (HANJITSUWAN et al. (2020)).

A abordagem de estudos anteriores tem sido usar CAC e gesso de FGD individualmente para explorar o aumento na reatividade do material e na resistência mecânica. No entanto, nenhum estudo foi encontrado que usasse a combinação de CAC-FGD para a ativação de materiais com baixo teor de cálcio com foco na mitigação da retração, o que consequentemente melhora a resistência mecânica. Isso torna a presente pesquisa inovadora. Este estudo descobriu que a resistência do CZP e do LV, dois materiais de baixo teor de cálcio que são difíceis de ativar, aumentou cerca de 10-50% com o uso de 10% do material binário CAC-FGD, corroborando pesquisas anteriores. Além disso, esta pesquisa alcançou não apenas o desenvolvimento mecânico, mas também a ativação de alto volume de CZP e LV e a redução da retração.

4.4.3.2. Módulo de elasticidade dinâmico

O módulo de elasticidade dinâmico foi determinado por meio da técnica de excitação por impulso, utilizando o equipamento Sonelastic (Atemis, Brasil), seguindo as diretrizes da norma ASTM E1876 (ASTM, 2022). As frequências de ressonância foram obtidas em triplicata, garantindo uma variabilidade inferior a 1%, e os cálculos foram processados pelo software integrado considerando as dimensões e massas exatas de cada corpo de prova. O efeito da adição do agente expansivo CAC-FGD no módulo de elasticidade dinâmico da argamassa foi analisado aos 7 e 28 dias e está apresentado na Tabela 20.

Os resultados aos 28 dias do módulo de elasticidade dinâmico alcançaram valores entre 20 GPa e 20,8 GPa para amostras do grupo MK. A incorporação de 10% do CAC-FGD neste grupo aumentou levemente o resultado nesta propriedade. No grupo MK-CZP, os resultados obtidos ficaram entre 15,8 GPa a 17,8 GPa, pode-se notar uma diminuição na propriedade com a substituição do MK por CZP, entretanto, para 50MK50CZP, a adição de 10% do agente expansivo conferiu aumento no módulo de elasticidade dinâmico em cerca de 4% e, para 30MK70CZP, a adição de 20% de CAC-FGD aumentou 5% comparando com suas respectivas referências.

Tabela 20 - Módulo de elasticidade dinâmico argamassas com 7 e 28 dias

TRAÇO	ρ (g/cm ³)	E _{7D}	E _{28D}
MK	2,12	20,423	20,713
MK_10%Exp	2,12	20,078	20,863
MK_20%Exp	2,16	18,526	20,018
50MK50CZP	2,09	16,262	17,106
50MK50CZP_10%Exp	2,13	17,63	17,84
50MK50CZP_20%Exp	2,17	18,531	16,75
30MK70CZP	2,05	13,536	15,799
30MK70CZP_10%Exp	2,12	14,642	15,981
30MK70CZP_20%Exp	2,11	14,147	16,609
50MK50LV	2,14	16,043	17,257
50MK50LV_10%Exp	2,22	17,693	19,278
50MK50LV_20%Exp	2,17	18,07	19,541
30MK70LV	2,17	12,848	14,142
30MK70LV_10%Exp	2,16	14,206	16,296
30MK70LV_20%Exp	2,17	18,209	19,69

O módulo de elasticidade dinâmico no grupo MKLV apresentou resultados entre 19,69 GPa a 14,14 GPa, o menor valor foi encontrado na argamassa 30MK70LV, esta família também apresentou menor resistência à compressão e à flexão aos 28 dias. Porém, assim como nestas últimas propriedades mecânicas citadas, a adição do CAC-FGD teve efeito positivo quando incorporado à matriz cimentícia. De modo geral, a adição de 10% de CAC-FGD proporcionou aumento de cerca de 12% e, ao utilizar 20% do CAC-FGD, o efeito chegou a 39% e 13% nas argamassas 30MK70LV e 50MK50LV, respectivamente. Estudos apontam que o módulo elástico dos produtos de hidratação em materiais ativados por NaOH é de 12–43 GPa em 28 dias, e o valor para estes ativados por Silicato de Sódio é de 28–47 GPa em 28 dias (PUERTAS et al. 2011) e o módulo elástico de AFt é cerca de 25 ± 2 GPa, maior do que o do gel de materiais álcali-ativados (SPEZIALE et al. 2008).

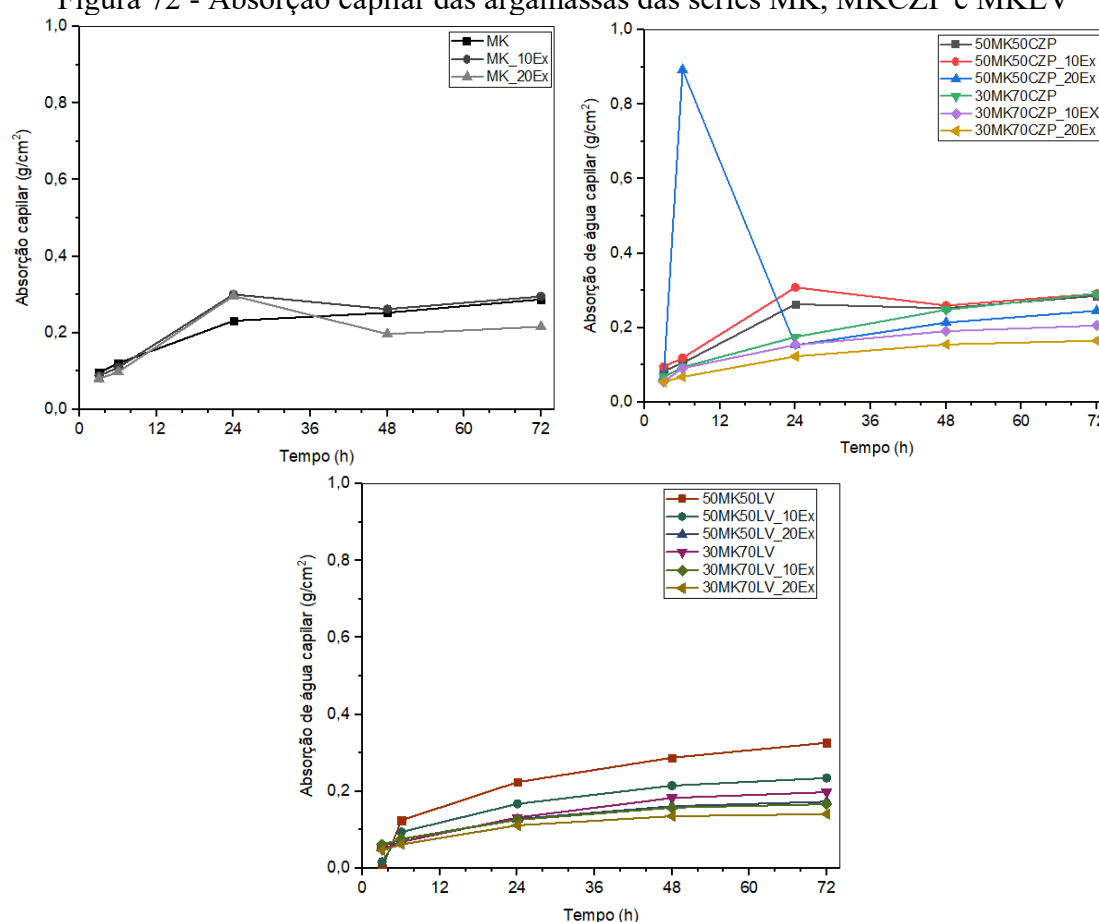
Até o momento, a influência do CAC-FGD ou outro agente expansivo no módulo de elasticidade em materiais álcali-ativados é pouco discutida na literatura. Jia et al. (2018) obtiveram aumento do módulo elástico nos materiais AA quando utilizaram diferentes agentes expansivos e verificaram que o maior módulo elástico tem tendência de apresentar melhor resistência à deformação, ou seja, menor retração do material. Segundo os autores, a formação de fases cristalinas como a AFt e CH pode ser benéfica para a restrição da retração da argamassa AA, embora a formação de fases cristalinas consumisse água extra, especialmente quando os autores utilizaram o cimento expansivo CSA. O estudo de Chaunsali e Mondal (2020) defende este mesmo ponto, de acordo com os autores, a evolução do módulo de elasticidade dinâmico fornece uma visão sobre as características de expansão/retração dos materiais. Estes resultados condizem com o que foi obtido nos resultados de retração, onde o teor de 10% de CAC-FGD apresentou efeito positivo na redução da retração, principalmente nas argamassas do grupo MKLV, o que corrobora com o que foi encontrado e discutido na literatura.

4.4.3.3. Absorção de água por capilaridade e índice de vazios (porosidade aberta)

Durante 72 horas os corpos-de-prova foram postos em uma lâmina d'água com altura constante e suas massas foram coletadas durante 5 intervalos de tempo. As argamassas álcali-ativadas apresentaram maior taxa de absorção capilar durante a análise e o percentual de 20% de CAC-FGD apresentou menor índice de absorção capilar nos

grupos analisados (Figura 72). No grupo do MK houve uma redução de 24,81% com a adição de 20% do expansivo e o percentual de 10% apresentou comportamento semelhante ao traço de referência. No grupo MK-CZP nas primeiras 6 horas o traço 50MK50CZP com 20% do expansivo apresentou maior taxa de absorção, porém após este período houve uma queda e se manteve constante. Uma falha técnica pode ter ocorrido entre 3-6h do ensaio como respingo de água no corpo-de-prova. Ao término do ensaio pode-se constatar a redução de 29,27 e 43,19% com o uso de 10% e 20% do CAC-FGD respectivamente, garantindo a contribuição desse agente expansivo na redução da percolação de água capilar nas amostras de argamassa AA MK-CZP.

Figura 72 - Absorção capilar das argamassas das séries MK, MKCZP e MKLV



A diminuição da taxa de absorção de água deve-se principalmente ao refinamento dos poros da matriz ocorrido com a idade do concreto (KUMAR E REVATHI, 2023). A absorção capilar com o agente expansivo foi menor, o que significa que a qualidade da argamassa é considerada boa.

As argamassas com LV, o traço 50MK50LV apresentou maior absorção capilar, e como foi visto nos outros grupos neste grupo com LV o CAC-FGD também contribuiu

para a redução da absorção de água. O uso do expansivo garantiu uma redução de aproximadamente 28% e 47% quando usado o teor de 10 e 20% de CAC-FGD no grupo MK-LV.

O baixo valor de absorção indica que a argamassa possui uma matriz muito mais densa, homogênea e menos permeável quando comparada a referência. Isso foi alcançado por meio do efeito de enchimento de micropartículas de materiais de origem que são mais finas e também reação de geopolimerização entre materiais de origem e ativadores alcalinos (KUMAR AND REVATHI, 2020).

Pode-se ver na Tabela 21 que as argamassas com CAC-FGD apresentaram menor absorção e taxa de porosidade.

Tabela 21 - Absorção total de água e Índice de vazios (porosidade aberta)

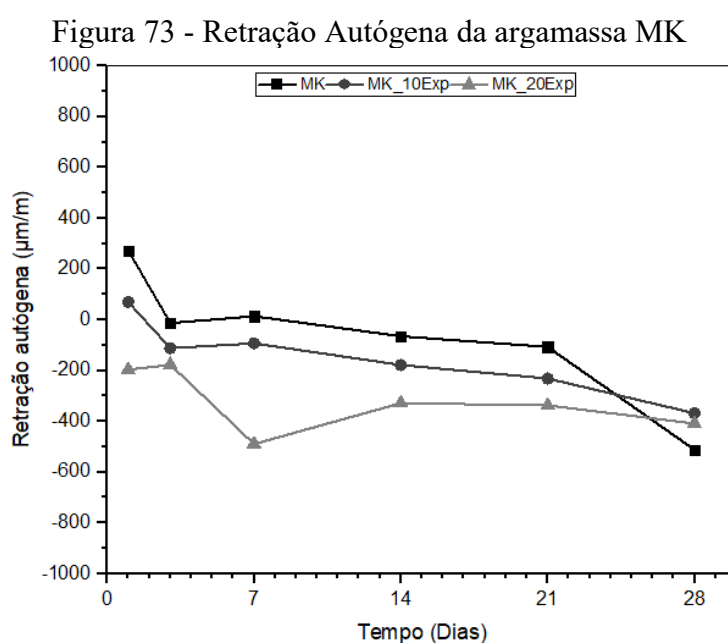
Misturas / Traços	Absorção total (%)	Índice de vazios (Porosidade aberta) %
MK	6,66	12,86
MK 10Ex	6,34	12,07
MK 20Ex	4,84	9,46
50MK50CZP	6,46	12,12
50MK50CZP 10Ex	6,10	11,97
50MK50CZP 20Ex	5,58	10,59
30MK70CZP	6,56	12,69
30MK70CZP 10Ex	4,63	9,50
30MK70CZP 20Ex	4,26	8,66
50MK50LV	5,69	11,76
50MK50LV 10Ex	4,57	9,56
50MK50LV 20Ex	3,89	8,12
30MK70LV	3,68	7,93
30MK70LV 10Ex	3,64	7,73
30MK70LV 20Ex	3,51	7,41

4.4.4. Análise da Retração nas argamassas AA

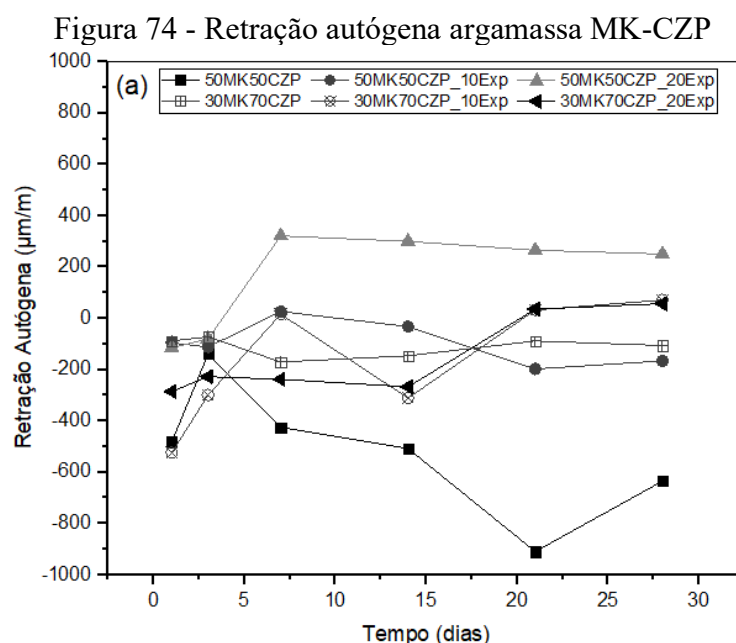
4.4.4.1. Retração autógena

É sabido que a retração autógena ocorre após a pega devido à autodessecação das misturas hidratantes. A auto dessecação significa que a geopolimerização contínua remove a água dos poros capilares para formar os meniscos água-ar resultando em uma pressão capilar no material endurecido (LEE, JANG E LEE, 2014). Além disso, essa retração está relacionada à queda interna de UR nos poros da pasta de cimento endurecido (LURA et al. 2003). Nessa pesquisa a retração autógena das argamassas foi medida a partir das 18h de mistura até os 28 dias. A perda de massa dos corpos de prova nesta avaliação da retração também foi medida seguindo os mesmos tempos de medição da retração.

Para as argamassas do grupo MK, a maior deformação de retração autógena ocorreu nos primeiros 7 e para a argamassa apenas com MK aos 21 dias as amostras apresentaram maior deformação de retração (Figura 73). Todas as misturas apresentaram comportamento de retração ao longo dos 28 dias, porém os resultados indicam que o agente expansivo diminuiu a retração autógena das argamassas aos 28 dias, apresentando diminuição de 30 e 21% ao utilizar 10 e 20% de CAC-FGD, respectivamente. A perda de massa da argamassa com apenas MK também foi maior ao comparar com as argamassas com o agente expansivo, o que contribui com o aumento da dessecação e aumento da retração.



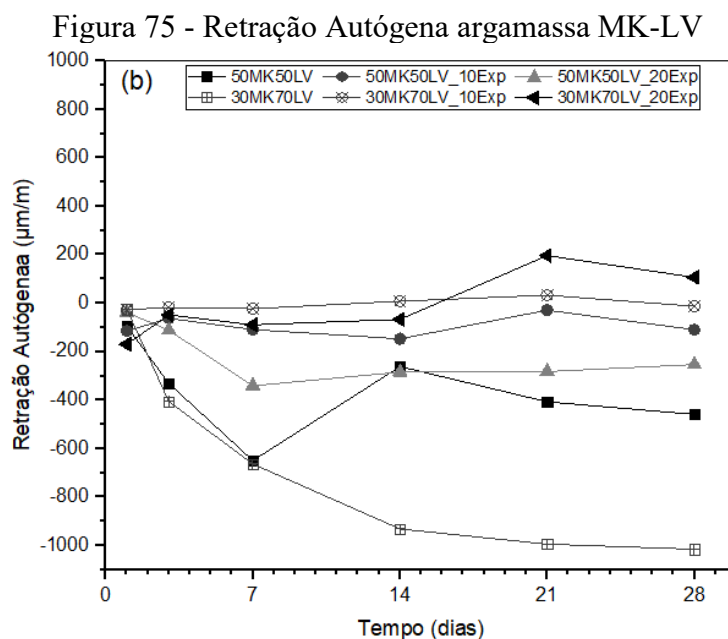
A Figura 74 mostra os resultados da retração autógena nos traços 50MK50CZP. Para as argamassas com 50MK50CZP o teor de 20% de CAC-FGD garantiu expansão a partir do 3º dia. Com 20% de CAC-FGD houve uma redução de 60% da retração autógena aos 28 dias para as argamassas 50MK50CZP. A maior taxa de retração foi do traço 50MK5CZP apresentando aos 28 dias retração de -634,506 $\mu\text{m/m}$. Nas argamassas 70CZP30MK os teores de 10 e 20% do CAC-FGD apresentaram resultados semelhantes a partir do 21º dia, reduzindo a retração aos 28 dias em 35% e 47%, respectivamente.



As argamassas do grupo 50MK50LV com agente expansivo apresentaram tendência expansiva ao longo dos 28 dias. Para o grupo 50MK50LV o teor de 10% e 20% FGD reduziu a retração em 77% e 45% respectivamente. Nas argamassas 30MK70LV, o uso do CAC-FGD foi mais expressivo com uma redução da retração em mais de 95% (Figura 75).

O agente expansivo desenvolveu sua função em proporcionar a redução da retração autógena nas argamassas AA. Estudos anteriores relataram que agentes expansivos reduziram a retração em sistemas Álcali-ativado. O mecanismo de compensação da retração foi atribuído principalmente à formação de portlandita (CH) e etringita (AFt) (ZHANG et al. 2022). Yuan et al. (2014) utilizaram cal e anidrita como agentes expansivos em argamassas AA. Foi observado pelos autores que adicionar a cal e a anidrita na matriz AA houve um aumento na resistência à compressão inicial, mas reduziu ligeiramente sua resistência à compressão posterior. Uma redução de cerca de 80% na retração foi observada após a incorporação de 8% da cal e anidrita. De acordo

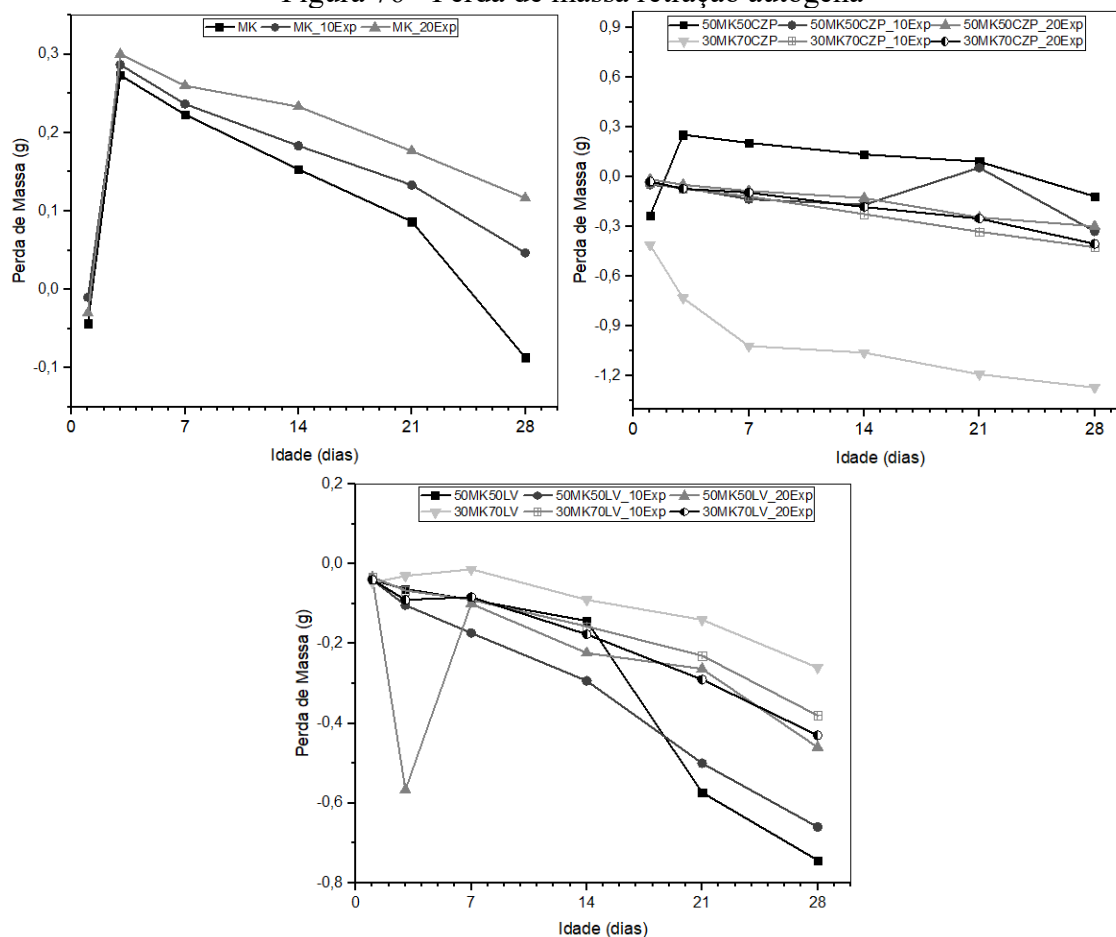
com os autores a diminuição da retração pode ser atribuído à geração de portlandita (CH) nas pastas, para a qual compensou a retração para compósitos AA.



Em conformidade, Ye et al. (2017) afirmam que a redução na retração nos MAA é originada pela formação de CH, e Etringita. Essas fases cristalinas (ou seja, CH e AFt) estavam intimamente ligadas à matriz da pasta dos materiais e contribuíram para a inibição da deformação do gel de ativação alcalina. Apesar de estudos não utilizarem o CAC-FGD, sabe-se que essa formulação binária desenvolve desempenho semelhante a um cimento expansivo (CSA), onde através da mistura CAC-FGD o aluminato de monocálcio, principal fase mineral do CAC, e C\$ reagem com a água e consequentemente, são gerados AFt e AH_3 , estas fases serão identificadas posteriormente na análise DRX.

A Figura 76 apresenta os dados de perda de massa das amostras. As amostras submetidas à retração autógena, por estarem seladas em condições de ambiente controlado, tendem a perder água mais lentamente, resultando em menor variação de massa. As amostras do grupo MK, apresentaram um ganho de massa inicial nos três primeiros dias, possivelmente devido à absorção de umidade ou a reações químicas. Após esse período, foi observada uma perda de massa gradual. A maior variação de massa foi observada na amostra MK sem o agente expansivo, corroborando com os resultados de retração autógena apresentados anteriormente. Esse comportamento indica que a adição do agente expansivo contribuiu para reduzir a retração autógena, resultando em menor perda de massa.

Figura 76 - Perda de massa retração autógena



O grupo MKCZP também apresentou uma perda de massa gradual ao longo dos 28 dias, embora a amostra 30MK70CZP_20Exp tenha apresentado, durante todo o período experimental, a maior taxa de perda de massa. Essa ocorrência, embora não seja diretamente proporcional à retração, coincide com a expansão observada nessa amostra. Esse resultado pode ser atribuído ao maior consumo de água interna para a formação do produto expansivo etringita, através da reação entre o aluminato monocálcico e o sulfato de cálcio, conforme descrito por Mostafa, Zaki e Elkader (2012) e Jia et al. (2018). No grupo MKLV, a maior taxa de perda de água foi observada na amostra 50MK50LV, seguida pelas amostras com agente expansivo. A amostra 30MK70LV apresentou a menor variação de massa ao final do experimento.

4.4.4.2. Retração por secagem

A retração por secagem foi avaliada a partir do 1º dia e em seguida em 3, 7, 14, 21 e 28 dias. Recaptulando, esta análise foi dividida em três séries onde na série 1 os corpos de prova após desmoldagem e medição foram para câmara com UR controlada de $60 \pm 5\%$. Na série 2, após a demoldagem os corpos de provas foram imersos em água por 6 dias e no sétimo foram para a câmara com UR controlada de $60 \pm 5\%$. Por fim, na série 3 os corpos de prova ficaram em uma câmara umida com UR $> 95\%$ por 6 dias e em seguida foram para câmara com UR controlada de $60 \pm 5\%$. A perda de massas dos corpos de prova foi medida seguindo os mesmos tempos de medição da retração.

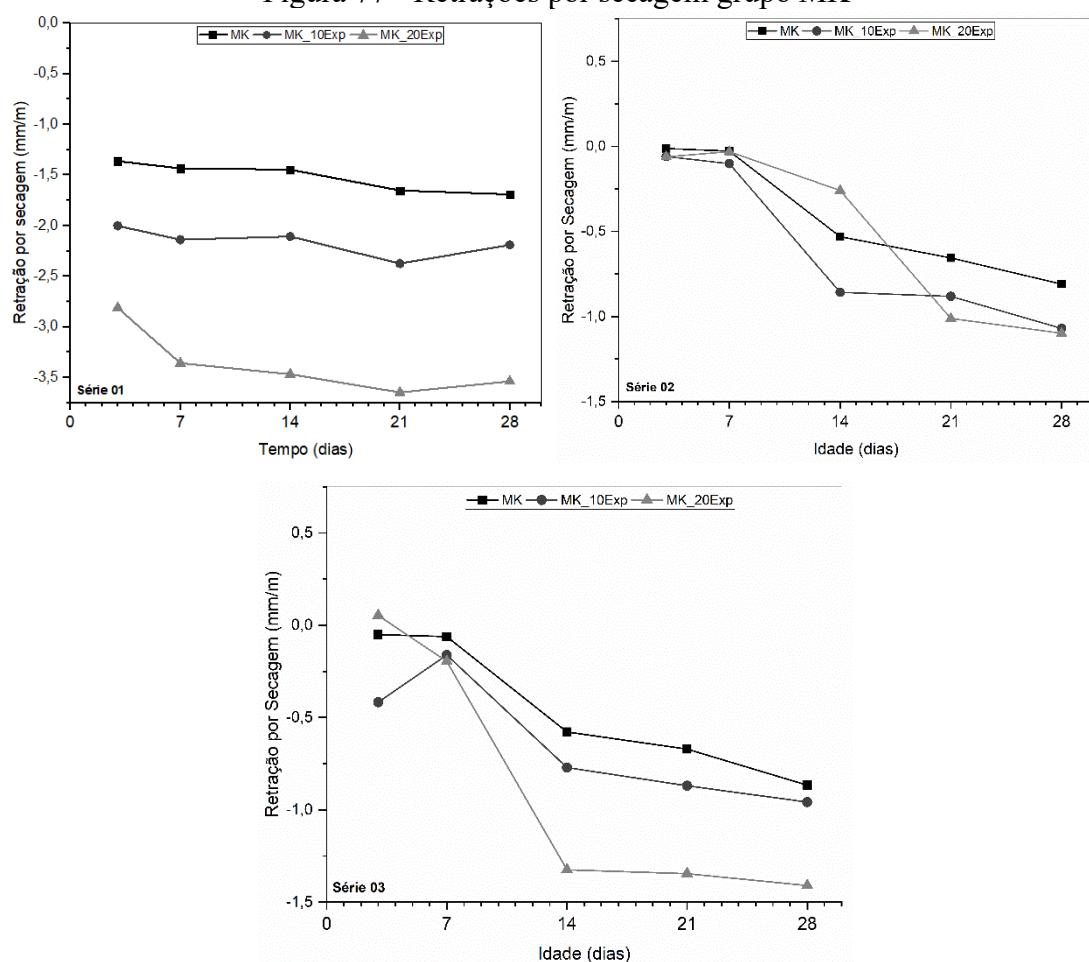
Desta forma, para melhor entendimento e análise dos resultados, esse capítulo será dividido em três subgrupos, o grupo do MK, o do MK-CZP e o grupo MK-LV e dentro deles serão analisados as três séries nas quais foram submetidos.

4.4.4.2.1. Retração por secagem – Grupo MK

Figura 77, mostra os resultados obtidos na retração por secagem na série 1, 2 e 3, ou seja, argamassas álcalis ativadas de MK sem CAC-FGD, com 10% e 20% de CAC-FGD, em três condições de cura durante o ensaio de retração.

A retração por secagem nas argamassas de MK ocorreu ao longo dos 28 dias e o que pode-se observar principalmente é o efeito da condição de cura neste fenômeno de retração. Primeiro observamos que o uso do agente expansivo para o grupo de MK não conferiu redução da retração ao longo dos 28 dias de análise. Entretanto, a magnitude da retração foi menor para as séries onde foi realizada a pré cura imersa e úmida durante 7 dias. As amostras que foram desmoldadas e levadas imediatamente para câmara com 50% UR apresentaram maiores encolhimento por retração de secagem. Hasnaoui, Ghorbel e Wardeh (2021) verificaram que a retração em MAA em ambiente úmido e imerso em água foi três vezes menor do que os que foram curados imediatamente a 50% UR. Segundo os autores essa diferença na retração em várias UR's está relacionada à taxa de evaporação da água nas amostras que foi reduzida com o preenchimento dos poros e a formação de uma matriz geopolimérica mais compactada.

Figura 77 - Retrações por secagem grupo MK



Hansen (1987) demonstrou que a pressão capilar e a energia livre de superfície foram os principais mecanismos de retração do cimento. Estes mecanismos foram associados à perda de água em estruturas de poros. O autor considerou diferentes condições de umidade com diferentes níveis de efeito mas, o mecanismo de energia livre de superfície operou apenas quando a UR era menor que 50%. Entretanto, neste estudo, a UR mudou na faixa de 70-50% até estabilizar e permanecer em 50%, logo, o encolhimento causado pelo mecanismo de energia livre da superfície não pôde ser completamente considerado. Com isso, o mecanismo de pressão capilar dos poros foi considerado. Yang et al. (2024) também analisaram os dois mecanismos e atribuíram a maior retração nas argamassas de MK à energia livre, de acordo com os autores os materiais AA a base de MK possuem estrutura de poros mais conectados e a rápida perda de água em condições secas produz uma retração mais pronunciada. A grande retração por secagem do MK está associada a uma alta demanda de água causada pela grande área superficial e formato das partículas do Metacaulim, o que também pode afetar as

propriedades físicas e mecânicas (YANG et al. 2017). Esta afirmação contribui para o entendimento do efeito da cura úmida nas argamassa de MK.

A utilização do agente expansivo CAC-FGD resultou em um comportamento inesperado, contrariando sua finalidade. A formação da fase gelificada pode ter contribuído para um aumento da retração da argamassa. Adicionalmente, é possível que o agente expansivo tenha interagido de maneira não prevista com outros componentes da mistura, inibindo sua ação expansiva ou até mesmo induzindo efeitos contrários.

Ye e Radlińska (2017) observaram um aumento na retração por secagem em argamassas álcali-ativadas com o aumento do teor de gesso. Segundo os autores, o incremento de sulfato de cálcio eleva a umidade interna da argamassa. Em contrapartida, os autores também notaram que a redução da retração estava associada a uma maior perda de umidade interna. Essa relação, segundo eles, é justificada pela pressão capilar dos poros, considerada a principal força motriz da retração em umidade relativa (UR) superior a 50%. A taxa de perda de umidade em materiais cimentícios, sob uma dada UR, varia em função da estrutura dos poros e das propriedades físico-químicas da solução presente nos poros (YE E RADLINSKA, 2016).

A formação de etringita no sistema CAC-FGD já foi comprovada em estudo prévio nesta tese e demonstrou que o componente binário é um alomerante expansivo, entretanto em um sistema de ativação alcalina em conjunto com outros materiais ainda não há evidências que as propriedades do CAC-FGD irão continuar com o mesmo desempenho. Reig et al. (2016) utilizaram o CAC em ativação alcalina com resíduo de argila vermelha, de acordo com os autores o CAC não sofreu hidratação normal no meio alcalino, as fases do CAC (CAH_{10} , C_2AH_8 e C_3AH_6), juntamente com a gibbsita em fase cristalina (AH_3) não foram identificados.

Wang, Hu e He (2019) verificaram o aumento da formação do gel aluminossilicato do tipo C-A-S-H na microestrutura de MAA à base de cinza de baixo teor de cálcio. de acordo com os Cao et al. (2018), o CAC é uma boa fonte de Al reativo no processo de ativação alcalina, e a Al e o Ca no CAC podem ser absorvidos pelos géis C-A-S-H. Nas misturas com MK, o CAC-FGD pode ter influenciado no desenvolvimento de outro tipo de gel no sistema (C-A-S-H) o que pode ter gerado maior tensão interna contribuindo com aumento da retração. As fases cristalinas encontradas no MK são Caulinita, Mulita e Quartzo (MK) e a depender da composição com outros materiais outras fases pode surgir como Calcita. O principal produto de hidratação de sistemas com baixo teor de cálcio, o gel N-A-S-H (TAMBARA et al. (2022).

Foi realizada a análise estatística das amostras do grupo MK nas três condições. Utilizando ANOVA, foram avaliadas as influências da idade de cura e do teor do CAC-FGD na retração por secagem das argamassas de MK álcali-ativadas (Tabela 22-24). Os resultados foram avaliados por ANOVA ao nível de significância de 5%. Para a Série 01 como o Valor-P (0,0000585) é muito menor que 0,05, o resultado é estatisticamente significativo, ou seja, o parâmetro de entrada teor do CAC-FGD foi significativo e influenciou os resultados de retração. Além disso, O seu F (41,73418) é muito maior que o F crítico, o que confirma a alta significância estatística do efeito do %CAC-FGD. Por outro lado, a idade (tempo de cura) não tem um efeito significativo sobre a retração das argamassas. Isso significa que as diferentes porcentagens de CAC-FGD causaram uma mudança nos resultados, enquanto que a quantidade de dias não.

Analizando da mesma forma as Séries 02 e 03 (Tabela 23 e 24) o tempo de cura teve maior influência na retração do que o % de CAC-FGD adicionado à argamassa de MK. Isto significa que as diferenças nas médias dos grupos de "Dias" são estatisticamente significativas nas séries 02 e 03 tendo um efeito sobre a retração.

Tabela 22 - ANOVA MK Série 01 retração por secagem

<i>Efeito</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Dias	0,444126	4	0,111032	0,99155	0,46463	3,837853
% CAC-FGD	9,346605	2	4,673302	41,73418	5,85E-05	4,45897
Erro	0,895823	8	0,111978			
Total	10,68655	14				

Tabela 23 - ANOVA MK Série 02 retração por secagem

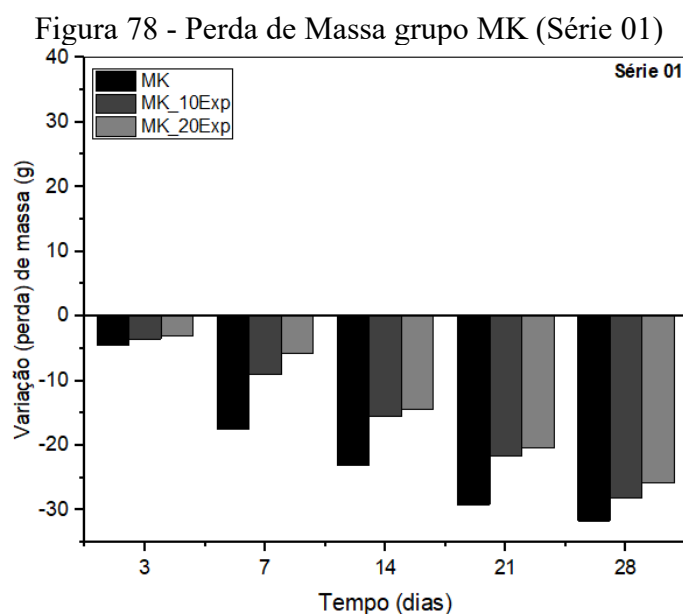
<i>Efeito</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Dias	4,022752	4	1,005688	4,461953	0,03452087	3,837853355
% CAC-FGD	0,791343	2	0,395671	1,755482	0,233299172	4,458970108
Erro	1,803135	8	0,225392			
Total	6,61723	14				

Tabela 24 - ANOVA MK Série 03 retração por secagem

<i>Efeito</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Dias	2,581682	4	0,645421	11,63498	0,002043	3,837853
% CAC-FGD	0,398709	2	0,199354	3,593758	0,076986	4,45897
Erro	0,443779	8	0,055472			
Total	3,42417	14				

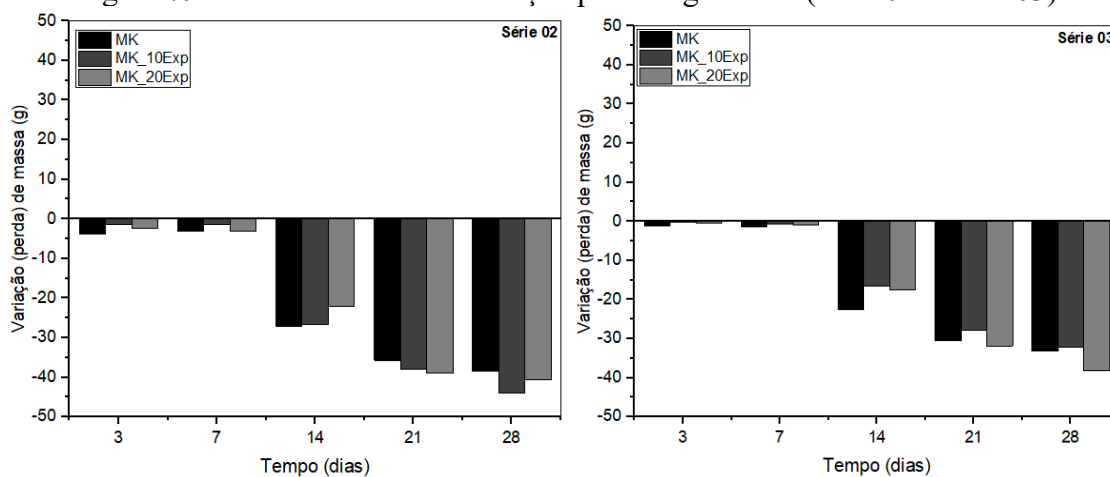
Segundo Bazant (2001), a magnitude da retração em materiais cimentícios é geralmente correlacionada à perda de água, dessa forma, a Figura 75 mostra os resultados obtidos para variação de massa das argamassa com MK na série 1, 2 e 3.

Na série seca (Série 01) a perda de massa foi maior nos primeiros 7 dias comparando as outras séries (Figura 78). Embora a magnitude da retração por secagem tenha sido maior com o agente expansivo, a maior variação de massa ocorreu na família MK, sem o agente expansivo.



A série (02) que ficou 6 dias imersas em água e depois foi levada a câmara seca apresentou maior variação de massa entre as três séries e as famílias com o agente expansivo teve maior perda de massa (Figura 79). As amostras com 10% do CAC-FGD aos 28 dias apresentaram perda de massa de 44 g, o valor corresponde ao dobro da variação de massa para essa mesma família na série totalmente seca (série 01). Essa tendência de perda de água é oposta a mudança de variação pela retração. A imersão inicial pode ter levado a uma saturação dos poros, seguida por uma perda de água mais intensa durante a secagem.

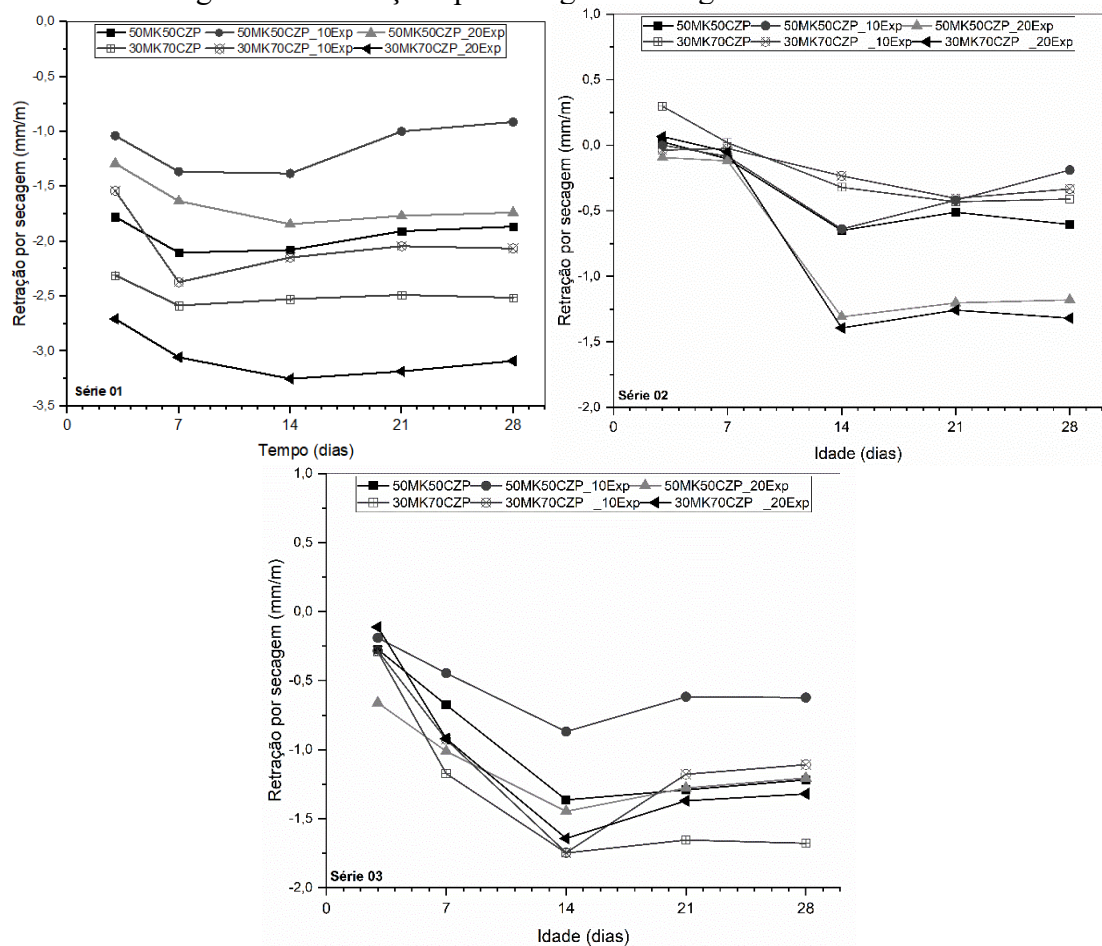
Figura 79 - Perda de massa – Retração por secagem MK (série 02 e série 03)



4.4.4.2.2. Retração por secagem – Grupo MK-CZP

A Figura 80 mostra os resultados obtidos na retração por secagem na série 1, 2 e 3 respectivamente para as argamassas MK-CZP.

Figura 80 - Retrações por secagem das argamassas MK-CZP



A substituição parcial do MK por CZP, em torno de 50%, proporcionou uma redução considerável na retração por secagem das argamassas, com valores médios de 24%, 25% e 28% para as séries 1, 2 e 3, respectivamente. A substituição parcial do Metacaulim por cinzas diminui a reatividade média dos precursores sólidos, resultando em um prolongamento da etapa de polimerização. Esse processo favorece a densificação dos géis de ligação antes do endurecimento, levando à formação de uma fase de gel N-A-S-H mais compacta com menor razão Al/Si (YANG, ZHU e ZHANG (2017)).

A diminuição da porosidade efetiva acarreta um aumento da tensão capilar nos poros capilares, contribuindo para o aumento da retração autógena. No entanto, essa mesma redução da porosidade restringe a evaporação da água das redes de poros, o que leva à diminuição da tensão de retração por secagem. A retração autógena do grupo MKCZP foi maior que a retração por secagem do mesmo grupo em questão.

A adição do agente expansivo CAC-FGD ampliou essa redução, principalmente nas condições imersa. Na condição seca o teor de 10 e 20% de CAC-FGD nas argamassas 50MK50CZP reduziu em 51% e 7%, respectivamente. Na condição imersa, o teor de 10% de CAC-FGD demonstrou ser o mais eficiente, diminuindo a retração em até 68,71%. As séries 2 e 3 apresentaram resultados similares, com a retração sendo significativamente influenciada tanto pela condição de cura quanto pelo teor de CAC-FGD. A série 2, em particular, demonstrou maior sensibilidade ao agente expansivo.

Gao et al. (2021) alcançaram uma redução na retração de argamassas de estéril de carvão usando um cimento expansivo. De acordo com os autores, o sulfoAluminato de Cálcio (CSA) compensou a retração através da formação das fases cristalinas etringita e hidrotalcita. Essa compensação também foi resultado de um aumento na área de superfície, o que influenciou a estrutura dos poros, elevando o tamanho médio dos poros e, conseqüentemente, reduzindo a retração por secagem. Jia et al. (2018) também atribuíram o potencial de compensação de retração à alta formação de etringita e à presença de hidróxido de cálcio. Esses produtos foram gerados a partir do cimento expansivo CSA.

Ambos os estudos utilizaram um cimento que já é produzido com características expansivas, sendo bem estabelecido e comumente usado. No entanto, esta pesquisa mostra que é possível desenvolver um novo ligante expansivo usando um subproduto industrial em sua formulação.

A baixa umidade relativa do ar intensifica a retração (Mastali et al. 2018), enquanto a imersão em água ou alta umidade a reduzem. Hasnaoui, Ghorbel e Wardel

(2020) observaram uma redução de aproximadamente 50% na retração por secagem com UR > 90%, atribuindo esse efeito à menor evaporação e à ausência da rede de microfissuras observada em ambientes de baixa umidade. Nestes últimos, a rápida perda de água causa maior retração e fissuramento. Em contraste, a maior retenção de água em condições úmidas permite a continuidade da hidratação, formando produtos como C-S-H, AFt e CH, que atenuam a retração.

Nas argamassas 30MK70CZP, a adição de 10% de CAC-FGD foi a mais eficiente para reduzir a retração, alcançando uma diminuição de cerca de 18%. Em condição de imersão, essa mesma dosagem de CAC-FGD proporcionou reduções ainda mais significativas nas argamassas 50MK50CZP (68,71%) e 30MK70CZP (18,74%). O efeito redutor do agente expansivo pode estar ligado à reação dos íons sulfato com a alumina das cinzas, formando uma rede densa de alumino-silicato (Boonserm et al. 2012). Essa microestrutura mais uniforme dificulta a perda de água e atenua as tensões internas, minimizando a retração. Similarmente ao observado no grupo MK, as condições de cura afetaram a retração. Contudo, no grupo MK-CZP, a influência do CAC-FGD se destacou ainda mais.

A análise estatística para este grupo MK-CZP está nas Tabelas 25-27. Para a Série 01 e 02 do grupo MK-CZP ambos os fatores, "Dias" e "%CAC-FGD", tiveram impacto estatisticamente significativo nos resultados da retração de acordo com ANOVA (Tabela 25 e 26). Já na série 03, as variações nos resultados são predominantemente causadas efeito dos dias, enquanto o teor de CAC-FGD não parece ter uma influência estatisticamente significativo (Tabela 27)

Tabela 25 - ANOVA retração por secagem - MK-CZP Série 01.

Efeito	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	1,2370138	4	0,30925345	7,227663846	0,000903	2,866081
%CAC-FGD	10,1353436	5	2,02706872	47,37528814	2,08E-10	2,71089
Erro	0,8557494	20	0,04278747			
Total	12,2281068	29				

Tabela 26 - ANOVA retração por secagem - MK-CZP Série 02.

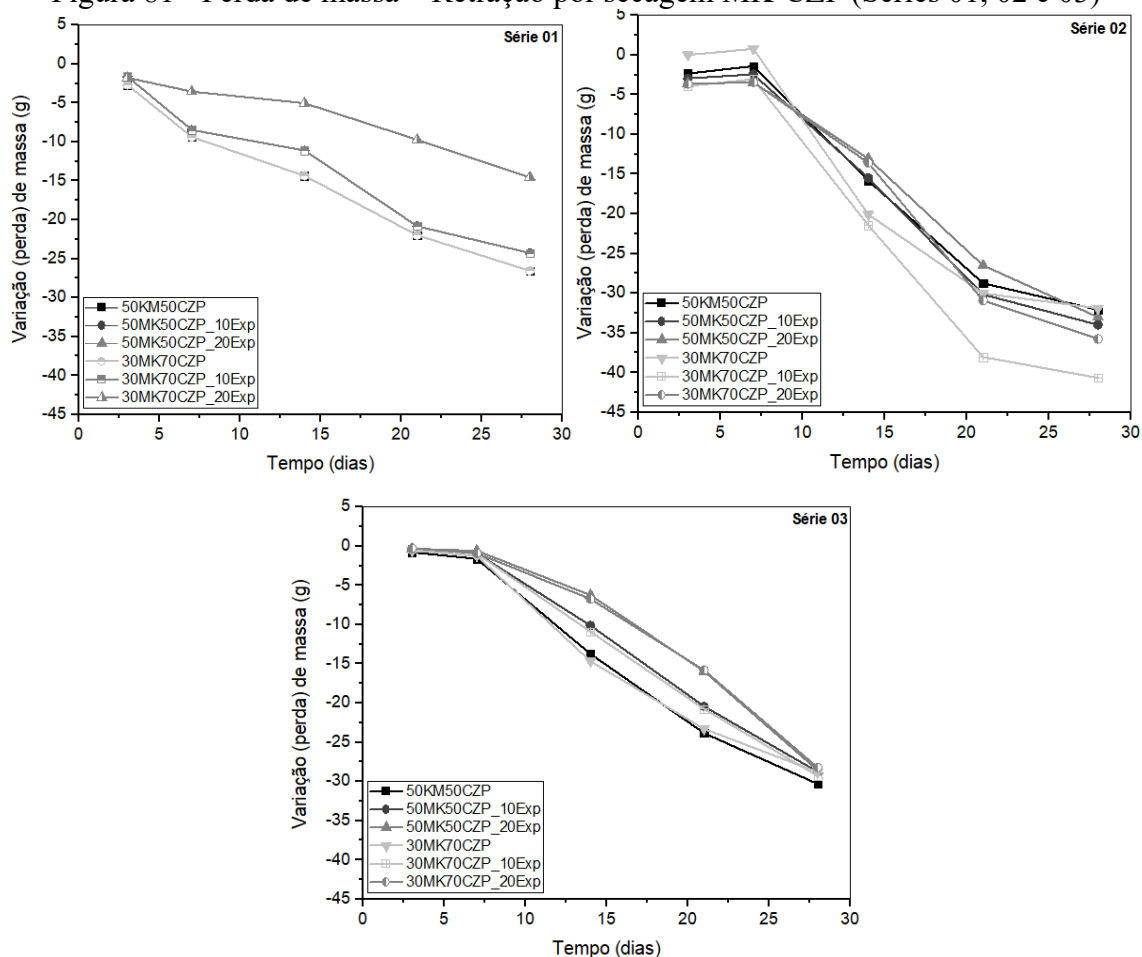
<i>Efeito</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Dias	3,6154878	4	0,903872	14,66895	9,53E-06	2,866081
% CAC-FGD	2,007582667	5	0,401517	6,516216	0,000952	2,71089
Erro	1,232361	20	0,061618			
Total	6,855431467	29				

Tabela 27 - Anova retração por secagem MK-CZP Série 03.

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor- <i>P</i>	<i>F</i> crítico
Dias	4,904138	4	1,226035	38,97474	3,56E-09	2,866081
Amostras MK-CZP	1,609431	5	0,321886	10,23253	5,6E-05	2,71089
Erro	0,629143	20	0,031457			
Total	7,142712	29				

A Figura 81 apresenta os resultados de perda de massa das argamassas com MK nas séries 1, 2 e 3. Nas séries 1 e 2, as curvas de perda de massa das argamassas MKCZP praticamente se sobrepõem às das argamassas MK, indicando comportamentos semelhantes. A série 3 apresentou um padrão similar. Nas amostras sem pré cura úmida, a perda de massa ocorreu de forma gradual ao longo do tempo. No entanto, nas amostras com pré-cura úmida, houve uma perda de massa mais acentuada nos primeiros 14 dias, estabilizando-se posteriormente. Esse comportamento, também observado na retração por secagem, pode ser atribuído à migração da água dos poros para o ambiente, atingindo o equilíbrio ao avanço da idade (ZHANG et al. 2024).

Figura 81 - Perda de massa – Retração por secagem MK-CZP (Séries 01, 02 e 03)



Concomitantemente à perda de massa, as amostras com pré-cura úmida apresentaram menor retração por secagem. Esse comportamento contraintuitivo pode ser explicado pela combinação de fatores como a maior quantidade de água livre nos poros, que é mais facilmente evaporada, e a formação de uma estrutura porosa mais densa devido à pré-cura úmida, que pode retardar a evaporação da água e a retração.

4.4.4.2.3. *Retração por secagem – Grupo MK-LV*

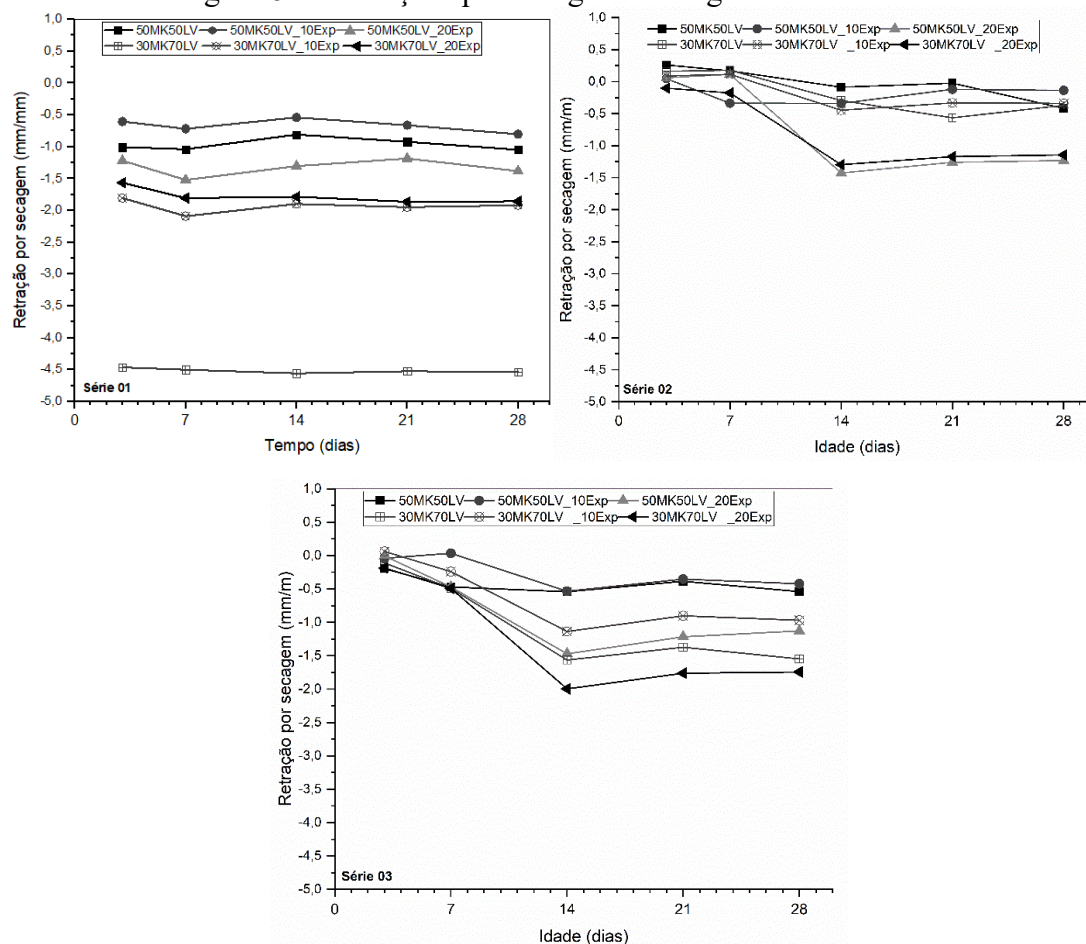
A Figura 82 mostra os resultados obtidos na retração por secagem na série 1, 2 e 3 para as argamassas MK-LV.

A análise da retração nas argamassas MKLV evidenciou comportamentos distintos entre as séries de cura, embora com similaridades entre os grupos de composição. A ausência de cura úmida na série 01 resultou na maior retração, com o traço 30MK70LV sendo o mais afetado (-4,534 mm/mm aos 28 dias). Em contraste, a cura úmida (séries 02 e 03) reduziu significativamente a retração nos mesmos traços. A adição de 10% de CAC-FGD mostrou-se eficaz em todas as séries, corroborando o potencial desse agente na mitigação da retração, um efeito geralmente associado à estabilidade volumétrica proporcionada por aditivos minerais (Ma et al. 2024).

A substituição parcial de MK por LV também contribuiu para a redução da retração, com diminuições de até 50% em comparação com argamassas puramente de MK, possivelmente devido ao efeito da lama vermelha no refinamento da estrutura porosa (MA et al. 2024) e à formação de produtos de hidratação adicionais (MA et al. 2022).

No sistema MKLV, a adição de 10% de CAC-FGD impactou positivamente a retração, com o traço 50MK50LV apresentando compensações de 23%, 67% e 28% nas séries 01, 02 e 03, respectivamente. Resultados semelhantes foram observados no traço 30MK70LV. No entanto, o aumento para 20% de CAC-FGD, embora beneficie a resistência mecânica (inferência), elevou a retração por secagem.

Figura 82 - Retrações por secagem das argamassas MK-LV



Assim como nos grupos MK, MK-CZP, para o grupo MK-LV foi realizada a análise estatística ANOVA avaliando a influência da idade de cura e do teor do CAC-FGD na retração por secagem das argamassas álcali-ativadas. Os resultados foram avaliados por ANOVA ao nível de significância de 5%. Para a Série 01 como o Valor-P (0,423325) é maior que 0,05, o resultado não é estatisticamente significativo, ou seja, o fator "Dias" não tem um efeito significativo sobre a sua variável de resposta (retração por secagem). Além disso, o seu F (1,015) é menor que o F crítico, o que confirma a falta de significância estatística dos "dias". Por outro lado, o teor de CAC-FGD tem um efeito extremamente significativo sobre a retração por secagem. (Tabela 28).

Tabela 28 - ANOVA Retração por secagem MK-LV Série 01

<i>efeito</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Dias	0,0737138	4	0,018428	1,015019	0,423325	2,866081
teor CAC-FGD	45,62175627	5	9,124351	502,5593	2,65E-20	2,71089
Erro	0,3631154	20	0,018156			
Total	46,05858547	29				

Analisando da mesma forma as Séries 02 e 03 (Tabela 29 e 30) tanto o tempo de cura quanto o teor do CAC-FGD adicionado à argamassa de MK-LV são estatisticamente significativos para os resultados de retração por secagem.

Tabela 29 - ANOVA Retração por secagem MK-LV Série 02

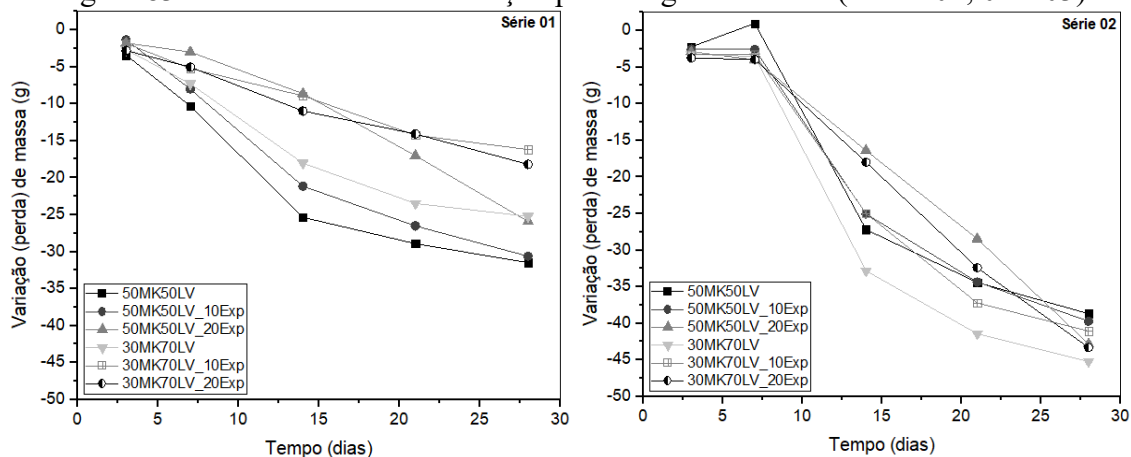
<i>feito</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Dias	3,156712533	4	0,789178	9,434383	0,000187	2,866081
Teor CAC-FGD	2,695018267	5	0,539004	6,443624	0,001015	2,71089
Erro	1,672983067	20	0,083649			
Total	7,524713867	29				

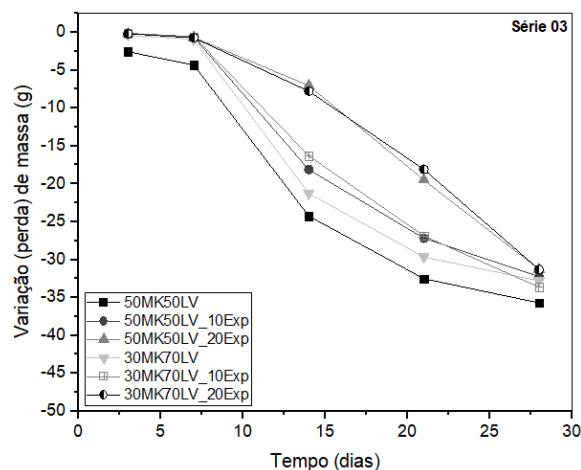
Tabela 30 - ANOVA Retração por secagem MK-LV Série 03

<i>Efeito</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Dias	5,82866	4	1,457165	18,17238	1,93E-06	2,866081
Teor CAC-FGD	3,365507	5	0,673101	8,39428	0,000207	2,71089
Erro	1,603714	20	0,080186			
Total	10,79788	29				

A taxa de perda de água está simbolizada nos gráficos da Figura 83. Na série seca a perda de massa foi mais intensa do 7º dia ao 14º dia, depois continuou decrescendo mas de forma menos acentuada. Aos 28 dias a maior perda de massa foi vista para as amostras 50MK50LV e 50MK50LV_10Exp. Nas séries 02 e 03 pode-se notar um comportamento semelhante nas curvas e as amostras apresentaram quase os mesmos valores de perda de massa aos 28 dias. Não foi visto nenhuma diferença expressiva entre eles. Pode-se considerar normal as amostras com 10% de CAC-FGD apresentar menor taxa de perda de água pela redução da retração por secagem proporcionada e consequentemente redução na perda de água durante a secagem.

Figura 83 - Perda de massa – Retração por secagem MK-LV (Séries 01, 02 e 03)





4.4.5. Análise da microestrutura e produtos de hidratação das argamassas

4.4.5.1. Análise Térmica

As amostras da série 02, com 28 dias de idade e submetidas à análise de retração por secagem, foram utilizadas para o estudo de TGA. Os resultados termogravimétricos foram empregados na avaliação da influência do agente expansivo na matriz de ativação alcalina (AA), sendo apresentados nas Figuras 84 a 88.

Em todas as amostras, observou-se um primeiro pico exotérmico na faixa de 48-50 °C e um segundo entre 93-95 °C. Conforme estudos prévios (HASNAOUI, GHORBEL, WARDEH, 2020; LIANG et al. 2019), esses picos são atribuídos à evaporação de água livre nas argamassas. Contudo, a amostra MK exibiu picos de maior intensidade nessas temperaturas. De modo similar, as amostras dos grupos MKCZP e MKLV apresentaram seu primeiro pico em 48 °C, com o segundo pico mais pronunciado nas amostras de referência do que nas amostras contendo CAC-FGD. Esse dado sugere uma certa redução na perda de massa com a incorporação do CAC-FGD e a formação de produtos de hidratação do agente expansivo.

Embora a perda de massa abaixo de 200 °C seja geralmente associada à perda de água livre, alguns autores a relacionam à decomposição do gel N-A-S-H e C-A-S-H (ROSAS-CASAREZ et al. 2014) e da etringita (DU, SHENG e GU, 2023; MORAES et al. 2023). Assim, a presença do gel N-A-S-H pode ser confirmada como o principal produto de reação na ativação alcalina de precursores com baixo teor de cálcio, e a formação da AFt pela inserção do CAC-FGD.

Uma distinção foi notada entre as argamassas com e sem o agente expansivo. Independentemente do grupo analisado, todas as amostras com o agente expansivo apresentaram perda de massa em aproximadamente 250 °C, pico este relacionado à formação de hidróxido de alumínio (AH_3) em aglomerantes expansivos (WANG, LI e XU, 2017). Essa observação pode contribuir para o entendimento de que o cimento expansivo dentro da matriz alcalina desenvolveu seus produtos de hidratação, o que foi corroborado pela análise de DRX.

Na faixa de 420 – 550 °C, observou-se uma inflexão principalmente nas amostras contendo CAC-FGD, relacionada à transformação alotrópica do quartzo contido na areia (HASNAOUI, GHORBEL, WARDEH, 2020). Ainda de acordo com os autores, os picos formados na faixa de temperatura entre 600–800 °C são atribuídos à decomposição de agregados e cargas de calcário, que acompanha a faixa de decomposição de várias fases contendo carbonato, incluindo o carbonato de cálcio (PARASHAR et al. 2012), originários da matéria-prima e da carbonatação devido à exposição ao ar (JIN et al. 2014).

É interessante notar a ocorrência do aumento da perda de massa nessa faixa de temperatura citada anteriormente, nas amostras MKCZP e com o agente expansivo, como dito anteriormente, nesta faixa ocorre a descarbonização da Calcita (CaCO_3), entretanto, de acordo com Liang et al. (2019) essa ocorrência implica também na maior formação de fases de gel incluindo os géis C-A-S-H e N-A-S-H. Pode-se pontuar também que o uso do CAC-FGD ocasionou maior formação dessa fase.

Figura 84 - DTA e Perda de Massa argamassas grupo MK

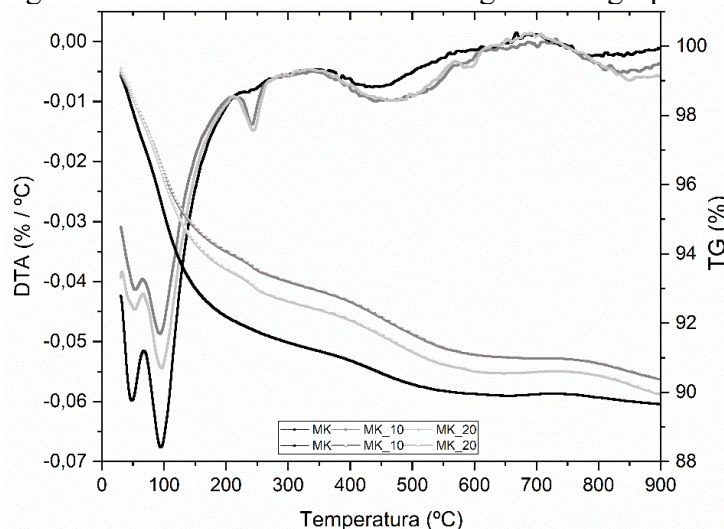


Figura 85 - DTA e Perda de Massa argamassas grupo 50MK50CZP

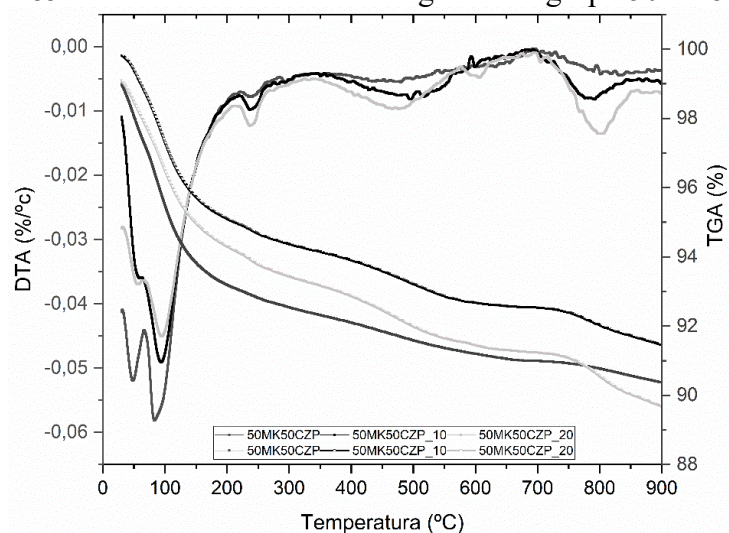


Figura 86 - DTA e Perda de massa argamassas grupo 30MK70CZP

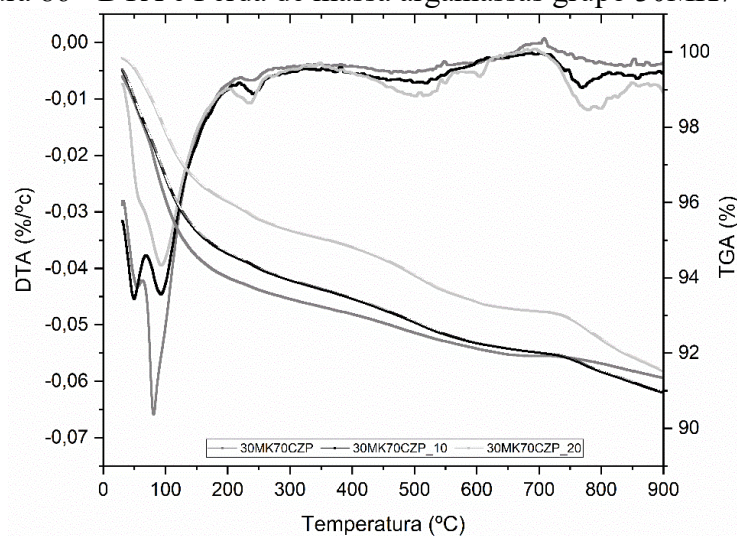


Figura 87 - DTA e Perda de Massa argamassas grupo 50MK50LV

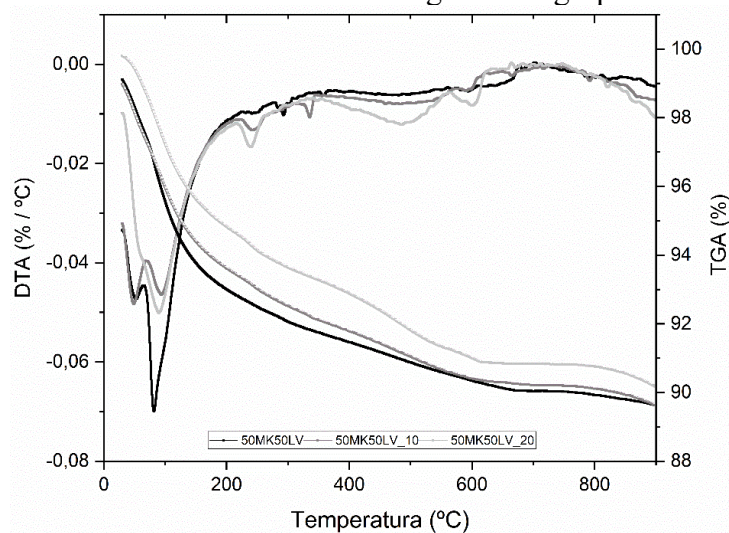
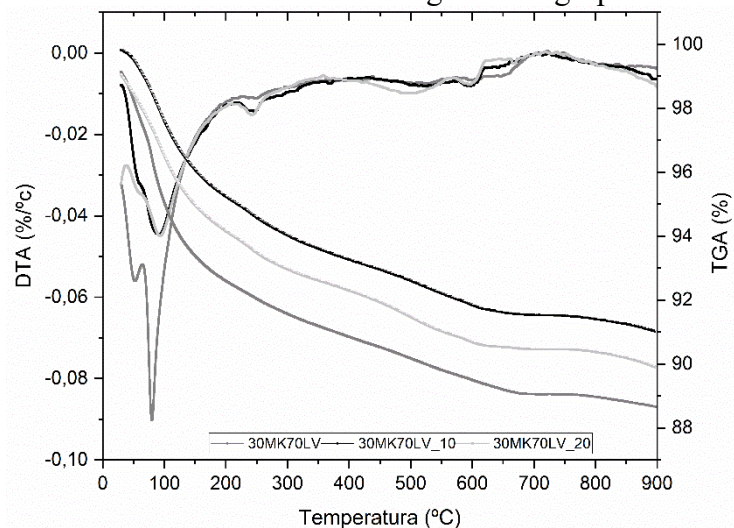


Figura 88 - DTA e Perda de massa argamassas grupo 30MK70LV



A Tabela 31 resume as perdas de massa calculadas a partir dos dados de TG, detalhando as faixas de temperatura relevantes: 50 °C a 200 °C (formação de gel álcali-ativado e Aft, conforme Moraes et al. 2023 e Xu et al. 2017), 250 °C a 280 °C (formação de AH_3) e a perda de massa total (Δm) entre 30 °C e 900 °C. A magnitude da perda de massa total é um indicativo do grau de reação em sistemas álcali-ativados (BEN HAHHA et al. 2011).

Tabela 31 - Perda de massa (%) calculada a partir da TG

Família	Perda de Massa (%)		
	50° a 200 °C	250° a 280 °C	30° a 900° C
	N-A-S-H / Aft	AH_3	Δm
MK	6,053	0,218	9,599
MK_10	4,507	0,235	8,919
MK_20	5,044	0,258	9,491
50MK50CZP	4,323	0,183	8,707
50MK50CZP_10	4,335	0,201	8,384
50MK50CZP_20	4,254	0,235	9,515
30MK70CZP	4,723	0,171	8,072
30MK70CZP_10	4,800	0,202	8,631
30MK70CZP_20	3,555	0,199	8,333
50MK50LV	5,401	0,281	9,565
50MK50LV_10	4,615	0,344	9,446
50MK50LV_20	4,655	0,340	9,658
30MK70LV	5,760	0,326	10,562
30MK70LV_10	4,319	0,370	8,835
30MK70LV_20	4,377	0,364	9,258

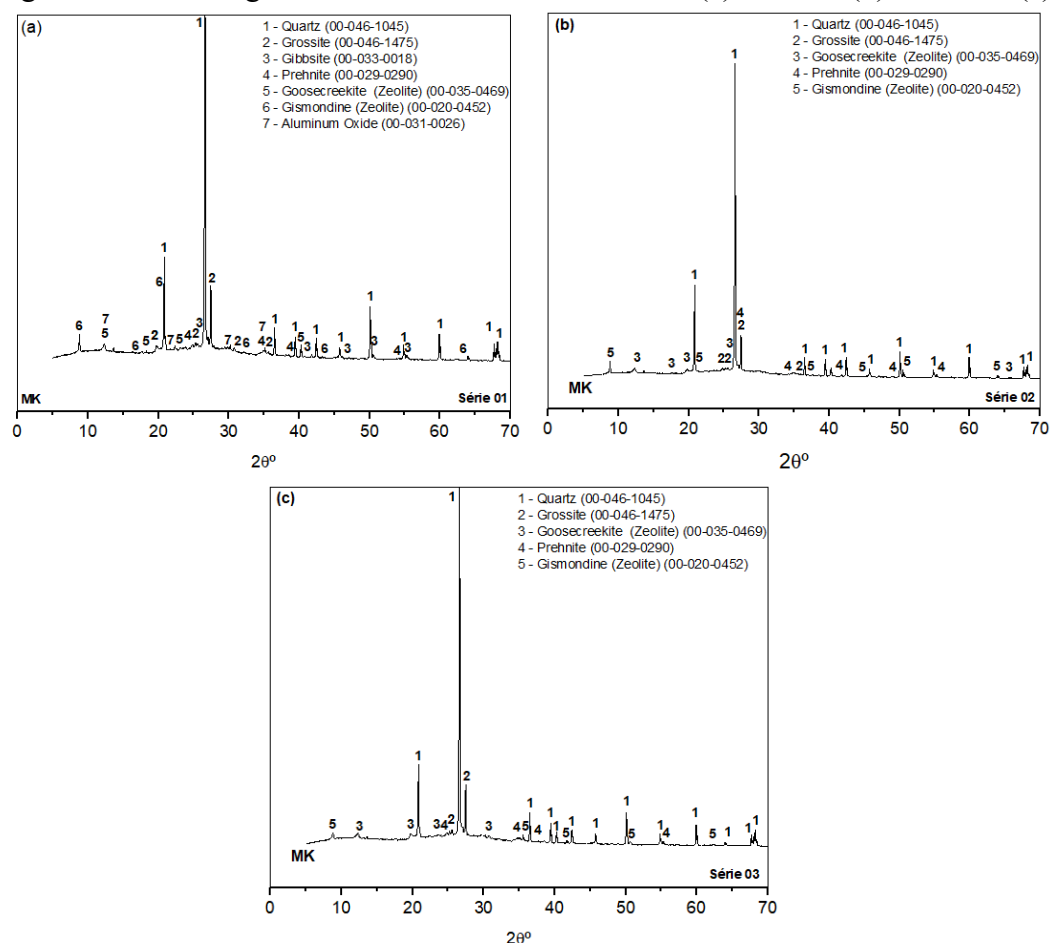
No grupo MK, a amostra sem adição de CAC-FGD apresentou a maior perda de massa total. Nas amostras contendo CZP, a incorporação de 10% de CAC-FGD resultou em um pequeno aumento na perda de massa total. Por outro lado, no grupo com 50% de LV, a amostra com 20% de CAC-FGD demonstrou a maior perda de massa total. Esses achados corroboram os resultados de resistência à compressão, nos quais as mesmas amostras destacadas apresentaram maior resistência aos 28 dias, evidenciando uma correlação entre o maior grau de reação (observado na análise térmica) e o melhor desempenho mecânico.

4.4.5.2. DRX

As amostras que foram para análise de DRX foram as amostras da retração por secagem nas três séries estudadas. No total foram 45 amostras analisadas que estão dispostas nos seus difratogramas com os principais picos/fases indentificadas. A seguir serão apresentados os gráficos das amostras com 28 dias com a identificação dos produtos identificados.

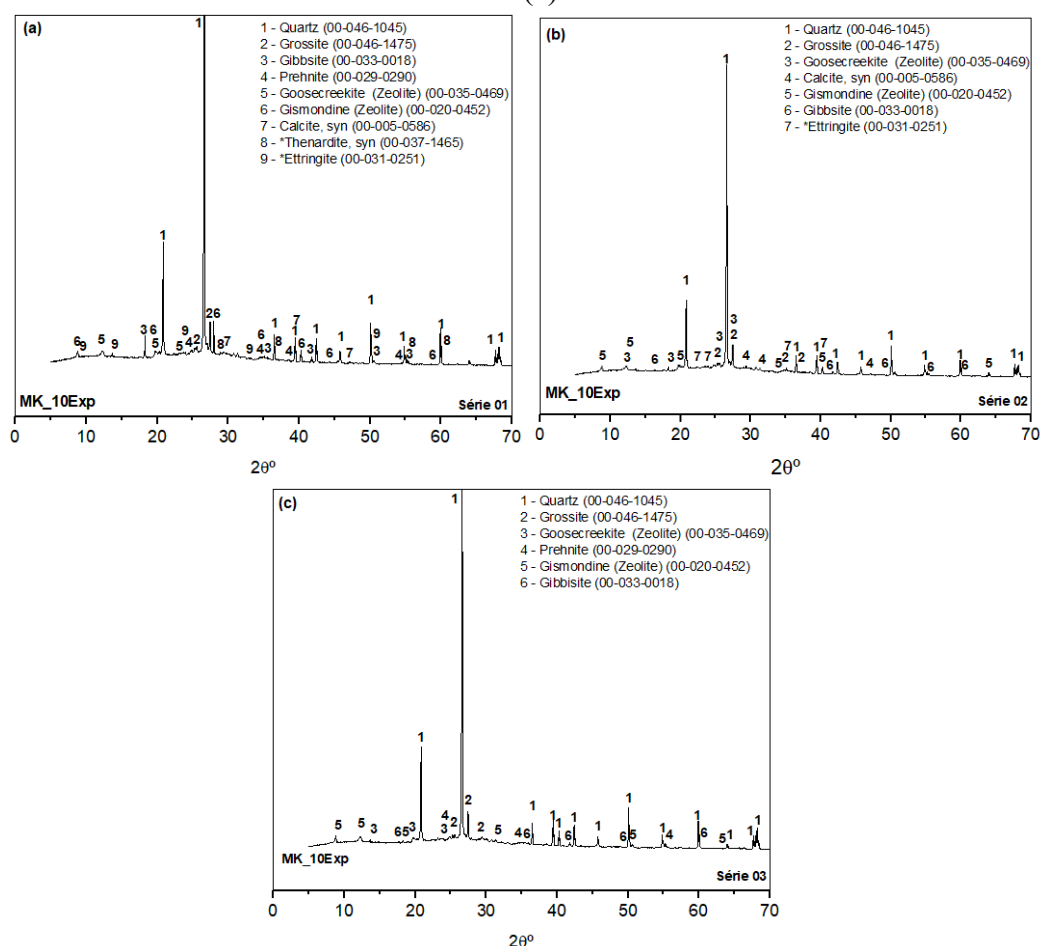
A análise por Difração de Raios-X das argamassas MK na série 01, 02 e 03 é apresentada na Figura 89a, 89b e 89c, respectivamente. Observou-se uma redução do halo amorfo nas argamassas MK, sugerindo um aumento na cristalinidade em função do tipo de cura. Os principais minerais identificados foram quartzo e a zeólita Goosecreekite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), corroborando com estudos anteriores (Wan et al. 2017; Arbel-Haddad et al., 2022). Além dessas fases, a presença de Prehnite e Gismondine, ambas associadas à formação do gel C-A-S-H, foi constatada nas amostras MK. A Gismondine, em particular, é frequentemente encontrada em sistemas com baixo teor de cálcio e aluminossilicatos (Okoronkwo et al. 2020) e sua formação pode estar relacionada à melhoria na resistência à compressão das argamassas MK, como sugerido por Cui, Fan e Yao (2024). Os resultados obtidos neste estudo estão em concordância com a literatura, indicando que a composição mineralógica das argamassas MK é complexa e influenciada pelo tipo de cura, com a formação de fases cristalinas que podem impactar significativamente as propriedades mecânicas do material.

Figura 89 - DRX argamassas MK aos 28 dias, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)



As Figuras 90 e 91 mostram os gráficos de DRX com a identificação dos picos das amostras de MK com 10 e 20% de CAC-FGD, respectivamente, nas três diferentes condições de cura. O que pode ser observado é o aparecimento de novos produtos como a Etringita, Gibbsite e a Thernadita. Sabe-se que a Etringita e o hidróxido de alumínio (Gibbsite) são produtos de hidratação oriundos de cimentos expansivos, neste caso da combinação entre o CAC-FGD. Estes produtos, principalmente a Etringita tem característica expansiva que haje como compensador de deformações causadas por tensões internas do material, levando a retração.

Figura 90 - DRX argamassas MK_10Exp aos 28 dias, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)

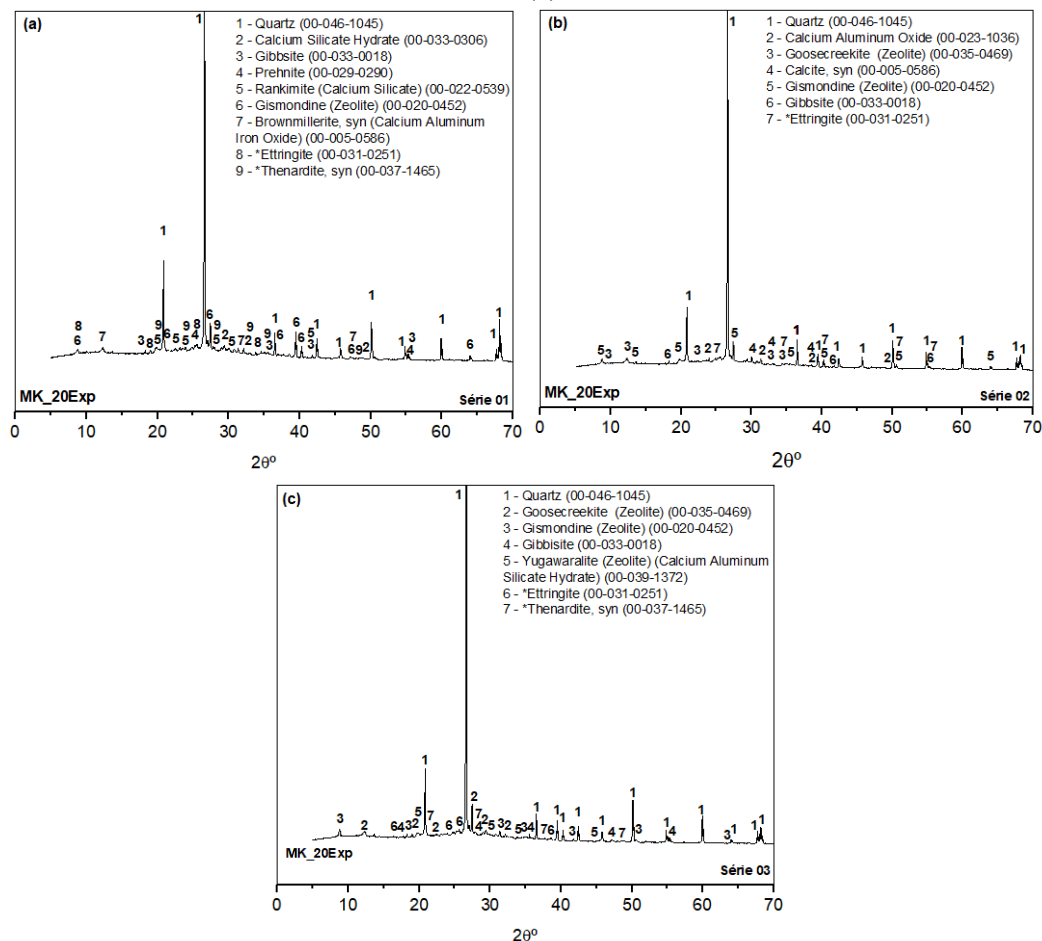


Segundo Frasson e Rocha (2023), A reação entre ânions sulfato ($(\text{SO}_4)^{2-}$) e cátions sódio (Na^+) favorece a formação de sulfato de sódio (Ternadita). Ainda de acordo com os autores, observações de fases secundárias de sódio, como ternadita, indicaram um excesso de íons sódio e implicaram Na^+ livre em uma solução porosa. A ocorrência de Ternadita foi identificada nas amostras com 10% ou 20% de CAC-FGD (Figuras 91 e 92), devido o aumento de SO_3 oriundo principalmente do FGD no sistema AA. Apesar do aparecimento destes elementos, no ensaio de retração por secagem as amostras de MK como CAC-FGD apresentou maior retração por secagem, entretanto como vimos anteriormente, na retração autógena, o agente binário proporcionou redução da retração.

Esses resultados estão de acordo com a pesquisa de Hanjitsuwan et al. (2020), que utilizou gesso de FGD para ativar cinza volante e observou um aumento na resistência. Em seu estudo, a formação de ettringita e C-S-H também foi identificada, o que levou a

uma redução na retração. Segundo os autores, a formação de etringita e sulfato de sódio (Na_2SO_4) é a razão para a baixa retração por secagem.

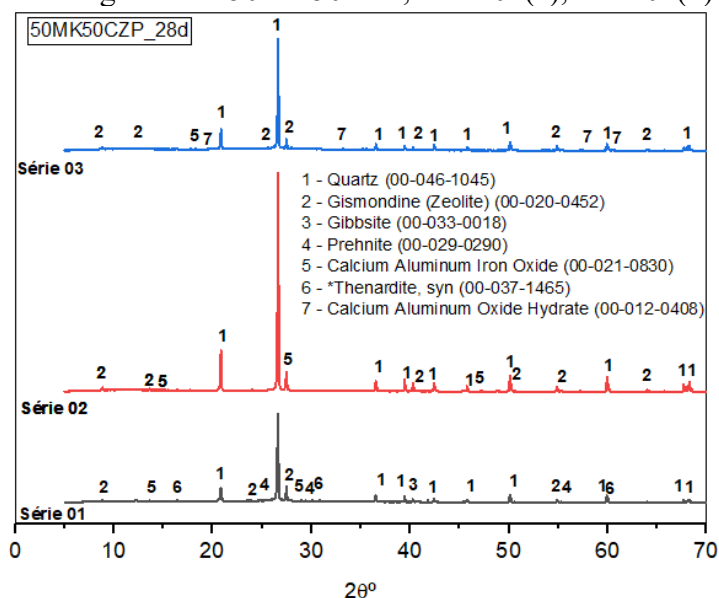
Figura 91 - DRX argamassas MK_20Exp aos 28 dias, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)



Assim como as argamassas de MK, os difratogramas das argamassas do grupo MKCZP foram divididos nas Figuras 92, 93 e 94 que apresentam os elementos encontrados nas amostras em argamassas de 50MKCZP, 50MK50CZP_10Exp e 50MK50CZP_20Exp, respectivamente, nas três condições de cura.

Nas amostras 50MK50CZP, a Thernandita apareceu apenas na série seca (Série 01), nas três séries o elemento Gismondine esteve presente, além de fases com Cálcio e alumínio (Figura 89).

Figura 92 - DRX argamassas 50MK50CZP, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)



Ao analisar as amostras com CAC-FGD (Figuras 93 e 94), pode-se notar a formação de novos elementos como o aluminato tricálcico que apareceu no grupo 50MK50CZP e 30MK70CZP ao adicionar 10% de CAC-FGD. Verificou-se também a formação de picos relacionados a espécies de Zeólitas, Wairakite ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e Goosecreekite nas amostras do grupo 30MK70CZP. A fase da Etringita apareceu nas amostras 50MK50CZP_10Exp e 30MK70CZP_20Exp.

Figura 93 - DRX argamassas 50MK50CZP 10Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)

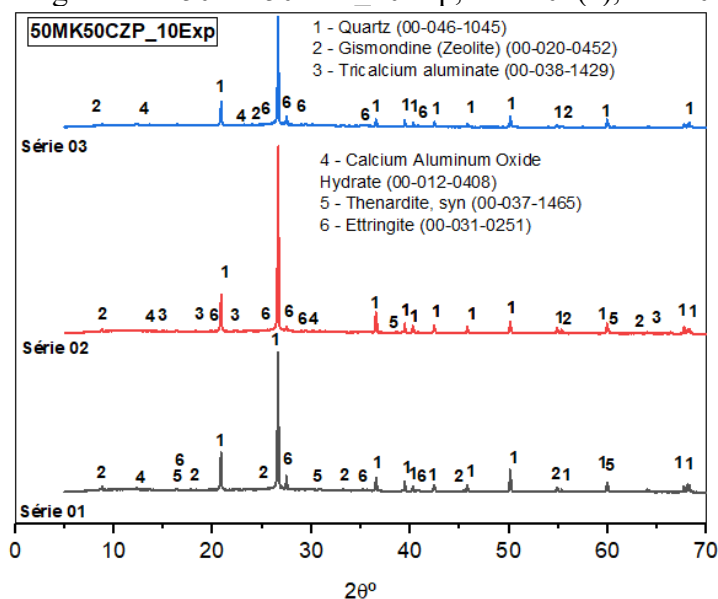
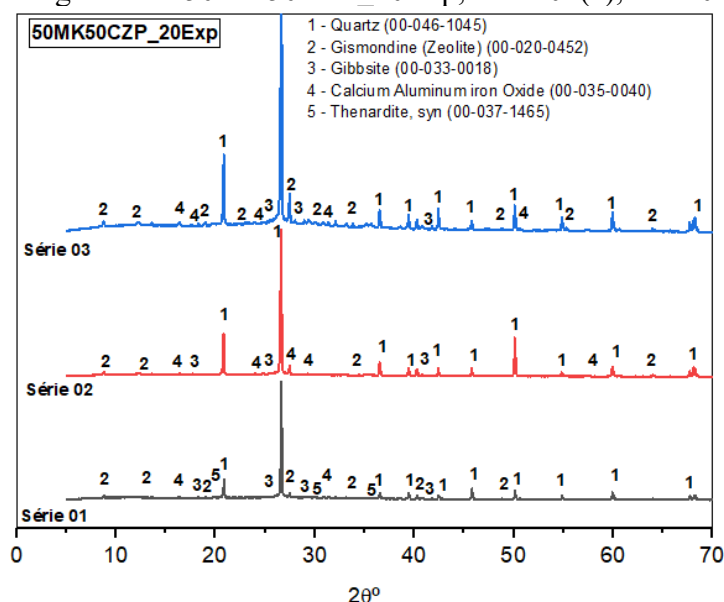


Figura 94 - DRX argamassas 50MK50CZP_20Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)



Nas amostras 30MK70CZP_10Exp, apresentada na Figura 95, e nas amostras do grupo MKLV com teor de CAC-FGD foi identificado a fase da calcita (CaCO_3), uma fase do grupo do carbonato de cálcio. Essas fase são geradas a partir da carbonatação do (Ca(OH)_2) (Zhang et al. (2024)) e pode ser formada a partir da introdução de uma fonte de gesso (COPPOLA et al. (2020)). Essas fases detectadas também derivam da hidratação da mistura à base de óxido de cálcio que se transforma em hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio na presença de água, ativadores alcalinos, e CO_2 atmosférico (YUAN et al. (2014)) e pode ter contribuído para a redução da resistência mecânica das argamassas.

Figura 95 - DRX argamassas 30MK70CZP, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)

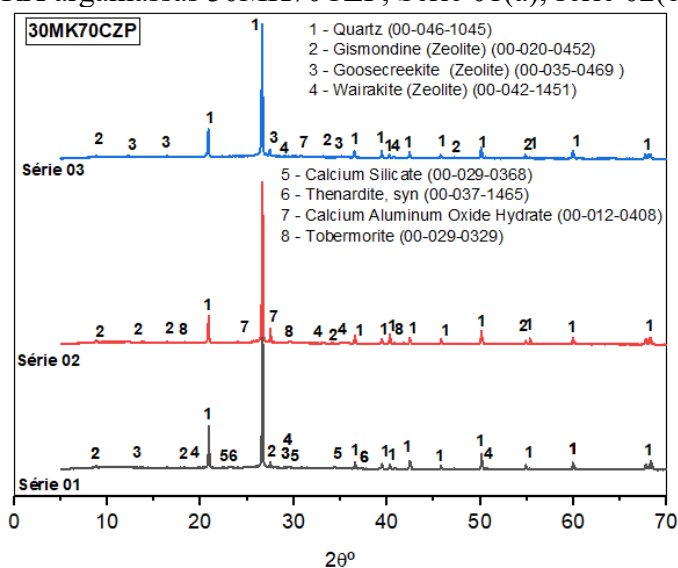


Figura 96 - DRX argamassas 30MK70CZP_10Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)

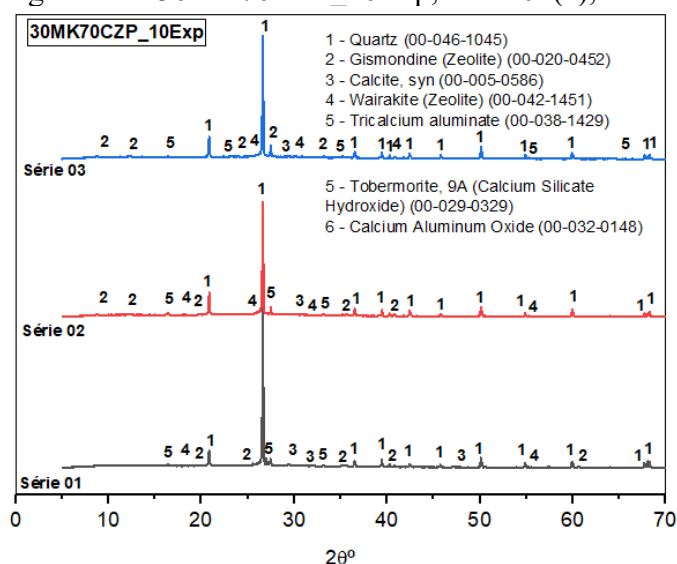
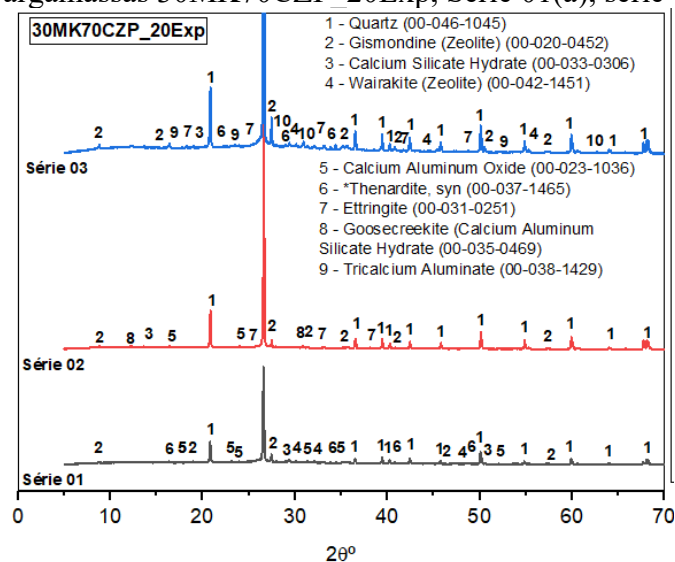


Figura 97 - DRX argamassas 30MK70CZP_20Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)

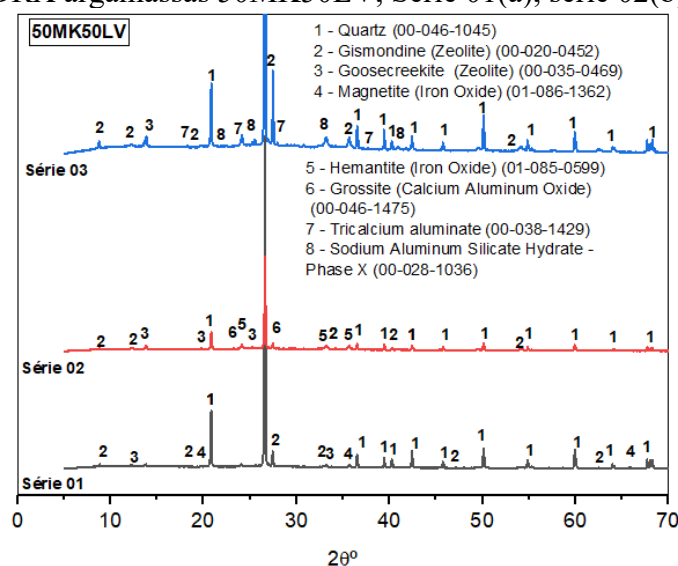


Pode-se identificar nas amostras do grupo MKLV que as principais fases cristalinas dentro da amostra são quartzo e hematita (TIAN et al., 2022). O processo de reação é aprimorado em um ambiente altamente alcalino, o que facilita a dissolução de matérias-primas, liberando silicatos e aluminatos na solução de poros junto com íons de cálcio. De acordo com Cao et al. (2024), o processo de ativação alcalina da LV enriquece significativamente o ligante com ferro e cobre. Esses elementos existem principalmente como hematita e hidrotalcita, que segundo os autores, não estão diretamente envolvidos na reação do ligante ativado por álcali. Por outro lado, segundo Cheng et al. (2018) as fases de Quartzo e Hematita atuam como enchimento interno e podem enfraquecer as propriedades mecânicas.

A MKLV ativada produz hidrato de aluminossilicato de Sódio (N-A-S-H), o principal produto de reação formado durante a ativação alcalina de precursores de aluminossilicato com baixo teor em Ca. Ao adicionar o CAC-FGD nessa matriz, o composto ativado por álcali gera hidrato de aluminossilicato de cálcio (C-A-S-H) e hidrato de aluminossilicato de cálcio e sódio (C-N-A-S-H) devido ao seu maior teor de cálcio. O CAC-FGD ao ser inserido modificou o tipo de gel formado. Essa mudança nos produtos de hidratação do MKLV proporcionou melhoria nas propriedades mecânicas e na retração autógena e por secagem como já discutido nos subitens 1.1.2.1, 1.1.3.1 e 1.1.3.2.3. Os espectros de Raio X do grupo MKLV podem ser analisados nas Figuras 98 a 103.

Sem o aditivo CAC-FGD, as amostras apresentaram fases minerais de magnetita e hematita, ambas derivadas da lama vermelha (Figura 95 e 98). Além disso, também foram identificadas fases zeólitas, estas fases também estavam presentes nas misturas de pasta desenvolvidas na etapa preliminar da pesquisa. Os minerais zeólitos são conhecidos por sua alta resistência. Eles se formam em um ambiente altamente alcalino, o que pode resultar em materiais com boas propriedades. No entanto, a presença de fases com espécies de ferro pode prejudicar o desempenho das amostras. Isso ocorre porque o ferro pode causar uma dissolução incompleta do aluminossilicato, impedindo que a matéria-prima se dissolva totalmente na matriz álcali-ativada e comprometa o desenvolvimento das propriedades finais do material. (LI et al. (2023)).

Figura 98 - DRX argamassas 50MK50LV, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)



Algumas novas fases foram identificadas nas amostras do grupo MKLV ao adicionar o CAC-FGD, como a fase o Aluminum Oxide Silicate e Linde A (Calcium Aluminum Silicate Hydrate) (Figura 96). Luo e Wei (2023) observaram um desempenho superior no aumento da dissolução do precursor e hidratação do cimento AA, formando fases ricas em Al estáveis, promovendo a incorporação de Al na cadeia de silicato e modificando as estruturas moleculares de C-(A)-S-H. Além disso, amostras com CAC-FGD apresentaram as fases do material expansivo como a Etringita e o Hidróxido de Alumínio (Gibbsita) (Figuras 96 e 97). Esses produtos de hidratação aumentam a resistência da argamassa com Lama Vermelha e também melhorou as propriedades de retração. Esta também é a razão pela qual as amostras com CAC-FGD apresentaram melhores propriedades do que as amostras sem no grupo MK-LV. Segundo Du, Sheng e Guo (2023), a presença de CaO e CaSO₄, que vêm do cimento expansivo, estimula a atividade das matérias-primas e fornece os íons necessários para a reação de hidratação. Essa reação, por sua vez, contribui para a expansão e o aumento da resistência do material, explicando por que as amostras com CAC-FGD têm melhores propriedades do que as sem o aditivo.

Figura 99 - DRX argamassas 50MK50LV_10Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)

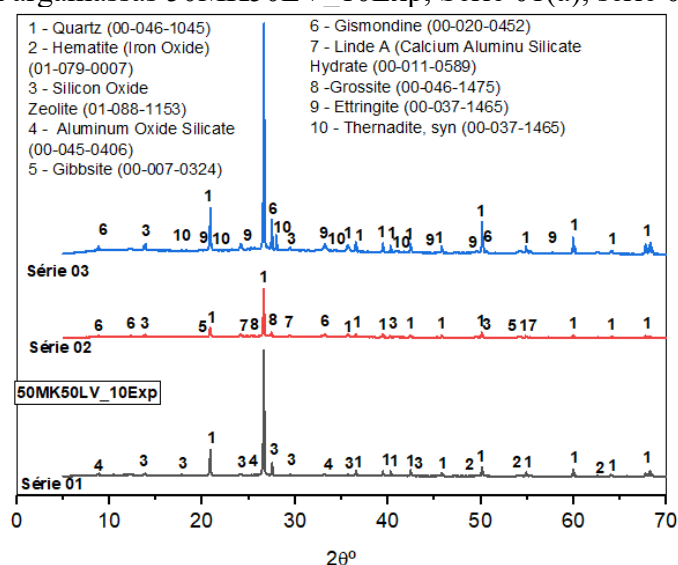


Figura 100 - DRX argamassas 50MK50LV_20Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)

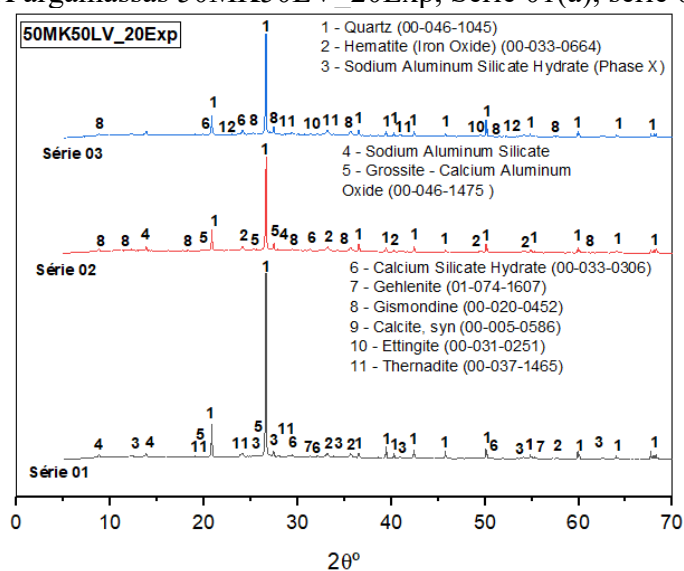


Figura 101 - DRX argamassas 30MK70LV, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)

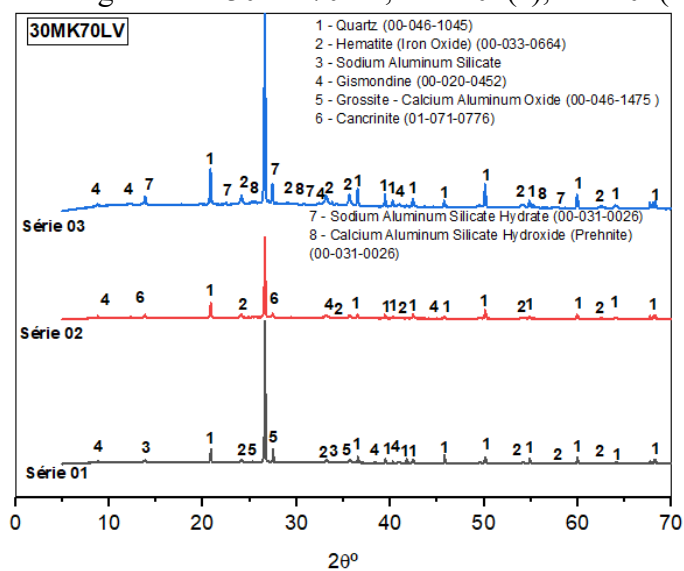


Figura 102 - DRX argamassas 30MK70LV_10Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)

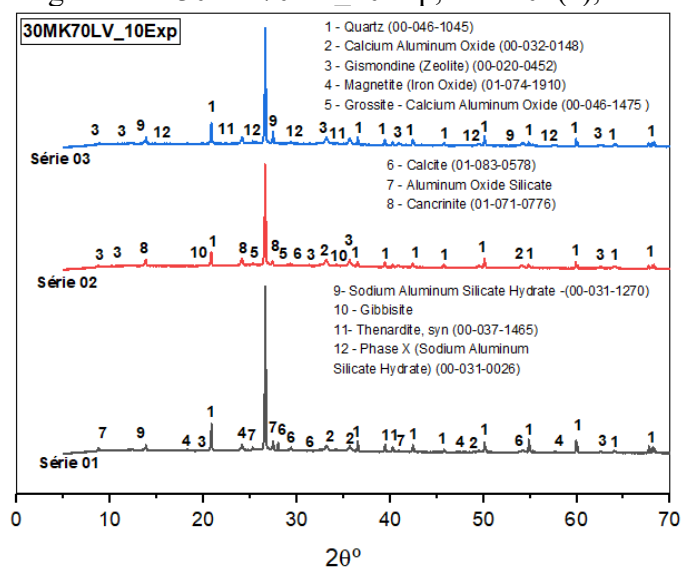
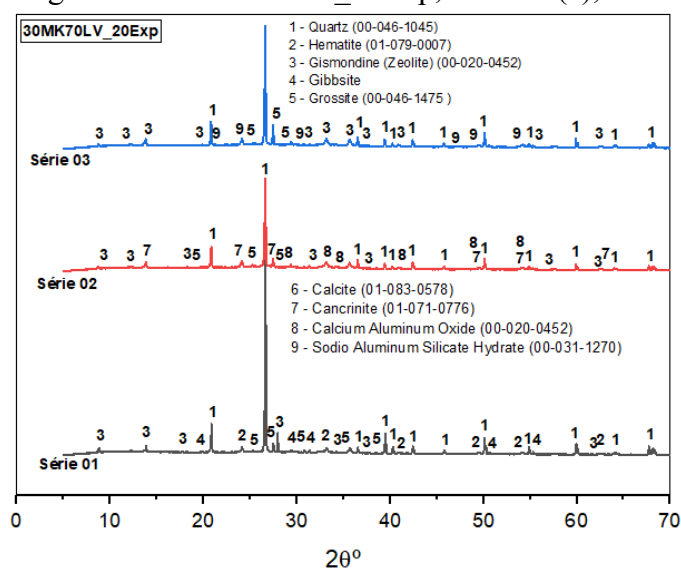


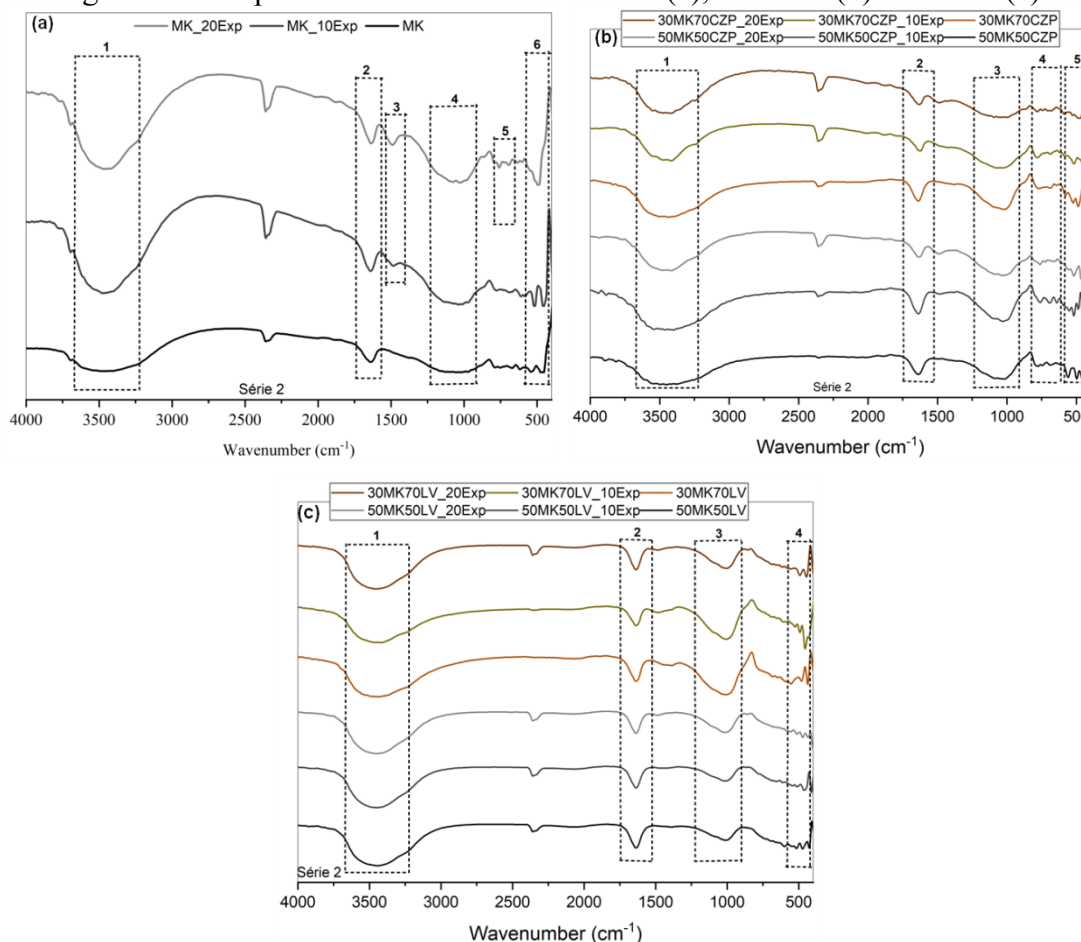
Figura 103 - DRX argamassas 30MK70LV_20Exp, Série 01(a), série 02(b) e série 03(c)



4.4.5.3. FTIR

As análises das bandas de ligação química dos 15 traços de argamassa AA + Expansivo foram analisadas aos 28 dias. As amostras foram oriundas dos corpos-de-prova de retração por secagem da série 2 e tiveram sua reação de hidratação parada aos 28 dias utilizando álcool isopropílico e temperatura de 40° C por 24h para secagem. As amostras foram reduzidas a pó com partículas menores que 75 µm, preparados em pelets com KBr (P.A.) em uma relação amostra/KBr de 1:300 mg. A Figura 104 mostra os espectros de FTIR das amostras com e sem o agente expansivo nas argamassas AA, após o período da retração por secagem.

Figura 104 - Espectros de FTIR das Séries MK (a), MKCZP (b) e MKLV (c)



A primeira banda (1) localizada em torno de 3500 cm^{-1} é encontrada em todas as séries e corresponde a ligação do grupo O-H (LI et al. (2023)). Os espectros resultantes exibem padrões semelhantes para as bandas características de ligação OH nas composições AA sem o CAC-FGD, que diferem das bandas correspondentes as amostras com o agente expansivo. De acordo com Bezerra e Luz (2024), este fenômeno pode ser explicado pela natureza da água (ligada física ou quimicamente) presente nos produtos de reação resultantes da interação de ligantes com o ambiente aquoso. Nas argamassas que contém cimento, uma porção significativa da água é consumida na formação de hidratos de C_3AH_6 e AH_3 , enquanto que, em sistemas contendo apenas materiais AA, a água é principalmente adsorvida fisicamente em superfícies de partículas ou retida dentro dos poros de géis de aluminossilicato como encontrada na banda (2). A segunda banda localizada entre $1750\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ corresponde a deformação angular da banda H-O-H (Tambara et al. 2022) e é caracterizada pelas moléculas de água que foram absorvidas pela superfície ou capturadas nas cavidades da estrutura indicando ainda que há água

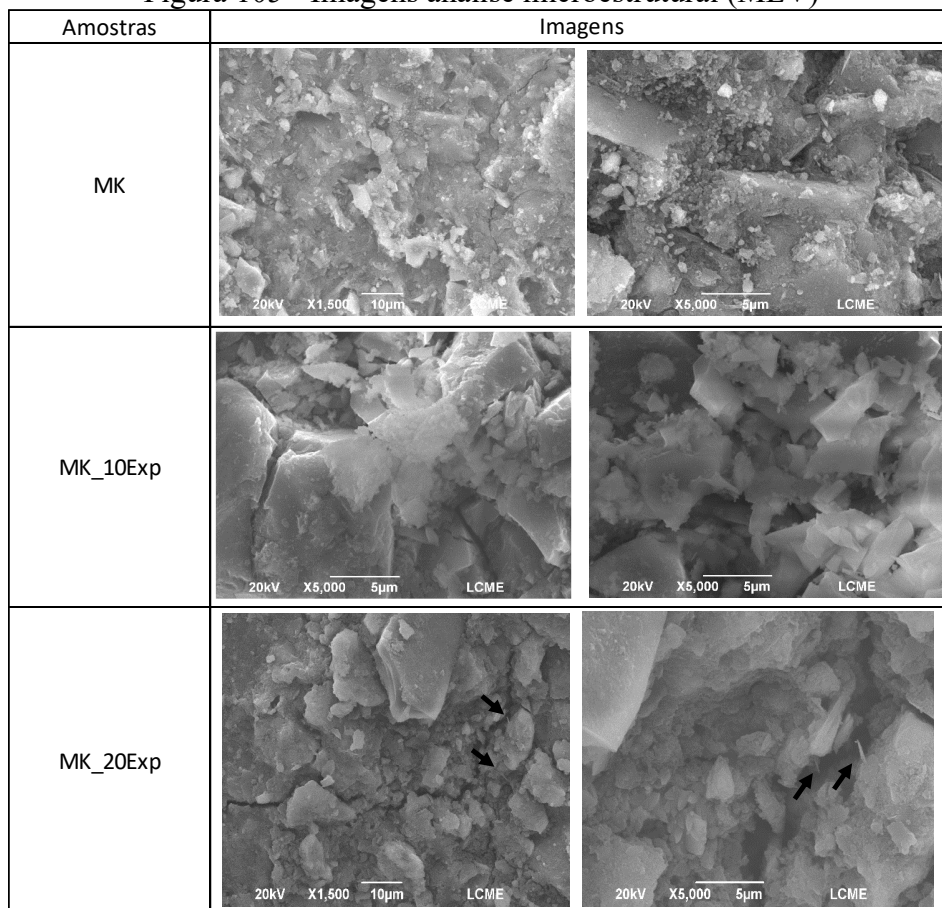
cristalina na estrutura do álcali ativado (ZHANG et al. 2020). A banda (3) da Série do MK aparece nas amostras com o agente expansivo em aproximadamente 1450 cm^{-1} e corresponde ao alongamento O–C–O (GAO et al. 2014) o que implica a existência de reação de carbonatação. Mas é notado que há uma mudança de comprimento de onda para teor menor de CAC-FGD. A redução da ligação de carbonatação é exposta e, portanto, é inferido que o AA contém menos conteúdo de carbono que as amostras com o agente expansivo (GANGA E SELVAN, 2023). Já para as amostras da série MKCZP e MKLV a terceira banda localizada aproximadamente em 1000 cm^{-1} corresponde à ligação Si – O – T, onde T é Si ou Al. Xi e Ozbakkaloglun (2015), associaram esta banda ao gel N – A – S – H.

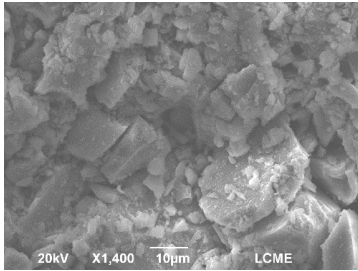
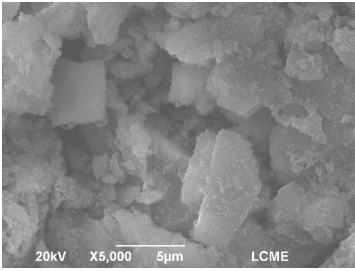
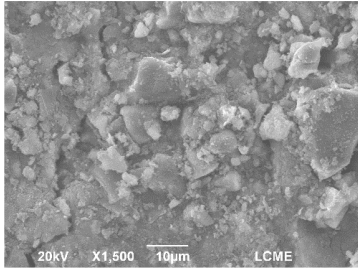
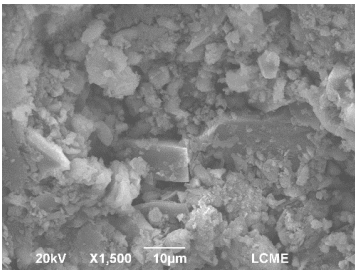
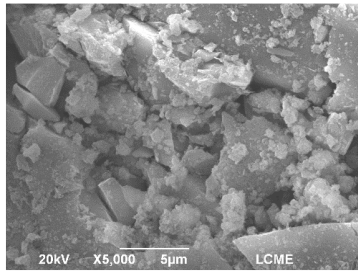
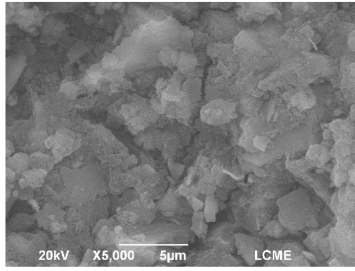
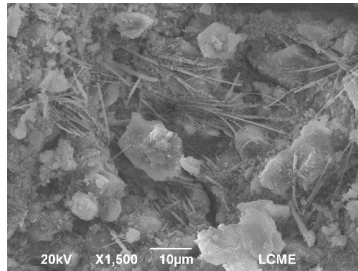
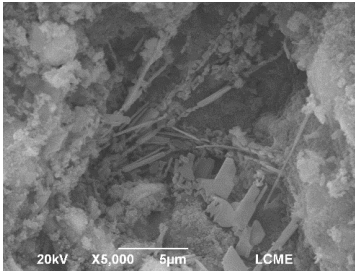
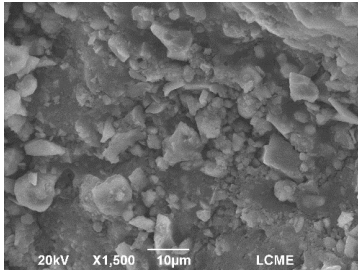
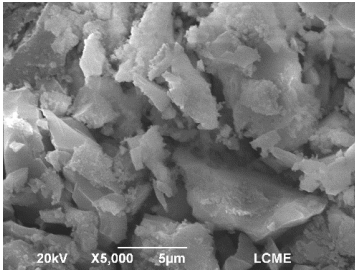
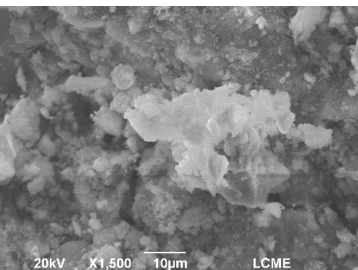
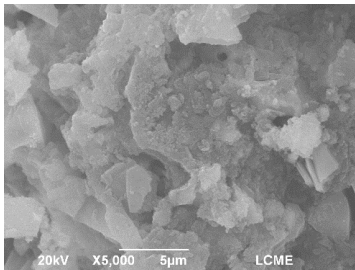
As argamassas com CAC-FGD revelaram um maior alongamento da vibração desta banda, corroborando maior ganho de resistência. Um deslocamento da banda principal localizada em aproximadamente 1000 cm^{-1} poderia ser atribuído a números de ondas mais baixos em todas as amostras. Este fenômeno é indicativo da formação de um gel de aluminossilicato (LI et al. 2023) e maior teor de Al (REIG et al. 2016). A mesma banda foi localizada na Série MK e identificada como banda (4). Um ligeiro desvio em direção a números de onda mais baixos com o aumento dos conteúdos de CAC também foi observado nas amostras MK com o agente expansivo. As bandas que ficam entre $800\text{--}647\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a flexão do SiO_6 que corresponde ao Quartzo (FERNANDEZ-CARRASCO, 2012; GANGA E SELVAN, 2023). As bandas entre $560\text{ e }440\text{ cm}^{-1}$ é equivalente ao tetraedro de sílica (SiO_4), corresponde às bandas Si–O–Al e Si–O–Si (MENDES et al. 2020).

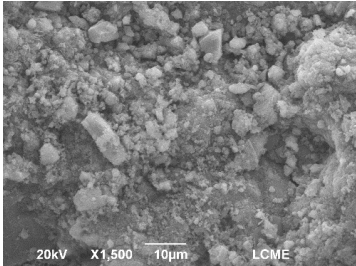
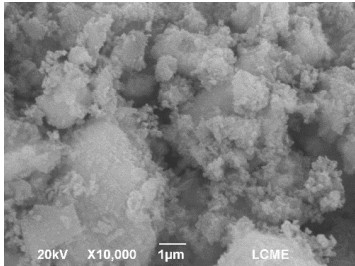
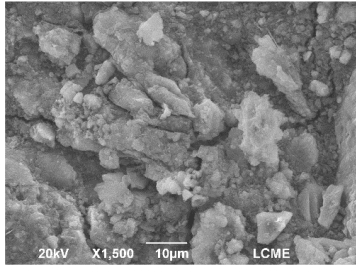
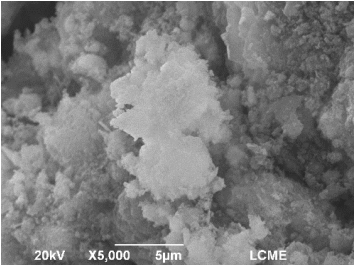
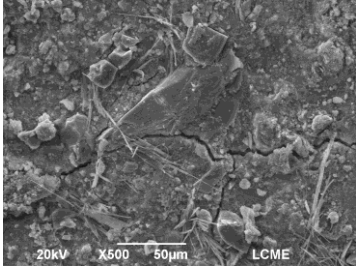
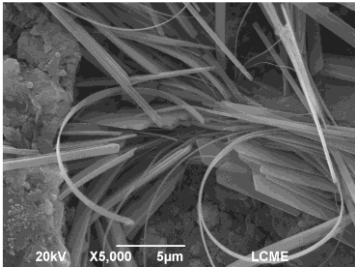
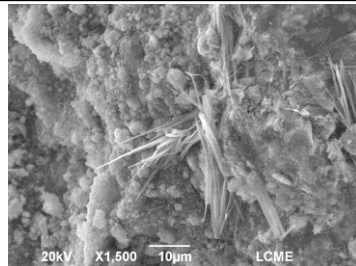
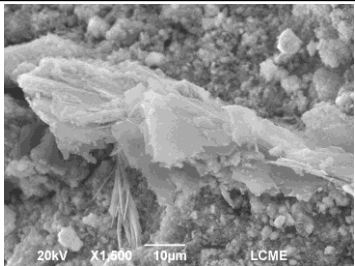
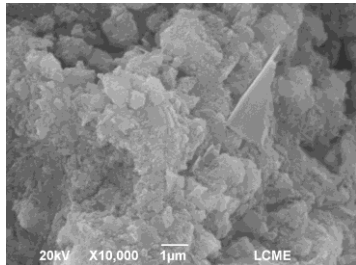
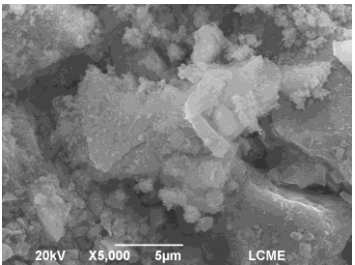
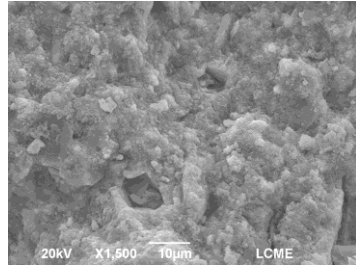
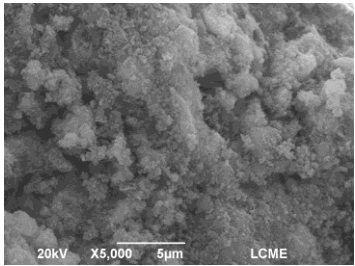
4.4.5.4. MEV

As imagens da análise microestrutural foram organizadas por grupo (Figura 105). Contudo, a identificação precisa dos produtos formados na microestrutura não foi possível nesta etapa, pois a ausência da análise química por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) impossibilitou a confirmação da composição elementar. Dessa forma, a interpretação baseada unicamente na comparação morfológica com imagens da literatura é inconclusiva. A formação de um produto de reação não pode ser afirmada apenas pela semelhança visual, uma vez que diferentes materiais exibem comportamentos distintos em combinação e podem apresentar microestruturas com características similares. Por exemplo, a etringita tipicamente se manifesta em um formato acicular (de agulha). Nas imagens de MEV das amostras MK_20Exp, 30MK70CZP, 50MK50LV_20Exp e 30MK70LV, observaram-se elementos com essa mesma morfologia ou muito semelhante. No entanto, nem todas as amostras continham o agente expansivo necessário para a formação da etringita como é o caso das amostras 30MK70CZP e 30MK70LV.

Figura 105 - Imagens análise microestrutural (MEV)



Amostras	Imagens	
50MK50CZP		
50MK50CZP_10Exp		
50MK50CZP_20Exp		
Amostras	Imagens	
30MK70CZP		
30MK70CZP_10Exp		
30MK70CZP_20Exp		

Amostras	Imagens	
50MK50LV		
50MK50LV_10Exp		
50MK50LV_20Exp		
Amostras	Imagens	
30MK70LV		
30MK70LV_10Exp		
30MK70LV_20Exp		

4.4.5.5. Impacto Ambiental das argamassas Álcali-ativadas

A Tabela 32 apresenta o quantitativo de materiais e a densidade no estado fresco das argamassas utilizadas no cálculo das emissões. O consumo de material foi determinado a partir das composições unitárias das argamassas e de suas densidades específicas. Este procedimento permitiu obter a quantidade de cada componente necessária para a produção de 1 m³ de argamassa para cada traço estudado.

Tabela 32 - Quantitativo de material para produção de 1m³/kg de argamassa.

Misturas	Materiais - Argamassas kg/m ³							Solução Silicato de Sódio
	MK	CZP	LV	CAC	FGD	AREIA	Solução NaOH 10M	
MK	639,642	0	0	0	0	1279,3	138,8	277,6
MK_10	635,44	0	0	44,48	19,06	1250,88	135,72	271,44
MK_20	611,85	0	0	85,66	36,71	1259,8	132,77	265,54
50MK50CZP	314,95	314,95	0	0	0	1259,8	136,69	273,38
50MK50CZP_10	308,06	308,06	0	43,13	18,48	1232,24	133,7	267,4
50MK50CZP_20	301,46	301,46	0	84,41	36,18	1205,86	130,84	261,68
30MK70CZP	190,13	443,63	0	0	0	1267,52	137,53	275,06
30MK70CZP_10	185,94	433,87	0	43,39	18,59	1239,63	134,5	269
30MK70CZP_20	181,94	424,53	0	84,91	36,39	1212,94	131,6	263,2
50MK50LV	323,31	0	323,31	0	0	1293,24	140,32	280,64
50MK50LV_10	316,05	0	316,05	44,25	18,96	1264,21	137,17	274,334
50MK50LV_20	309,12	0	309,12	86,55	37,09	1236,47	134,16	268,32
30MK70LV	193,14	0	450,67	0	0	1287,62	139,71	279,42
30MK70LV_10	188,83	0	440,6	44,06	18,88	1258,85	136,59	273,18
30MK7LV_20	184,67	0	430,97	86,19	36,9	1231,33	133,6	267,2

O Impacto Ambiental Ecológico (Ecol) foi calculado para cada traço de argamassa. Este cálculo fundamenta-se nos princípios da Análise do Ciclo de Vida (ACV) e utiliza fatores de impacto ambiental para diversas categorias (aquecimento global, acidificação, eutrofização, toxicidade humana), tipicamente obtidos de bancos de dados especializados (como Ecoinvent e GaBi).

A obtenção de fatores de impacto ambiental precisos e específicos para todos os componentes representa um desafio metodológico, pois esses valores são intrinsecamente dependentes da origem, do processo de produção e da logística de transporte de cada material. Em função dessas limitações, os fatores de impacto utilizados neste estudo, especificamente os valores de emissão de CO₂ e energia incorporada, foram obtidos na

literatura a partir de pesquisas que empregaram materiais com características similares às desta tese.

Os impactos ambientais foram calculados cradle-to-gate incluindo transporte rodoviário de 100 km. A massa do traço por m^3 foi calculada a partir da densidade em kg/m^3 de cada argamassa. As emissões por kg e a energia incorporada por kg foram obtidas a partir de valores médios encontrados nas referências bibliográficas e multiplicadas pelas massas dos materiais.

Foi calculado o impacto ambiental em termos de emissões de $\text{CO}_2\text{-eq}$ (kg) por unidade funcional baseada na resistência à compressão (MPa) aos 28 dias de cada argamassa e também a energia incorporada (energia necessária para extrair, ou produzir um material). O Eco-efficiency Index (EcoI) foi calculado como a razão entre o impacto por kg e a resistência à compressão (MPa) ($[\text{kg CO}_2\text{-eq}/\text{kg}] \div \text{MPa}$) a energia incorporada também foi calculada em razão da densidade ($[\text{MJ}/\text{kg}] / [\text{kg}/\text{m}^3]$) e resistência ($[\text{MJ}/\text{kg}] \div \text{Mpa}$). A Tabela 33 lista todos os materiais constituintes da argamassa, seus respectivos valores de impacto ambiental e as referências bibliográficas utilizadas para sua atribuição.

O Metacaulim é um aluminossilicato amplamente utilizado em geopolímeros e, conforme as pesquisas de Tasiopoulou et al. (2023) e Park et al. (2021), ele já apresenta um fator de emissão de CO_2 significativamente menor do que o Cimento Portland (CP) tradicional. Essa vantagem decorre de seu processo de calcinação ocorrer em temperaturas mais baixas do que a produção de clínquer, evitando grande parte das emissões de processo.

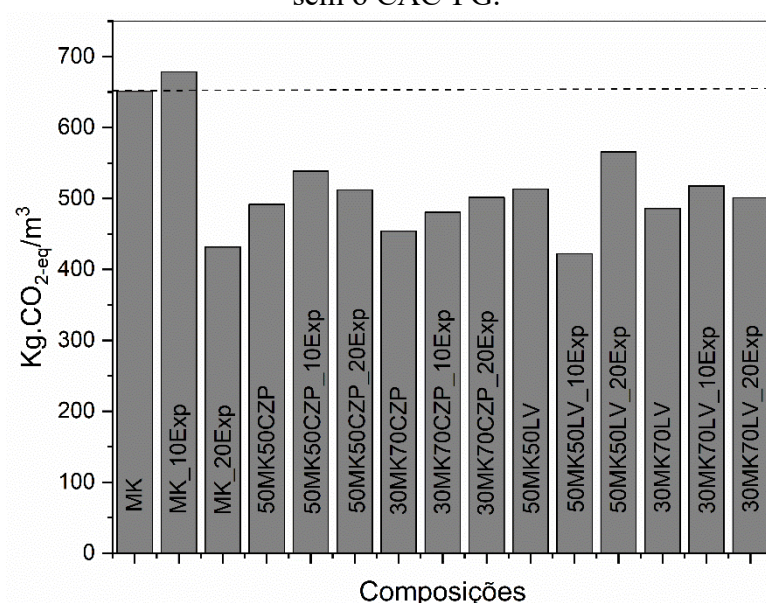
No entanto, o resultado do estudo (Figura 106) mostra que o traço puro MK apresentou a maior emissão de CO_2 quando comparado aos traços que incorporam CZP e LV.

Tabela 33 - Materiais constituintes e valores de impacto ambiental

Material	CO₂-eq(Kg/kg)	Energia (MJ/Kg)	Referência
Metacaulim	0,1 - 0,45	2 – 5,5	Tasiopoulou et al. (2023); Park et al. (2021)
Cinza Pesada	0,02 – 0,03	0,1	Patil et al. (2023); Han et al. (2022) ; Faridmehr et al. (2021)
Lama Vermelha	0,07 – 0,08	0,912	Ilahi et al. (2024); Xu et al. (2025)
Gesso FGD	0,105	0,2	Fořt and Cerný (2018)
Cimento CAC	0,92	6,55	Çimsa (2020)
Areia	0,005	0,1	Tushar et al. (2025); Kurda, Silvestre and Brito (2018)
Água	0,003	0,01	Shimizu, Dejima and Toyosada (2012).
NaOH P.A.	1,3	10	Turner and Collins (2013); Mclellan et al. (2011); Habert, Lacaille and Roussel (2011).
Silicato de Sódio	1,22	5	Shi et al. (2021); Alsalman et al. (2021)

Os resultados de redução de emissão são justificados pelo uso de subprodutos industriais (CZP e LV), que, por serem resíduos, possuem fatores de impacto muito baixos ou até nulos, dependendo da alocação de impacto. Os resultados obtidos são consistentes com as descobertas de Patil et al. (2023) e Han et al. (2022), que demonstram o papel fundamental da cinza na redução da pegada de carbono de geopolímeros, aproveitando o material que, de outra forma, seria descartado.

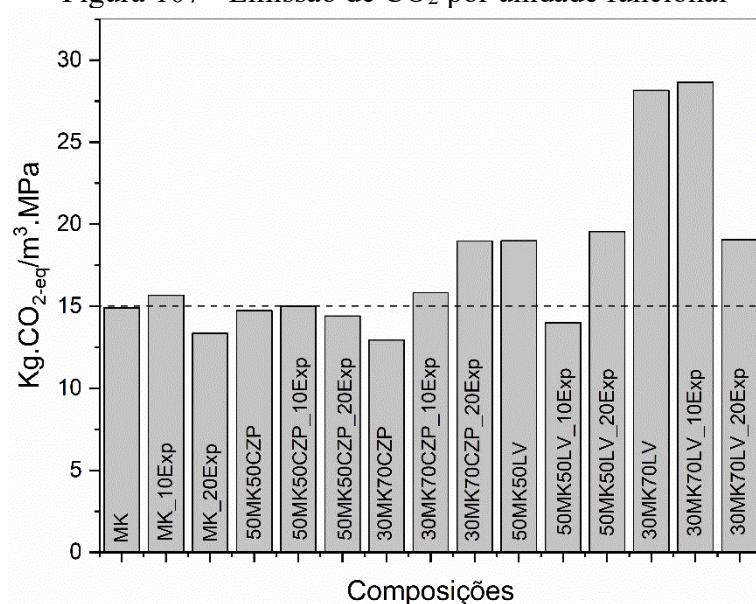
Figura 106 - Emissões de CO₂ nas composições de argamassa Álcali-ativadas com e sem o CAC-FG.



De forma semelhante, a Lama Vermelha (LV) é um resíduo da produção de alumínio, e pesquisas como as de Ilahi et al. (2024) e Xu et al. (2025) destacam seu potencial de valorização e uso em materiais de construção e sua contribuição para a sustentabilidade, especialmente por seu potencial de sequestro de carbono devido à sua alcalinidade.

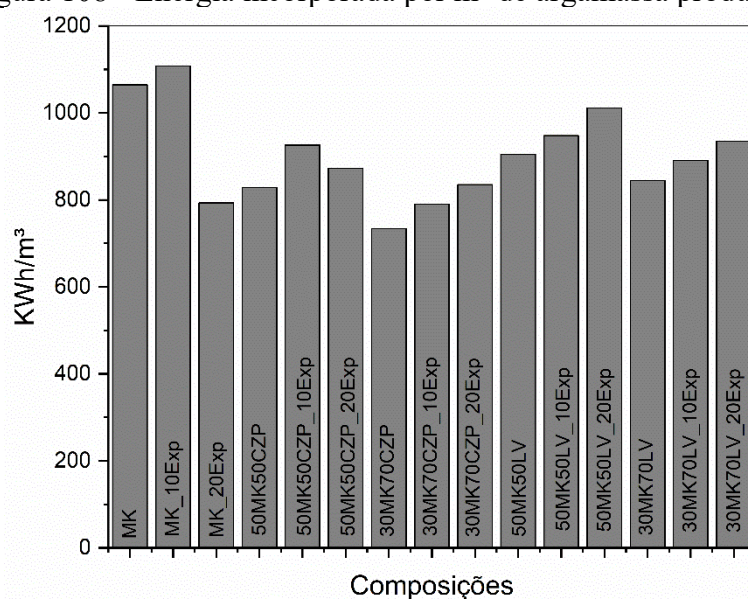
Apesar de a LV reduzir o impacto por volume (Figura 106), o resultado da Figura 107 mostra que as argamassas com LV apresentaram a maior emissão funcional. Isso ocorre porque o seu baixo impacto por kg não foi suficiente para compensar a baixa resistência à compressão obtida. A correlação entre o baixo impacto ambiental dos precursores e a necessidade de um desempenho técnico adequado é crucial. O uso da LV pode ser sustentável em termos de volume (ILAHÍ et al. (2024) e XU et al. (2025)), mas a ausência de uma resistência mecânica competitiva inviabiliza o seu uso em aplicações estruturais, aumentando o Kg.CO₂-eq por MPa.

O traço 30MK70CZP demonstra o maior sucesso em eco-eficiência. A Cinza Pesada (CZP) não só tem um baixo fator de CO₂-eq por kg, como Patil et al. (2023) e Han et al. (2022) sugerem que o material pode ter uma reatividade pozolânica adequada quando ativado. O resultado é uma argamassa com uma das menores emissões por volume (Figura 106) e que, mantém uma resistência satisfatória, resultando em um dos menores impactos funcionais.

Figura 107 - Emissão de CO₂ por unidade funcional

O traço MK_20Exp também tem destaque, embora a argamassa seja a base de Metacaulim (que tem um fator de emissão mais alto que CZP e LV), o uso do agente expansivo CAC-FGD resultou em uma resistência à compressão superior ao traço MK puro o que levou a melhor comportamento eco-eficiente.

A análise da energia incorporada (Figura 108) e o impacto geral da CO₂-eq são dominados pelos ativadores alcalinos, NaOH e Silicato de Sódio.

Figura 108 - Energia incorporada por m³ de argamassa produzida

Os ativadores alcalinos possuem fatores de CO₂ e energia dez vezes ou mais superiores aos precursores (MK, CZP, LV). Turner and Collins (2013), McLellan et al. (2011) e Habert, Lacaille and Roussel (2011) confirmam a importância crítica dos

ativadores alcalinos como os principais contribuintes para a pegada de CO₂ e o consumo de energia dos materiais Álcali-ativado

A alta contribuição dos ativadores explica por que, mesmo com a substituição de MK por CZP ou LV, a redução total de emissões (Figura 107) não é muito maior do que foi obtida. O impacto dos ativadores restringe o potencial de redução da emissão total por m³.

Segundo Shi et al. (2021) a produção de materiais álcalis-ativado ou geopolímeros pode reduzir as emissões de CO₂ em até 62,73% em comparação com materiais a base de CP com a mesma resistência à compressão. Entretanto, a solução ativadora alcalina (composta por Silicato de Sódio e Hidróxido de Sódio) é o componente com máximo impacto ambiental para o material álcalis-ativado. Segundo os autores, o Silicato de Sódio é o principal responsável pelas emissões dentro das matérias-primas, representando cerca de 70% a 84% do total de CO₂ desta fase. O Hidróxido de Sódio contribui com uma proporção significativa, representando cerca de 10% a 19% das emissões das matérias-primas. Desta forma, a principal recomendação para reduzir as emissões é controlar o uso da solução ativadora e empregar tecnologias de produção mais sustentáveis para a mesma.

Também de acordo com Alsalman et al. (2021) é necessário focar os esforços de sustentabilidade dos materiais Álcali-ativado na redução da dosagem ou no desenvolvimento de alternativas para os ativadores alcalinos. Fazendo isso será possível obter maiores reduções de emissões de CO₂ diminuindo o impacto ambiental dos materiais de construção.

Referências da Etapa 04

ABDEL-GAWWAD, H.A.; MOHAMMED, M.S.; ALOMAYRI, T. Single and dual effects of magnesia and alumina nano-particles on strength and drying shrinkage of álcali activated slag. **Construction and Building Materials**, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116827>

AL-SHATHR, B. S., AND T. S. AL-ATTAR. "Effect of curing system on metakaolin based geopolymer concrete." *J. Univ. Babylon* 24 (3): 569–576, 2016.

ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. **Materials Letters**, Vol 47, Issues 1-2, Pages 55-62, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00212-3)

ALSALMAN, A.; ASSI, L.N.; KAREEN, R.S.; CARTER, K.; ZIEHL, P. Energy and CO₂ emission assessments of alkali-activated concrete and Ordinary Portland Cement concrete: A comparative analysis of different grades of concrete. **Cleaner Environmental Systems**, Vol 3, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2021.100047>

ARACHCHIGE, R.M.; OLEK, J.; RAJABIPOUR, F.; PEETHAMPARAN, S. Phase identification and micromechanical properties of non-traditional and natural pozzolan based alkali-activated materials, **Construction and Building Materials**, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137478>

ARBEL-HADDAD, M.; HARNIK, Y.; SCHLOSSER, Y.; GOLDBOURT, A. Cesium immobilization in metakaolin-based geopolymers elucidated by ¹³³Cs solid state NMR spectroscopy. **Journal of nuclear Materials**, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153570>

BAZANT, Z.P. Prediction of concrete creep and shrinkage: past, present and future, *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 203, Issue 1, pages 27-38, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(00\)00299-5](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(00)00299-5)

BEZERRA, B.P.; LUZ, A.P. Geopolymers: A viable binder option for ultra-low-cement and cement-free refractory castables? **Journal of the European Ceramic Society**, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.02.013>

BOONSERM, K. SATA, V.; PIMRAKSA, K.; CHINDAPRASIRT, P. Improved geopolymerization of bottom ash by incorporating fly ash and using waste gypsum as additive. **Cement and Concrete Composites**, Vol. 34, Issue 7, Pages 819-824, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.04.001>

CAO, Y-F., TAO, Z., PAN, Z., WUHRER, R. Effect of calcium aluminate cement on geopolymer concrete cured at ambient temperature. **Construction and Building Materials**. Vol. 191, pages: 242-252, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.204>

CAO, Y.; MEI, Y.; YAO, H.; HU, B. Mechanical and microstructural characterization of one-part binder incorporated with alkali-thermal activated red mud. **Case Studies in Construction Materials**, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03634>

CHAUNSALI, P.; MONDAL, P. Physico-chemical interaction between mineral admixtures and CP-calcium sulfoaluminate (CSA) cements and its influence on early-age expansion. **Cement and Concrete Research**, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.003>

CHENG, Y.; HONGGIANG, M.; HONGYU, C.; JIAXIN, W.; JING, S.; ZONGHUI, L.; MINGKAI, Y. Preparation and characterization of coal gangue geopolymers. **Construction and Building Materials**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.220>

COPPOLA, L.; COFFETTI, D.; CROTTI, E.; CANDAMANO, S.; CREA, F.; GAZZANIGA, G.; PASTThe combined use of admixtures for shrinkage reduction in one-part alkali activated slag-based mortars and pastes. **Construction and Building Materials**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118682>

CUI, S.; FAN, K. YAO, Y. Preparation and characterization of quaternary clinker-free cementitious materials containing phosphorus slag, calcium carbide slag, desulfurization gypsum, and metakaolin. **Construction and Building Materials**, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134602>

ÇIMSA. Environmental Product Declaration: Çimsa RECIPRO40 – Calcium Aluminate Cement. The International EPD® System, 2020. Disponível em: [EPD-recipro40-en.pdf](#) Acesso em: 20 set. 2025.

DU, Z.; SHENG, S.; GUO, J. Effect of composite activators on mechanical properties, hydration activity and microstructure of red mud-based geopolymer. **Journal of Materials Research and Technology**. Vol 24, Pages 8077-8085, 2023.

FARIDMEHR, I.; NEHDI, M.L.; NIKOO, M.; HUSEIEN, G.F.; OZBAKKALOGLU, T. Life-Cycle Assessment of Alkali-Activated Materials Incorporating Industrial Byproducts, **Materials**, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14092401>

FERNÁNDEZ-CARRASCO, L.; TORRÉNS-MARTÍN, D.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Carbonation of ternary building cementing materials. **Cement & Concrete Composites**. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.016>

FRASSON, B.J.; ROCHA, J.C. Reaction mechanism and mechanical properties of geopolymer based on kaolinitic coal tailings. **Applied Clay Science**, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106826>

FORT, J.; CERNÝ, R. Carbon footprint analysis of calcined gypsum production in the Czech Republic. **Journal of Cleaner Production**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.002>

PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; MANZANO, H.; DOLADO, J.; RICO, A.; RODRÍGUEZ, J. A model for the CASH gel formed in alkali-activated slag cements. **Journal Eur. Ceramic Society**. (2011)

GANGA, V.; SELVAN, S.S. Influence of expansive cement on rheological, strength performance and morphological characteristics of self-compacting concrete. **Construction and Building Materials**, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130407>

GAO, X., LIU, C., SHUI, Z., YU, R. Effects of Expansive Additives on the Shrinkage Behavior of Coal Gangue Based Alkali Activated Materials. **Crystals**, 2021. <https://doi.org/10.3390/cryst11070816>

GARCÍA-MATÉ, M., DE LA TORRE, A.G., LEÓN-REINA, L., LOSILLA, E.R., ARANDA, M.A.G., SANTA CRUZ, I. Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 53–61, 2015.

GUNEYISI, E.; GESOGLU, M.; KARAOGLU, S.; MERMERDAS, K. Strength, permeability and shrinkage cracking of silica fume and metakaolin concretes. **Construction and Building Materials**, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.017>

HABERT, G.; LACAILLERIE, J.B.D'E.; ROUSSEL, N. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. **Journal of Cleaner Production**, Vol 19, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012>

HAN, Y.; LIN, R.S.; WANG, X.Y. Compressive Strength Estimation and CO2 Reduction Design of Fly Ash Composite Concrete. **Buildings**, 2022. <https://doi.org/10.3390/buildings12020139>

HASNAOUI, A.; GHORBEL, E.; WARDEH, G. Effect of Curing Conditions on the Performance of Geopolymer Concrete Based on Granulated Blast Furnace Slag and Metakaolin. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 33, n. 3, p. 04020501, 2021.

HANJITSUWAN, S.; INJORHOR, B.; PHOO-NGERNKHAM, T.; DAMRONGWIRIYANUPAP, N.; LI, L.Y.; SUKONTASUK-KAUL, P.; CHINDAPRASIRT, P. Drying shrinkage, strength and microstructure of alkali-activated high-calcium fly ash us-ing FGD-gypsum and dolomite as expansive aditive. **Cement and concrete composites**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103760>

HANSEN, W. Drying Shrinkage Mechanisms in Portland Cement Paste. **Journal of the American Ceramic Society**, 1987. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05002.x>

HE, P., ZHANG, B., LU, J-X, POON, C.S. A ternary optimization of alkali-activated cement mortars incorporating glass powder, slag and calcium aluminate cement. **Construction and Building Materials**. Vol. 240, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117983>

HOANG, M.D., DO, Q.M., LE, V.Q. Effect of curing regime on properties of red mud based alkali activated materials. **Construction and building Materials**. Vol. 259, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119779>

ILAH, K.; DEBBARMA, S.; MATHEW, G.; INYANG, H.I. Carbon capture and mineralisation using red mud: A systematic review of its principles and applications. **Journal of Cleaner Production**, Vol 473, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.143458>

JIA, Z., YANG, Y., YANG, L., ZHANG, Y., SUN, Z. Hydration products, internal relative humidity and drying shrinkage of alkali activated slag mortar with expansion agents. **Construction and Building Materials**. Vol. 158. Pag. 198-207. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.162>

JIN, F.; GU, K.; AL-TABBAA, A. Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag paste. **Construction and Building Materials**. Vol 51, pages, 395-404, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.081>

KUMAR, L.M.; REVATHI, V. Durability studies in alkaline activated systems (metakaolin – bottom ash): A prospective study. **Cerámica y Vidrio**, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.09.004>

KUMAR, L.M.; REVATHI, V. Microstructural Properties of Alkali-Activated Metakaolin and Bottom Ash Geopolymer. **Arabian Journal for Science and Engineering**, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04417-6>

KURDA, R.; SILVESTRE, J.D.; BRITO, J. Life cycle assessment of concrete made with high volume of recycled concrete aggregates and fly ash. **Resources, Consevation and Recycling**, Vol 139, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.07.004>

LAHOTI, M.; NARANG, P.; TAN, K.H.; YANG, E.H. Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geo-polymer. **Ceramics International**, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.006>

LEE, N.K.; JANG, J.G; LEE, H.K. Shrinkage characteristics of alkali-activated fly ash/slag paste and mortar at early ages. **Cement & Concrete Composites**, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.007>

LEMOUGNA, P.N.; WANG, K. T.; TANG, Q.; CUI, X.M. Synthesis and characterization of low temperature (<800 °C) ceramics from red mud geopolymer precursor. *Construction and Building Materials*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.108>

LI, J.; LI, Q.; CHEN, P.; YAO, K.; WANG, P.; MING, Y.; YI, J.; ZHI, L. The Effect of Bayer Red Mud Blending on the Mechanical Properties of Alkali-Activated Slag-Red Mud and the Mechanism. *Applied Sciences*, 2023. <https://doi.org/10.3390/app13010452>

LIANG, G.; ZHU, H.; ZHANG, Z.; WU, Q.; DU, J. Investigation of the waterproof property of alkali-activated metakaolin geopolymer added with rice husk ash. *Journal of Cleaner Production*, Vol 230, pages 603-612, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.111>

LIU, J.; DOH, J.H.; DINH, H.L.; ONG, D.E.L.; ZI, G.; YOU, I.; Effect of Si/Al molar ratio on the strength behavior of geopolymer derived from various industrial waste: A current state of the art review. *Construction and Building Materials*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127134>

LUKE, K. The effect of natural zeolites on the composition of cement pore fluids at early ages. In: *Proceedings of 12th international congress on the chemistry of cement*, Halliburton, USA; 2007.

LUO, D.; WEI, J. Hydration and phase evolution of blended cement composites containing lithium and saturated metakaolin, *Cement and Concrete Composites*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105268>

LURA, P.; JENSEN, O.M.; BREUGEL, K.V. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms. *Cement and concrete research*, Vol. 33, Issue 2, pages 223-232, 2003.

MA, S.; CAO, Z.; WEI, C.; SHAO, Y.; WU, P.; ZHANG, Z.; LIU, X. Red mud-modified magnesium potassium phosphate cement used as rapid repair materials: Durability, bonding property, volume stability and environment performance optimization. *Construction and Building Materials*, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135144>

MA, S.; ZHANG, Z.; LIU, X.; LI, Y.; ZENG, Q.; ZHANG, W. Reuse of red mud in magnesium potassium phosphate cement: Reaction mechanism and performance optimization. *Journal of Building Engineering*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105290>

MASTALI, A.; KINNUNEN, P.; DALVAND, A.; MOHAMMADI FIROUZ, R.; ILLIKAINEN, M. Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review. *Construction and Building Materials*. Vol. 190, pag. 533-550, 2018. [10.1016/j.conbuildmat.2018.09.125](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.125)

MEHDIPOUR, I.; KHAYAT, K.H. Effect of shrinkage reducing admixture on early expansion and strength evolution of calcium sulfoaluminate blended cement. *Cement and Concrete Composites*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.002>

MENDES, B.; ANDRADE, I.K.; CARVALHO, J.M.; PEDROTI, L.; OLIVEIRA JÚNIOR, A. Assessment of mechanical and microstructural properties of geopolymers produced from metakaolin, silica fume, and red mud. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2020. DOI: 10.1111/ijac.13635

MORAES, M.C.; TAMBARA JR.; L.U.D.; CHERIAF, M.; ROCHA, J.C.; LUZ, C.A. Mechanisms of Chemical and Autogenous Shrinkage in Alkali-Activated Hybrid Systems.

Journal of Materials Civil Engineering, 2023. <https://doi.org/10.1061/JMCEE7.MTENG-13808>

MOSTAFA, N.Y.; ZAKI, Z.I.; ELKADER, O.H.A. Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature. **Cement & Concrete Composites**, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.002>

MCLELLAN, B.C.; WILLIAMS, R.P.; LAY, J.; RIESSEN, A.V.; CORDER, G.D. Costs and carbon emissions for geopolymers in comparison to ordinary portland cement. **Journal of Cleaner Production**, Vol 19, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010>

OKORONKWO, M.U.; MONDAL, S.K.; WANG, B.; MA, H.; KUMAR, A. Formation and stability of gismondine-type zeolite in cementitious systems. **Journal of the American Ceramic Society**, 2020. DOI: 10.1111/jace.17572.

PARASHAR, P.; SHARMA, V.; AGARWAL, D.D.; RICHHARIYA, N. Rapid synthesis of hydrotalcite with high antacid activity. **Materials Letter**, Vol 74, pages 93-95, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.115>

PARK, K-B.; LIN, R-S.; HAN, Y.; WANG, X-Y. Model-Based Methods to Produce Greener Metakaolin Composite Concrete. **Applied Sciences**, 2021. <https://doi.org/10.3390/app112210704>

PATIL, S.; JOSHI, D.A.; MENON, R.; WADHWA, L.K. Environmental Impact Assessment of fly ash and GGBS based Geopolymer Concrete in Road Construction. E3S Web of Conferences, Vol. 405, 2023. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202340503021>

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 & Concrete Composites**, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.10.021>

RIABI, S.; NEMAT, A.; KHODABANDEH, A.R.; BAGHSHAHI, S. The effect of mixing molar ratios and sand particles on microstructure and mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Materials Chemistry and Physics**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122223>

ROSAS-CASAREZ, C.A., ARREDONDO-REA, S., GÓMEZ-SOBERÓN, J., ALAMARAL-SÁNCHEZ, J., CORRAL-HIGUERA, R., CHINCHILLAS-CHINCHILLAS, M. AND ACUÑA-AGÜERO, O.H. Experimental Study of XRD, FTIR and TGA Techniques in Geopolymeric Materials. **International Journal of Advances in Computer Science & Its Applications**, Vol 4, Pages 221-225, 2014.

SPEZIALE, s.; JIANG, f.; MAO, z.; MONTEIRO, P.J.; WENK, H.R.; DUFFY, T.S. Singlecrystal elastic constants of natural ettringite. **Cement and Concrete Research**, 2008.

SINGH, S., ASWATH, M.U., RANGANATH, R.V. Effect of mechanical activation of red mud on the strength of geopolymer binder. **Construction and Building Materials**. Vol. 177, pages: 91-101, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.096>

SUN, H.; LIN, T.; ZHUO, K.; QIAN, J.; CHEN, X.; ZHANG, J.; SUN, Y. Sulfate optimization in ettringite rich cements by SO₃/Al₂O₃ molar ratio: A comparative study of calcium sulfoaluminate and aluminate cements. **Case Studies in Construction Materials**, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03701>

- SHI, X.; ZHANG, C.; LIANG, Y.; LUO, J.; WANG, X.; FENG, Y.; LI, Y.; WANG, Q.; ABOMOHR, A.E. Life Cycle Assessment and Impact Correlation Analysis of Fly Ash Geopolymer Concret. **Materials**, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14237375>
- SHIMIZU, Y.; DEJIMA, S.; TOYOSADA, K. The CO₂ Emission Factor of Water in Japan. **Water**, 2012. <https://doi.org/10.3390/w4040759>
- TAMBARA JÚNIOR, L. U. D., MADELEING, T.B., CHERIAF, M., GLEIZE, P. J. P., ROCHA, J. C. Effect of bottom ash waste on the rheology and durability of alkali activation pastes. **Case Studies in Construction Materials**. V.16, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00790>
- TASIOPOULOU, T.; KATSOURINIS, D.; GIANNOPOULOS, D.; FOUNTI, M. Production-Process Simulation and Life-Cycle Assessment of Metakaolin as Supplementary Cementitious Material. **Eng**, 2023. <https://doi.org/10.3390/eng4010046>
- TURNER, L.K; COLLINS, F.G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and CP cement concrete. **Construction and Building Materials**, Vol 43, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>
- TUSHAR, Q.; BHUIYAN, M.A.; ABUNADA, Z.; LEMCKERT, C.; GIUSTOZZI, F. Carbon Footprint and Uncertainties of Geopolymer Concrete Production: A Comprehensive Life Cycle Assessment (LCA). **Journal of Carbon Research**, 2025. <https://doi.org/10.3390/c11030055>
- WAN, Q.; RAO, F.; SONG, S.; GARCÍA, R.E.; ESTRELLA, R.M.; PATIÑO, C.L.; ZHANG, Y. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. **Cement and Concrete Composites**, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.01.014>
- WANG, Y., HU, S., HE, Z. Mechanical and Fracture Properties of Fly Ash Geopolymer Concrete Addictive with Calcium Aluminate Cement. **Materials**. Vol.12, 2019. <http://dx.doi.org/10.3390/ma12182982>
- WANG, P.; LI, N.; XU, L. Hydration evolution and compressive strength of calcium sulphoaluminate cement constantly cured over the temperature range of 0 to 80 °C. **Cement and Concrete Research**, Vol. 100, pag 203-213, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.025>
- WANG, H.; WU, H.; XING, Z.; WANG, R.; DAI, S. The Effect of Various Si/Al, Na/Al Molar Ratios and Free Water on Micro-morphology and Macro-Strength of Metakaolin-Based Geopolymer. **Materials**, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14143845>
- XI, T., OZBAKKALOGLUN, T. Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature. **Ceramics International**, 41, p. 5945-5958. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.031>
- XU, L.Y; LAO, J.C.; QIAN, L.P.; SHI, D.D.; LAN, J.; XIE, T.Y.; HOU, D.; HUANG, B.T. Upcycling red mud into high-strength high-ductility Engineered Geopolymer Composites (EGC): Toward superior performance and sustainability. **Composites Part B: Engineering**, Vol. 305, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2025.112713>
- YANG, Y.; WANG, B.; YUAN, Q.; HUANG, D.; PENG, H. Characterization and fractal analysis of drying shrinkage of metakaolin-based geopolymers under gradually-decreasing

humidity. **Construction and Building Materials**, 2024.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134856>

YANG, T.; ZHU, H.; ZHANG, Z. Influence of fly ash on the pore structure and shrinkage characteristics of metakaolin-based geopolymer pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.067>

YE, H.; CARTWRIGHT, C.; RAJABIPOUR, F.; RADLIŃSKA, A. Understanding the drying shrinkage performance of alkali-activated slag mortars. *Cement and Concrete Composites*, v. 76. Pages 13-24, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.11.010>

YE, H.; RADLIŃSKA, A. Shrinkage mitigation strategies in alkali-activated slag, **Cement and Concrete Research**. Volume 101, Pages 131-143, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.025>.

YE, H.; RADLIŃSKA, A. Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag, **Cement and Concrete Research**. Volume 88, Pages 126-135, 2016.

YUAN, X.; CHEN, W.; LU, Z.; CHEN, H. Shrinkage compensation of alkali-activated slag concrete and microstructural analysis. *Construction and Building Materials*. Vol. 66, Pages 422-428, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.085>.

YUAN, X-H.; CHEN, W.; LU, Z-A.; CHEN, H. Shrinkage compensation of alkali-activated slag concrete and microstructural analysis. **Construction and Building Materials**, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.085>

ZHANG, B., ZHU, H., CHENG, Y., HUSEIEN, G.F., SHAH, K.W.. Shrinkage mechanisms and shrinkage-mitigating strategies of alkali-activated slag composites: A critical review. **Construction and Building Materials**, v. 318, n. December 2021, p. 125993, 2022.

ZHANG, W.; DUAN, X.; SU, F.; ZHU, J.; HAMA, Y. Drying shrinkage inhibition effect and mechanism of polyol shrinkagex reducing admixture on the metakaolin-based geopolymer. **Journal of Materials Research and Technology**, 2024.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.12.094>

ZHANG, L.; MA, Y.; OUYANG, X.; FU, J.; LI, Z. Effect of CaO on the shrinkage and microstructure of alkali-activated slag/fly ash microsphere. **Construction and Building Materials**, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135672>

ZHANG, J., LI, S., LI, Z., LIU, C., GAO, Y. Feasibility study of red mud for geopolymer preparation: effect of particle size fraction. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 22, n. 5, p. 1328–1338, 2020.

Zhang,Z.; Provis, J.L.; Wang, H.; Bullen,F.; Reid, A. Thermochemica Acta Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin, *Thermo-chimica Acta*, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.040>

ZHANG, Y. ZHANG, H.; ZHANG, X. Influence of Calcined Flue Gas Desulfurization Gypsum and Calcium Aluminate on the Strength and AFt Evolution of Fly Ash Blended Concrete under Steam Curing. **Materials**, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14237171>

4.5. ETAPA 05 – APLICAÇÃO DE MÉTODOS NUMÉRICOS EM ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS PARA PREVISÃO DE RETRAÇÃO POR SECAGEM.

RESUMO

Nesta etapa, três métodos empíricos, originalmente desenvolvidos para compósitos de cimento Portland, foram aplicados para prever a retração por secagem em sistemas de ativação alcalina e verificar a eficácia dos mesmos ao aplicar em sistemas de ativação alcalina. Os métodos ACI 209, B3 e GL2000 foram testados utilizando os parâmetros das argamassas AA produzidas na pesquisa desta tese e posteriormente foi feita a comparação dos resultados analíticos e experimentais. A análise dos resultados revelou que os valores previstos pelos modelos foram consistentemente menores do que os resultados experimentais. Entretanto, a curva para retração calculada no modelo ACI 209 chegou mais próximo a retração medida em laboratório, principalmente das amostras da série 02. A abordagem utilizada para a modelagem geral tem uma significância bastante limitada devido à complexidade dos parâmetros envolvidos no fenômeno da retração por secagem em argamassas AA.

Objetivo geral

Aplicar o modelo numérico de previsão de retração por secagem e verificar sua adequação e aplicabilidade em sistema álcali-ativado com base nos resultados do programa experimental.

Objetivos específicos da etapa:

- Analisar a adequação e aplicabilidade do modelo com base na comparação entre os valores previstos (analíticos) e experimentais;
- Verificar a compatibilidade de modelos e sua possível aplicação em sistemas de ativação alcalina.

Nesta pesquisa de tese, alguns modelos matemáticos de previsão da retração que já são aplicadas em materiais produzidos com cimento Portland serão utilizados nos materiais que foram desenvolvidos nesta pesquisa utilizando seus parâmetros. Após a aplicação será feita uma análise de adequação para verificar se houve algum modelo que se adequou aos materiais estudados.

Serão aplicados o Modelo GL2000, modelo ACI2009 e o modelo B3 proposto pelos autores Hasnaoui, Ghorbel e George Wardeh (2020).

4.5.1. Aplicação do modelo Bazant-Baweja (B3)

Este modelo considera menos fatores para prever a deformação final por retração em comparação com o modelo ACI 209 (ACI, 2008). Os fatores efetivos são os seguintes: A idade do concreto quando a secagem começa; A idade do concreto no carregamento; A resistência à compressão aos 28 dias; O método de cura; A relação volume-superfície; e O teor de água na mistura (MASTALI et al. (2018). Desta forma, pode-se calcular a previsão de retração pelo método B3 através da Equação (34).

$$\varepsilon_{s\infty} = -[0.019W^{2.1}f_{cm28}^{-0.28} + 270] \times 10^{-6} \quad (34)$$

Onde f_{cm28} é a resistência à compressão em 28 dias e W é o teor de água. Este modelo de predição é sensível ao teor de água (ACI, 2008; BAZANT E BAWEJA (1995)).

A Tabela 34 apresenta os resultados da previsão de retração pelo método B3, onde todas as amostras exibiram o mesmo valor. Apesar da resistência variar em cerca de 50% entre as amostras, o teor de água permaneceu constante em todos os traços, indicando que o teor de água é o fator determinante nos resultados do experimento. Os traços foram numerados de P1 ao P15.

A análise dos resultados revelou que os valores previstos pelos modelos foram consistentemente menores do que os resultados experimentais. Observou-se que o modelo B3 exibiu a maior dispersão de valores entre os três modelos avaliados.

Tabela 34 - Valores obtidos na aplicação do modelo B3 em argamassas AA

Famílias		Resistência à compressão Mpa (28d)	Teor de água (kg/m ³)	ε_{∞}
P1	MK	43,7	0,425	-0,00027
P2	MK_10	43,34	0,425	-0,00027
P3	MK_20	32,34	0,425	-0,00027
P4	50MK50CZP	33,38	0,425	-0,00027
P5	50MK50CZP_10	36,76	0,425	-0,00027
P6	50MK50CZP_20	35,58	0,425	-0,00027
P7	30MK70CZP	35,08	0,425	-0,00027
P8	30MK70CZP_10	30,36	0,425	-0,00027
P9	30MK70CZP_20	26,42	0,425	-0,00027
P10	50MK50LV	27,02	0,425	-0,00027
P11	50MK50LV_10	30,59	0,425	-0,00027
P12	50MK50LV_20	28,93	0,425	-0,00027
P13	30MK70LV	17,26	0,425	-0,00027
P14	30MK70LV_10	18,07	0,425	-0,00027
P15	30MK70LV_20	26,3	0,425	-0,00027

Adicionalmente, ao considerar o teor de água como fator de maior influência, os resultados se mostraram uniformes devido ao mesmo teor de água utilizado, independentemente das variações nos tipos e teores de materiais. Essa uniformidade, no entanto, comprometeu a precisão e o realismo dos resultados em relação aos outros modelos.

A abordagem utilizada para a modelagem geral tem uma significância bastante limitada devido à complexidade dos parâmetros envolvidos no fenômeno da retração por secagem. Segundo Mastali et al. (2018), os modelos empíricos desenvolvidos para sistemas baseados em Cimento Portland não podem ser facilmente aplicados a ligantes ativados por álcali devido aos diferentes processos químicos envolvidos, desta forma, algumas suposições adicionais devem ser consideradas para usar esses modelos. Os autores aplicaram alguns modelos com dados de diferentes pesquisas encontradas na literatura e os resultados analíticos mostraram que o ACI 209R-92 foi o modelo empírico que mais se aproximou da retração por secagem final experimental. No entanto, investigações adicionais são necessárias para desenvolver alguns modelos empíricos baseados na presença de parâmetros químicos e físicos mais eficazes em ligantes ativados por álcali em comparação com composições de Cimento Portland.

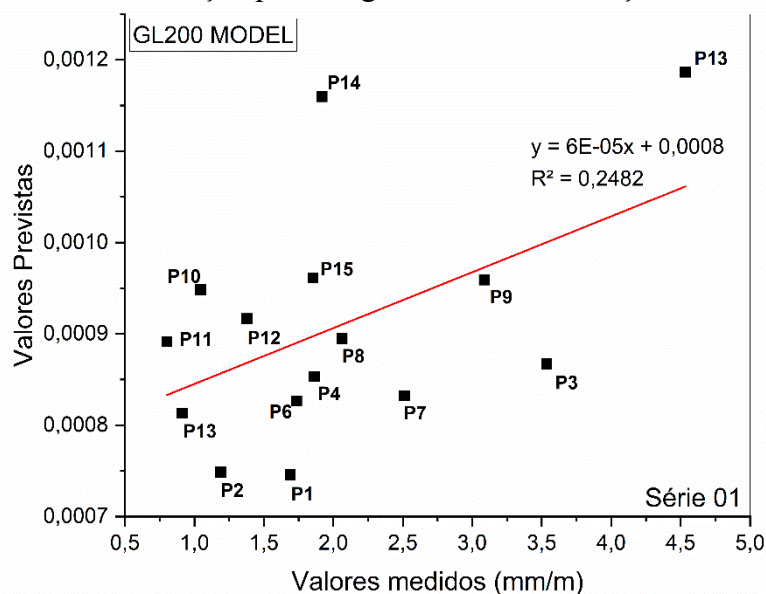
4.5.2. Aplicação do modelo de GL2000 (Gardner e Lockman)

Este modelo utiliza apenas a resistência à compressão como dado de entrada para prever a retração do concreto. Os resultados da aplicação do modelo GL2000 são apresentados nas Figuras 106, 107 e 108 separados por séries. Nos gráficos apresentados O eixo Y primário (Esquerda) representa os "Valores calculados/previstos". O eixo Y secundário (Direita) representa os "Valores medidos". Os valores medidos são significativamente maiores em magnitude do que os valores calculados. Dessa forma pode-se comparar os valores de retração previstos/calculados com os valores reais medidos. Os dados completos podem ser encontrados na Tabela B1 do Apêndice B.

Devido à sua simplicidade, o modelo, que considera apenas um parâmetro, apresenta menor precisão. A retração do concreto é influenciada por diversos fatores, incluindo a retração por secagem e a retração autógena, além da resistência à compressão. Ao comparar os resultados do modelo GL2000 com as retrações medidas experimentalmente nas quinze famílias de concreto, observa-se que os valores previstos subestimam consideravelmente a retração real.

Na Série 01 (Figura 109), o baixo Coeficiente ($R^2 = 0.2482$), indica que a variação nos dados medidos corresponde apenas cerca de 25% da variação nas previsões do modelo através de um ajuste linear. Este valor é considerado fraco para fins preditivos, sugerindo que o modelo numérico GL2000 não é um preditor bom para esta série de dados.

Figura 109 - Gráfico retração por secagem Série 01 x retração calculada GL2000

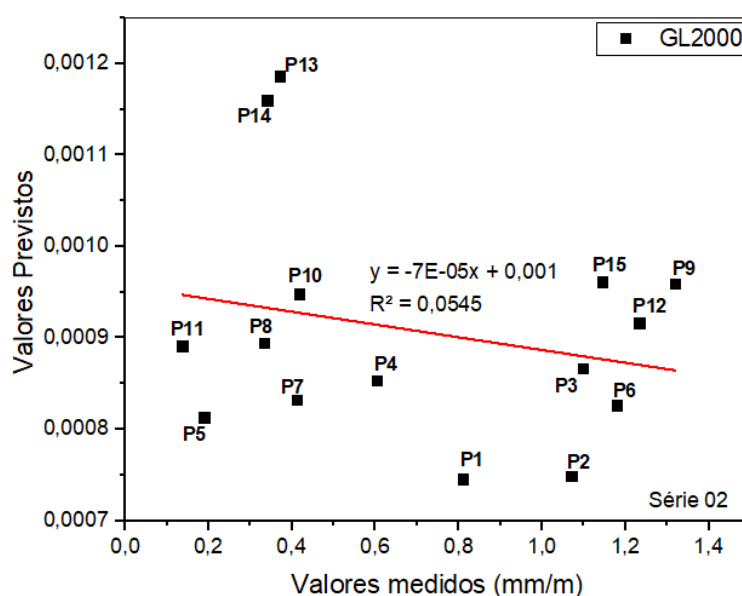


Alguns exemplos reforçam a limitação do modelo G2000 na Série 01, a amostra P3 (MK_20Exp) apresenta um dos maiores valores medidos, mas sua previsão permanece próxima de 0,0009, semelhante a valores medidos bem menores. A amostra P10 (50MK50LV), com valor medido moderado, resulta em previsão superior à de pontos com medições mais altas, como P7 (30MK70CZP). Já o ponto P14 (30MK70LV_10Exp) apresenta a maior previsão do conjunto apesar de seu valor medido ser intermediário. Esses casos ilustram a falta de proporcionalidade e a inconsistência do modelo GL2000.

Na Série 02 (Figura 110), as amostras estão bastante dispersas, sem indicar uma relação linear clara entre os valores medidos e previstos. A linha vermelha representa o ajuste de regressão linear, que apresenta inclinação negativa, sugerindo que, conforme os valores medidos aumentam, os valores previstos tendem ligeiramente a diminuir, comportamento contrário ao esperado em um modelo preditivo que deveria acompanhar o crescimento das medições.

As amostras como P1 (MK) e P2 (MK_10Exp) apresentam valores previstos baixos (cerca de 0.00075) para valores medidos intermediários (cerca de 0.8 a 1.1 mm/m). Já as amostras P13 (30MK70LV) e P14 (30MK70LV_10Exp) possuem os valores previstos mais altos (próximos a 0.0012) para valores medidos relativamente baixos (cerca de 0.3 a 0.4 mm/m). Isso mostra que o modelo superestima drasticamente nesses casos.

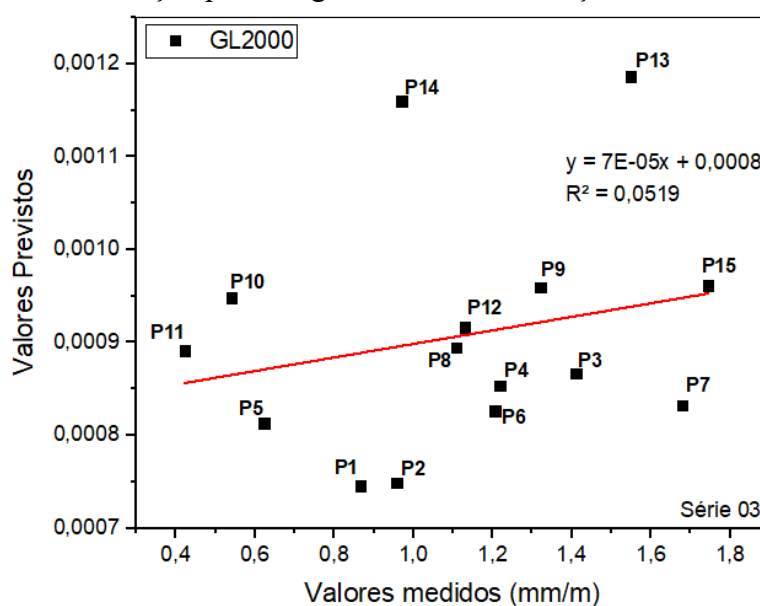
Figura 110 - Retração por secagem série 02 x Retração calculada GL2000



Na Série 03 (Figura 111) o coeficiente R^2 de 0.0519 significa que apenas cerca de 5,19% da variação nos valores previstos pelo GL2000 pode ser estatisticamente explicada pela variação nos valores medidos, assumindo uma relação linear. Este valor indica um ajuste extremamente fraco. Em relação aos pontos (amostras) pode-se notar que os valores estão amplamente dispersos por todo o gráfico, sem se agruparem perto da linha de tendência.

O modelo GL2000 não consegue capturar adequadamente o comportamento real da retração medida nos materiais AA. A baixa aderência dos pontos à reta de regressão indica que o modelo precisa de ajuste de parâmetros ou para melhorar sua capacidade preditiva.

Figura 111 - Retração por secagem série 03 x Retração calculada GL2000



Em suma, embora o modelo GL2000 possa fornecer uma estimativa inicial da retração do concreto convencional, sua simplicidade limita sua precisão quando aplicado em argamassas Álcali-ativadas. A consideração de múltiplos parâmetros e o uso de modelos mais sofisticados são essenciais para obter previsões mais precisas e garantir a durabilidade das estruturas de concreto.

4.5.3. Aplicação do modelo de ACI 209R

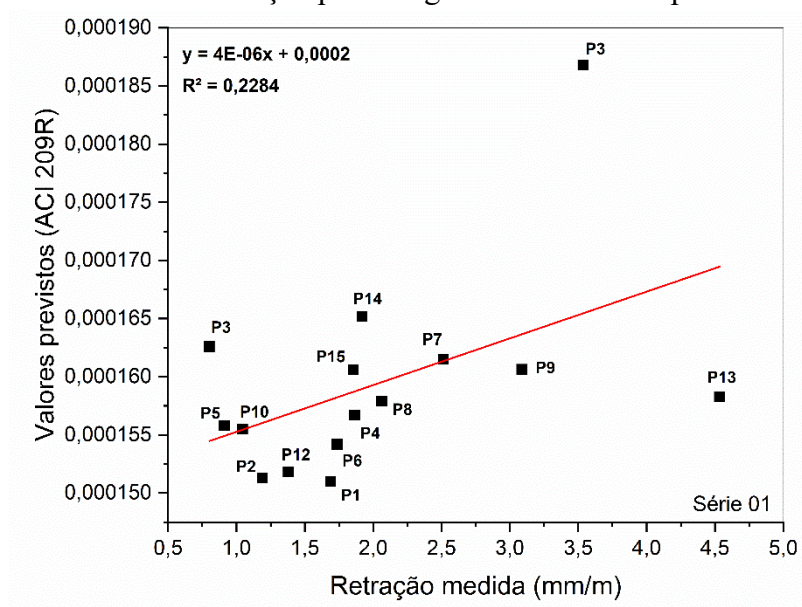
Este é um modelo empírico desenvolvido por Branson e Christiason (1971), com pequenas modificações introduzidas no ACI 209R-82 (Comitê ACI 209, 1982). O Comitê ACI 209 incorporou o modelo no ACI 209R-92 (Comitê ACI 209, 1992).

Diferentemente do Modelo GL2000, este modelo considera outros parâmetros que podem contribuir para a precisão da previsão da retração. No entanto, como estamos aplicando modelos desenvolvidos para concreto de cimento Portland, a adaptação para argamassas álcali-ativados pode não ser adequada.

Para a aplicação do modelo, foram utilizados os seguintes fatores: tempo de cura, umidade relativa, relação volume/superfície da argamassa, espalhamento (*Slump*), teor de agregado fino, teor de cimento e teor de ar incorporado. Todos esses parâmetros foram obtidos durante a produção das argamassas.

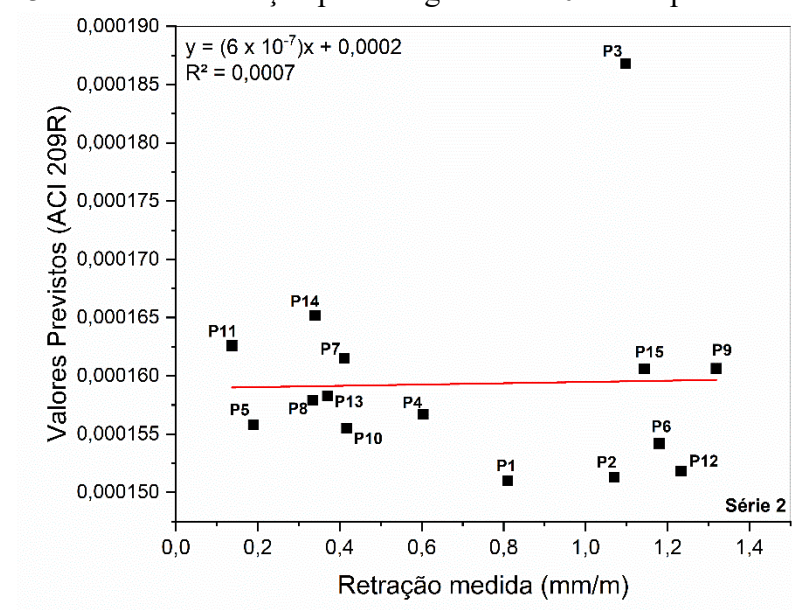
Assim como o modelo GL2000, o modelo ACI 209R apresentou uma previsão da retração aos 28 dias muito inferior ao que foi medido em laboratório. Na série 01 (Figura 112), as amostras P5 (50MK50CZP_10Exp), P7 (30MK70CZP) e P10 (50MK50LV) apresentaram boa concordância entre a retração medida e as previsões do ACI 209R, especialmente para baixos e médios níveis de retração, nos quais se situam próximos da linha de tendência. Entretanto, considerando o conjunto das amostras, o modelo demonstra desempenho limitado, as amostras apresentaram grande dispersão e não seguem um comportamento linear consistente. Amostras como P3 (MK_20Exp) e P14 (30MK70LV_10Exp) aparecem muito acima da tendência, sugerindo superestimação da retração pelo modelo, enquanto a amostra P13 (30MK70LV) apresenta retração medida elevada, porém previsão baixa. Essa variabilidade evidencia que os traços possuem comportamentos distintos, dificultando a representação por um único modelo. A baixa correlação ($R^2 = 0,2284$) confirma que o ACI 209R explica apenas 22,84% da variação observada, indicando que o modelo não reproduz adequadamente o comportamento experimental do conjunto analisado.

Figura 112 - Curvas de retração por secagem Série 01 X da previsão ACI 209R



A Série 02 evidencia a baixa capacidade preditiva do modelo para esse conjunto de materiais (Figura 113). A linha de regressão apresenta coeficiente angular extremamente reduzido (6×10^{-7}), indicando que a variação da previsão do ACI é praticamente independente da variação real da retração. Essa limitação é reforçada pelo valor de $R^2=0,0007$, que demonstra ausência de correlação entre os dados medidos e previstos.

Figura 113 - Curvas de retração por secagem Série 02 X da previsão ACI 209R

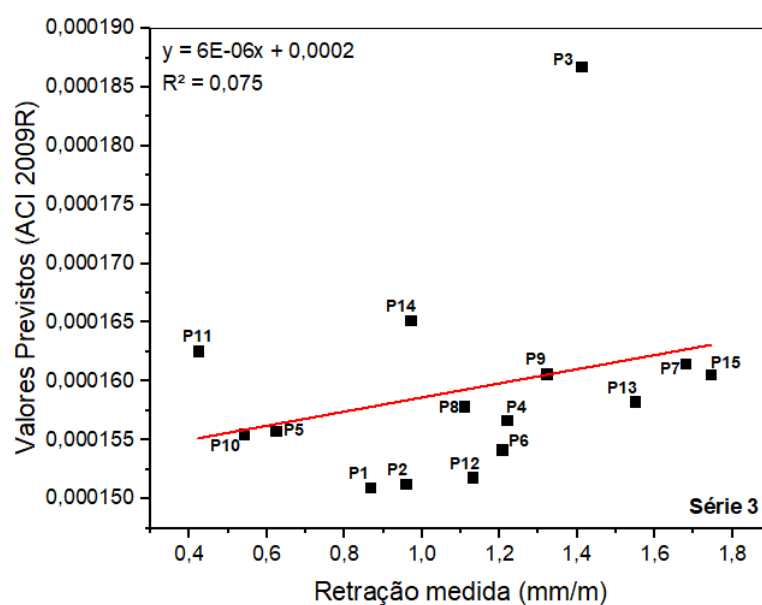


Além disso, na Série 02 observou-se elevada dispersão dos pontos experimentais, sem qualquer alinhamento a uma tendência linear, com amostras situadas tanto acima

quanto abaixo da linha de regressão, como ocorre em P1 (MK), P3 (MK_20Exp), P11 (50MK50LV_10Exp), P12 (50MK50LV_20Exp), e P14 (30MK70LV_10Exp). Esse comportamento evidencia que os traços apresentam respostas altamente heterogêneas, o que impede que o ACI 209R represente adequadamente o fenômeno de retração nessa série, confirmando a inadequação do modelo para descrever esses materiais.

A Série 3 revelou distribuição altamente dispersa, com pontos afastados da linha de regressão e comportamento praticamente aleatório em relação ao modelo teórico (Figura 114). Os resultados obtidos para a Série 3 evidenciam que o modelo ACI 209R apresenta desempenho limitado na previsão da retração, conforme indicado pela baixa correlação entre os valores previstos e os medidos ($R^2 = 0,075$). A distribuição dispersa dos pontos em relação à linha de regressão e a inclinação pouco acentuada sugerem que o modelo não captura adequadamente a variabilidade experimental, resultando em uma previsão praticamente constante, independentemente das alterações na retração real do material.

Figura 114 - Curvas de retração por secagem Série 03 X da previsão ACI 209R



Apesar da utilização de mais parâmetros do material, os valores calculados ficaram ainda dispersos dos valores reais da maioria das amostras, o que sugere que a influência da composição da argamassa álcali-ativada na retração difere significativamente da do concreto convencional. Os dados completos podem ser encontrados na Tabela B2 do Apêndice B.

Essa discrepância reforça a necessidade de desenvolver modelos específicos para prever a retração em materiais álcali-ativados, considerando suas características e mecanismos de retração próprios. Zhu et al, (2021) previram a retração do concreto com base em Redes Neurais Convolucionais (CNN) e obtiveram um bom efeito de predição com R^2 acima de 0,97.

Adesanya et al. (2021) aplicou uma Rede Neural Artificial (RNA) para desenvolver um modelo de previsão da retração por secagem em argamassas de escória de alto-forno e cinza volante ativadas por álcalis, utilizando como parâmetros de entrada o teor de cinza volante, o teor de escória, o Módulo da solução ativadora ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) e a temperatura de cura. Ao analisar 30 conjuntos de dados experimentais, os autores concluíram que o modelo de RNA demonstrou um desempenho superior ao da Regressão Linear Múltipla, atingindo uma alta precisão, comprovada por um Coeficiente de Correlação (R) superior a 0.99 e um Coeficiente de Determinação (R^2) de 0.9984, indicando que as previsões se correlacionam em mais de 99% com os valores medidos. Os resultados confirmam que a RNA é uma ferramenta de inteligência artificial promissora para a previsão das propriedades dessas argamassas.

Referências da Etapa 05

ACI 209.2R-08, “Guide for modeling and calculating shrinkage and creep in hardened concrete”, Reported by ACI Committee 209, 2008.

ADESANYA, E.; ALADEJARE, A.; ADEDIRAN, A.; LAWAL, A.; ILLIKAINEN, M. Predicting shrinkage of alkali-activated blast furnace-fly ash mortars using artificial neural network (ANN). **Cement and Concrete Composites**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104265>

BAZANT, Z.P.; BAWEJA, S. Justification and refinements of model B3 for concrete creep and shrinkage 2. Updating and theoretical basis, **Materials and Structures**. Vol. 28, pages 488–957, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF02473171>.

HASNAOUI, A.; GHORBEL, E.; WARDERH, G. Effect of Curing Conditions on the Performance of Geopolymer Concrete Based on Granulated Blast Furnace Slag and Metakaolin. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 2021. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003606](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003606)

MASTALI, A.; KINNUNEN, P.; DALVAND, A.; MOHAMMADI FIROUZ, R.; ILLIKAINEN, M. Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review. **Construction and Building Materials**. Vol. 190, pag. 533-550, 2018. 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.125

TCHAKOUTÉ, H.K.; RUSCHER, 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**. Vol 114, pages 276-289, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.184>

ZHANG, S.; LI, Z.; GHIASSI, B.; YIN, S.; YE, G. Fracture properties and microstructure formation of hardened alkali-activated slag/fly ash pastes. **Cement and Concrete Research**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106447>

ZHU, J.; WANG, Y. Convolutional neural networks for predicting creep and shrinkage of concrete, **Construction and Building Materials**, Vol 306, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124868>

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A incorporação do CAC-FGD nos materiais álcalis ativados (AA) demonstrou efeitos complexos e variáveis, fortemente dependentes da composição da mistura (séries MK, MK-CZP e MK-LV) e da propriedade avaliada.

No que tange à reação de ativação, o CAC-FGD tendeu a retardar o processo global na série MK, evidenciado pelo menor fluxo de calor e calor total acumulado. Contudo, em misturas específicas da série MK-CZP com alta porcentagem de cinza pesada (70%), a adição de 10% de CAC-FGD intensificou a reação. De forma geral, os resultados sugerem que a composição mineralógica do CAC-FGD desempenha um papel crucial na modulação da cinética de hidratação, e o efeito desejado de acelerar a reação foi mais pronunciado em misturas com maior teor de material pozolânico.

Quanto ao tempo de pega, a adição de CAC-FGD consistentemente promoveu uma redução significativa, chegando a diminuir em até 90% os tempos de início e fim de pega em comparação com as misturas de referência.

Na resistência à flexão, os efeitos do CAC-FGD também foram distintos entre as séries. Na série MK, houve uma redução na resistência tanto aos 7 quanto aos 28 dias. Na série MK-CZP, um aumento inicial foi observado com a adição de CAC-FGD, mas apenas a dosagem de 10% manteve-se superior à referência aos 28 dias. Notavelmente, na série MK-LV, a incorporação de CAC-FGD melhorou a resistência à flexão em todas as idades, com um aumento mais expressivo na maior dosagem (20%).

Em relação à resistência à compressão, a adição de CAC-FGD em maiores proporções geralmente não favoreceu o desenvolvimento da resistência a longo prazo, possivelmente devido à reação retardada e menor formação de produtos hidratados. No entanto, observou-se um aumento na resistência inicial nas séries MK-CZP e MK-LV. Especificamente, a dosagem de 10% de CAC-FGD pareceu mais eficaz para o desenvolvimento da resistência mecânica aos 28 dias na maioria dos casos, enquanto para a série MK-LV, o teor de 20% mostrou-se mais promissor.

Na absorção de água, no grupo MK, 20% de expansivo reduziu a taxa de absorção de água em 24,81%, similar à referência com 10%. Em MK-CZP, o CAC-FGD reduziu a percolação capilar (29,27% com 10% e 43,19% com 20%). Em MK-LV, a redução na absorção foi de 28% (10%) e 47% (20%). A menor absorção sugere poros mais refinados devido ao preenchimento e hidratação secundária, no entanto, para confirmar essa hipótese, seriam necessárias análises complementares.

A influência do agente expansivo CAC-FGD na retração por secagem de argamassas Álcali-ativadas demonstrou ser complexa e dependente da composição da mistura e das condições de cura.

No grupo MK, o CAC-FGD, inesperadamente, não mitigou a retração, sugerindo interações químicas desfavoráveis. No entanto, a pré-cura úmida mostrou-se benéfica na redução da retração nesse grupo. A substituição parcial de MK por CZP revelou-se uma estratégia eficaz para diminuir a retração por secagem. A adição de CAC-FGD potencializou essa redução, especialmente sob cura imersa, onde a dosagem de 10% se destacou como a mais eficiente. Em contraste, em condições de cura seca, o efeito do CAC-FGD foi menos consistente.

A ausência de cura úmida exacerbou a retração. A adição de 10% de CAC-FGD consistentemente demonstrou um potencial para mitigar a retração em diversas composições e condições de cura. A substituição de MK por LV também contribuiu para a redução da retração. No entanto, no sistema MK-LV, embora 10% de CAC-FGD tenha sido benéfico, o aumento para 20% elevou a retração, apesar de inferir-se um possível benefício na resistência mecânica.

Nas análises da microestrutura das argamassas, a composição mineralógica se mostrou complexa e dependente da cura. No grupo MK, identificou-se quartzo e Goosecreekite, além de Prehnite e Gismondine (associadas ao gel C-A-S-H). A adição de CAC-FGD ao MK gerou Etringita, Gibbisita e Thernadita. Em 50MK50CZP com CAC-FGD, também se formou Etringita. Tais fases foram confirmadas por TGA. Nos grupos 30MK70CZP e MKLV, não se detectaram fases de cimento expansivo no DRX.

A análise térmica revelou uma diferença clara entre as argamassas com e sem agente expansivo. Em todos os grupos avaliados, as amostras contendo o agente expansivo exibiram perda de massa por volta de 250 °C, um pico correspondente à formação de hidróxido de alumínio (AH₃) em aglomerantes expansivos. Adicionalmente, identificou-se a formação do gel N-A-S-H e constatou-se que a utilização de CAC-FGD elevou o percentual estimado de hidróxido de alumínio e possível Etringita.

Na aplicação de modelos de previsão da retração, o modelo ACI 209 foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais. A significativa diferença entre os valores medidos e calculados reforça a importância de criar modelos específicos para prever a retração em materiais álcali-ativados, levando em conta suas particularidades e mecanismos de retração distintos. Portanto, são necessárias mais pesquisas para

desenvolver modelos empíricos fundamentados em parâmetros químicos e físicos mais relevantes para ligantes ativados por álcali.

Em conclusão, a utilização do CAC-FGD como agente redutor da retração por secagem em argamassas AA requer uma consideração cuidadosa da composição da mistura e das condições de cura. Entretanto, a partir das análises e discussões dos resultados obtidos nesta tese, a dosagem de 10% parece promissora em diversas situações, especialmente em combinação com a cura úmida e em sistemas contendo CZP e LV. No entanto, a dosagem de 20% pode ter efeitos adversos na retração por secagem em algumas composições, mesmo que possa beneficiar outras propriedades.

RECOMENDAÇÕES FUTURAS

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, as seguintes sugestões são propostas para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

- Analisar diferentes dosagens do agente expensor: Avaliar se outras dosagens proporcionam resultados mais satisfatórios.
- Utilizar a técnica de Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) para caracterizar a rede de poros e sua influência na expansão e retração.
- Analisar a durabilidade dos materiais AA como agente expansivo através de ensaios como análise de sulfatos e cloretos.
- Desenvolver um modelo da previsão de retração para AA utilizando por exemplo Redes Neurais Artificiais (RNAs).

APÊNDECE A

(Cálculo das Relações molares)

As relações molares são calculadas seguindo quatro passos 1. Organização dos Óxidos dos materiais utilizados na pesquisa (Tabela A1); 2. Mapeamento da massa molar (MM) dos principais óxidos e compostos (Tabela A2); 3. Levantamento da quantidade de materiais para a pasta álcali-ativada, necessário para o cálculo das relações molares. Nesta pesquisa foi calculado para 100g de material precursor (Tabela A3); e 4. Cálculo da concentração molar do NaOH. Seguindo estas etapas é possível calcular as relações molares dos materiais.

Tabela A1. Óxidos dos materiais da pesquisa (em %)

Óxidos totais (%) / materiais	SiO₂	Al₂O₃	CaO	Na₂O	H₂O
CZP	56,511	24,228	1,403	0	0
LV	24,435	18,955	1,531	0	0
CCA	92,0	0	0,60	0	0
FGD	6,31	0	35,194	0	0
MK	47,522	42,158	0	0	0
CAC	4,623	56,389	32,308	0	0
Silicato de Sódio	30,36	0	0	12,69	57
NaOH	0	0	0	97	0

Tabela A2. Massa molar (MM) dos principais óxidos e compostos

Material	MM (g/mol)
SiO₂	60
Al₂O₃	101,964
CaO	56
H₂O	18,016
Silicato de Sódio (Na₂SiO₃)	122
NaOH	40
Na₂O	62

Tabela A3. Quantidade de materiais para a pasta álcali-ativada

Precusores (g)	100	Total
NaOH (10M)	8,668	151,998
NaOH (12M)	10,402	153,732
NaOH (14M)	12,135	155,465
Silicato de Sódio (SS)	43,33	-

Por meio das informações da Tabela A3 foi possível calcular a concentração do NaOH na solução alcalina.

Primeiramente foi determinada a quantidade de água em gramas (g) utilizando a expressão $H_2O = m\%H_2O$. A água utilizada na solução alcalina será aquela encontrada no Silicato de Sódio (57% da massa (43,33g)) e a água utilizada para preparar a solução de NaOH. Portanto por meio da equação tem-se:

$$H_2O = m\%H_2O : H_2O = (43,33 \cdot (57/100)) + 21,67 = 46,37 \text{ g}$$

Onde, m é a massa da água.

Em seguida, determina-se a quantidade de sódio (Na_2O) presente na solução. Como nesta pesquisa foi utilizada três molaridades (10M, 12M e 14M) a quantidade de óxido sódico variou. Dessa forma, a Tabela A4 mostra a quantidade de Na presente no Silicato de Sódio e solução alcalina para cada concentração molar do NaOH.

	Silicato de Sódio (SS)		
	$nNa_2O = m\%Na_2O$	$43,33 \cdot 12,69 = 5,498$	g
	$nNa_2O = m/MM$	$5,498/62 = 0,0887$	Mols
	Hidróxido de Sódio (NH)		
10M	$nNa_2O(10M)=m\%Na_2O$	$8,668 \cdot (97/100) = 8,408$	g
	$nNa_2O(10M) = m/MM$	$8,408/62 = 0,136$	Mols
12M	$nNa_2O(12M)=m\%Na_2O$	$10,402 \cdot (97/100) = 10,09$	
	$nNa_2O(12M) = m/MM$	$10,09/62 = 0,163$	
14M	$nNa_2O(14M)=m\%Na_2O$	$12,135 \cdot (97/100) = 11,771$	g
	$nNa_2O(14M) = m/MM$	$11,771/62 = 0,1899$	Mols

Legenda: n : número de mols (mol); MM: massa molar (g/mol); m: massa de um determinado óxido ou componente

A quantidade de Hidróxido de Sódio (NaOH) presente no Silicato de Sódio pode ser calculada utilizando como base de cálculo a equação Estequiométrica - $Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$.

$$\frac{1 Na_2O (mol)}{0,0887} \rightarrow \frac{2NaOH (mol)}{x NaOH (mol)} \therefore NaOH = 0,1774 mol$$

$$mNaOH = nMM (NaOH) \therefore 0,1774 \cdot 40 = 7,096$$

A concentração molar de NaOH presente na solução alcalina é calculada pela razão entre a quantidade em massa (g) de NaOH pela quantidade massa molar do NaOH (g/mol) vezes o volume de H_2O em litros. A Tabela A5 dispõe dos dados e cálculos para as soluções utilizadas nesta pesquisa.

Tabela A5. Determinação da quantidade de NaOH na solução

10M	C= mNaOH+NaOH / MM*V(H₂O)	0,8498805	mol/l
12M	C= mNaOH+NaOH / MM*V(H ₂ O)	0,9433715	mol/l
14M	C= mNaOH+NaOH / MM*V(H ₂ O)	1,0368086	mol/l

Por fim, determina-se o módulo sílica (Ms) da solução ativadora.

$$n\text{SiO}_2 = m\%\text{SiO}_2 / \text{MMSiO}_2 \therefore \frac{43x\left(\frac{30,36}{100}\right)}{60} = 0,219$$

Portanto o módulo de sílica, relação em massa de SiO₂/Na₂O (nSiO₂ / nNa₂O*MMNa₂O), das soluções ativadoras utilizadas nesta pesquisa é:

Tabela A6. Módulo Sílica (Ms) para solução ativadora 10M, 12M e 14M

Concentração NaOH (M)	Ms
10	0,95
12	0,84
14	0,76

A Tabela A7 mostra um exemplo de cálculo das relações molares utilizando o traço 90%MK10%CZP. Os dados utilizados são: 90g MK, 10g CZP, 8,668 g NOH; 43,33 g Silicato de Sódio e relação solução/precursores de 0,5.

Tabela A7. Cálculo relação molar traço pasta binária MK_CZP

Cálculo para o traço MK_CZP 1(10M) (90%MK +10%CZP) ->			
1 - Determinação da massa de cada óxido presente no material da mistura			
$m\text{SiO}_2 = p\%\text{SiO}_2 + \text{HS}\%\text{SiO}_2 + \text{SS}\%\text{SiO}_2$			
$m\text{SiO}_2 = (90*0,4390 + 10*0,4082) + (6*0) + (30*0,3036)$		61,5759	g
$m\text{Na}_2\text{O} = p\%\text{Na}_2\text{O} + \text{HS}\%\text{Na}_2\text{O} + \text{SS}\%\text{Na}_2\text{O}$			
$m\text{Na}_2\text{O} = 0 + 6*0,97 + 30*0,1269$		13,9065	g
$m\text{Al}_2\text{O}_3 = p\%\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HS}\%\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SS}\%\text{Al}_2\text{O}_3$			
$m\text{Al}_2\text{O}_3 = (90*0,3746 + 10*0,667)$		40,365	g
$m\text{H}_2\text{O} = \text{SS}\%\text{H}_2\text{O}$			
$m\text{H}_2\text{O} = 43,33*0,57$		46,3681	g
2 - Determinação do nº de mols de cada óxido			
$n\text{SiO}_2 = m\text{SiO}_2/\text{MMSiO}_2$	52,7/60	1,026	mols
$n\text{Na}_2\text{O} = m\text{Na}_2\text{O}/\text{MMNa}_2\text{O}$	9,627/62	0,224	mols
$n\text{Al}_2\text{O}_3 = m\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MMA}_2\text{O}_3$	45,65/101,96	0,396	mols
$n\text{H}_2\text{O} = m\text{H}_2\text{O} / \text{MMH}_2\text{O}$	17,1/18,016	2,574	mols
3 - Relações molares			
$n\text{SiO}_2/n\text{Al}_2\text{O}_3$	2,592		
$n\text{Na}_2\text{O}/n\text{SiO}_2$	0,219		
$n\text{Na}_2\text{O}/n\text{Al}_2\text{O}_3$	0,567		
$n\text{H}_2\text{O}/n\text{Na}_2\text{O}$	11,474		
			mol/mol

APÊNDECE B

(Tabelas Previsão de retração)

Tabela B1. Modelo GL2000 aplicado em AA

Famílias	Resistência à compressão (28d)	Fórmula Modelo GL2000	Resultado da previsão	Retração por secagem (série 1)		
				Série 01	Série 02	Série 03
MK	43,7	$e=900*(((30/f_c)^{0,5})*10^{-6})$	0,000745	- 1,69 0	- 0,81 0	- 0,866
MK_10	43,34		0,000748	- 1,18 9	- 1,07 0	- 0,958
MK_20	32,34		0,000866	- 3,53 6	- 1,09 8	- 1,410
50MK50CZP	33,38		0,000853	- 1,86 5	- 0,60 4	- 1,218
50MK50CZP_10	36,76		0,000813	- 0,91 2	- 0,18 9	- 0,623
50MK50CZP_20	35,58		0,000826	- 1,73 7	- 1,18 0	- 1,206
30MK70CZP	35,08		0,00083229	- 2,51 3	- 0,41 1	- 1,678
30MK70CZP_10	30,36		0,00089465	- 2,06 4	- 0,33 4	- 1,109
30MK70CZP_20	26,42		0,00095904	- 3,08 8	- 1,31 9	- 1,320
50MK50LV	27,02		0,00094833	- 1,04 5	- 0,41 7	- 0,540
50MK50LV_10	30,59		0,00089128	- 0,80 2	- 0,13 7	- 0,423
50MK50LV_20	28,93		0,00091649	- 1,38 0	- 1,23 3	- 1,130
30MK70LV	17,26		0,00118654	- 4,53 4	- 0,37 0	- 1,548

30MK70LV_10	18,07		0,00115964	- 1,91 9	- 0,34 0	- 0,970
30MK70LV_20	26,3		0,00096123	- 1,85 5	- 1,14 4	- 1,744

Tabela B2. Modelo ACI 209R aplicado em AA

Traços	$\gamma_{sh,tc}$	$\gamma_{sh,RH}$	$\gamma_{sh,vs}$	$\gamma_{sh,s}$	$\gamma_{sh}\psi$	$\gamma_{sh,c}$	$\gamma_{sh,\alpha}$	γ_{sh}	Retração ACI 209R	Retração por secagem (série		
										Série 01	Série 02	Série 03
P1	7,6	0,8	25,0000	5,7163	0,25	1,1402	1,0047	248,8355	0,194092	1,69	0,81	0,866
P2	7,6	0,8	25,0000	6,1200	0,25	1,1315	1,0014	263,5042	0,205533	1,189	1,07	0,958
P3	7,6	0,8	25,0000	6,0100	0,25	1,1232	1,1386	292,0832	0,227825	3,536	1,098	1,41
P4	7,6	0,8	25,0000	6,1200	0,25	1,1342	1,0135	267,3449	0,208529	1,865	0,604	1,218
P5	7,6	0,8	25,0000	6,0510	0,25	1,1258	1,0097	261,3865	0,203881	0,912	0,189	0,623
P6	7,6	0,8	25,0000	5,5120	0,25	1,1178	1,0086	236,1339	0,184184	1,737	1,18	1,206
P7	7,6	0,8	25,0000	5,8680	0,25	1,1366	1,0189	258,2419	0,201429	2,513	0,411	1,678
P8	7,6	0,8	25,0000	5,7163	0,25	1,1281	1,0221	250,4635	0,195362	2,064	0,334	1,109
P9	7,6	0,8	25,0000	5,7256	0,25	1,1199	1,0124	246,6951	0,192422	3,088	1,319	1,32
P10	7,6	0,8	25,0000	5,9816	0,25	1,1444	1,0106	262,8853	0,205051	1,045	0,417	0,54
P11	7,6	0,8	25,0000	6,0216	0,25	1,1356	1,0021	260,3823	0,203098	0,802	0,137	0,423
P12	7,6	0,8	25,0000	6,1063	0,25	1,1271	1,0172	266,0262	0,207500	1,38	1,233	1,13
P13	7,6	0,8	25,0000	5,8516	0,25	1,1427	1,0094	256,4827	0,200056	4,534	0,37	1,548
P14	7,6	0,8	25,0000	5,9163	0,25	1,1339	0,9997	254,8655	0,198795	1,919	0,34	0,97
P15	7,6	0,8	25,0000	5,9763	0,25	1,1256	0,9995	255,4792	0,199274	1,855	1,144	1,744

Legenda: tc: tempo de cura; RH: umidade relativa; vs: relação volume/superfície da argamassa;
s: Slump; ψ : teor de agregado fino; c: teor de cimento; α : teor de ar incorporado