

AValiação DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E DA MORFOLOGIA DE CINZAS VOLANTES ÁLCALI-ATIVADAS A PARTIR DE SOLUÇÃO COMBINADA DE NaOH E Ca(OH)₂

Alexandre Silva de Vargas¹
Ângela Borges Masuero²
Denise C. C. Dal Molin³
Antonio C. F. Vilela⁴

RESUMO

A álcali-ativação é uma tecnologia que permite a obtenção de aglomerantes especiais, isentos de clínquer, tendo como matéria-prima principal cinzas volantes. Porém, dependendo da combinação dos materiais precursores e dos ativadores utilizados, poderão ocorrer reações deletérias que conduzam à queda da resistência desses aglomerantes. Assim, este trabalho teve como principal objetivo avaliar a resistência à compressão de argamassas à base de cinzas volantes álcali-ativadas (CVAA), em diferentes idades, a partir de soluções combinadas de NaOH e Ca(OH)₂. Três relações molares C/S foram estudadas: 0.05 (M₅), 0.15 (M₁₅) e 0.25 (M₂₅). Resistências de 30 MPa foram atingidas pelas amostras M₂₅ na idade de sete dias. Entretanto, nas idades de 28 e 91 dias, as resistências foram de 22 MPa e 16 MPa, respectivamente. Comportamento distinto foi observado para as amostras M₅, em que houve aumento da resistência com a idade. Com o auxílio do MEV/EDS, foram observadas alterações na morfologia das CVAA entre a idade de um dia e as idades de 28 e 91 dias, indicando alterações importantes na superfície de fratura das amostras M₂₅ com a idade, o que poderia justificar a queda na resistência à compressão dessas amostras. Portanto, a queda na resistência está condicionada à relação C/S.

Palavras-chave: Cinzas Volantes. Álcali-ativação. Geopolímeros.

ABSTRACT

The alkali-activation is a technology that allows to obtain special binders, free of clinker, having as main raw material fly ash. However, depending on the combination of precursor materials and activators used may result in deleterious reactions that lead to reduced strength of these binders. Thus, the aim objective of this study was to evaluate the compressive mechanical strength at different ages of fly-ash-based mortars that were alkali-activated with activating solutions containing a combination of NaOH and Ca (OH)₂. Three different CaO/SiO₂ (C/S) molar ratios were studied: 0.05 (M₅), 0.15 (M₁₅) and 0.25 (M₂₅). Compressive mechanical strength of the order of 30 MPa was achieved by the

¹ Professor doutor do Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais na Universidade Feevale.

² Professora doutora do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil na UFRGS.

³ Professora doutora do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil na UFRGS.

⁴ Professor doutor do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais na UFRGS.

M25 samples at 7 days. However, after 28 and 91 days their compressive strength was 22 MPa and 16 MPa, respectively. In contrast, the M5 matrix exhibited compressive mechanical strength that increased as the matrix aged. With the aid of SEM/EDS, morphological changes from 1 day to 28 and 91 days were observed in these samples, indicating that the M25 samples had undergone significant changes in microstructure as they aged. These changes may explain the reductions in these samples' compressive mechanical strength these samples. Therefore, the reducing strength is related to the C/S ratio of the alkali-activated matrices.

Keywords: Fly Ash. Alkali-activation. Geopolymer.

INTRODUÇÃO

Purdon (1940) iniciou os estudos de álcali-ativação na década de 40, utilizando como material precursor escória granulada de alto forno (EGAF) e solução à base de NaOH. Resistências à compressão de 27 MPa e 72 MPa foram alcançadas pelas argamassas álcali-ativadas nas idades de um dia e cinco anos, respectivamente. Segundo Garcia et al. (2003), o produto final resultante da álcali-ativação da EGAF é constituído, principalmente, por estruturas à base de silicatos de cálcio hidratado (C-S-H).

Para Fernández-Jiménez et al. (2004), o estudo da álcali-ativação poderia ser dividido em dois modelos principais:

a) o da álcali-ativação das EGAF, sendo que, apesar de pesquisado e utilizado há bastante tempo, ainda persistem algumas controvérsias a respeito da natureza dos produtos de reação;

b) o da álcali-ativação de certas argilas calcinadas (principalmente o metacaulim- MK) e de cinzas volantes (CV), que, por ser bem mais recente quando comparado ao primeiro modelo, tem ganhado destaque na literatura nos últimos anos.

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

a) a composição química do material a ser álcali-ativado: essencialmente de silício (Si) e de cálcio (Ca) no primeiro modelo, ao passo que de silício (Si) e de alumínio (Al) no segundo modelo;

b) a concentração do ativador: baixo ou moderado para o primeiro modelo e alto para o segundo.

Para Palomo et al. (1999), a álcali-ativação, muitas vezes dita geopolimerização, é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (parcial ou totalmente amorfos e/ou metaestáveis) para um compósito bem compactado e cimentante. Van Jaarsveld et al. (1997) complementam que, para ocorrer a polimerização, é necessário um meio fortemente alcalino para ser possível dissolver certa quantidade de compostos à base de sílica e alumina amorfos, assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias-primas. Esse meio pode ser conseguido por meio do uso de soluções alcalinas, de forma simples ou combinada, denominadas ativadoras (NaOH, KOH, Na_2SiO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, entre outras). Segundo Roy (1999), outra característica dos ativadores alcalinos é que estimulam as propriedades hidráulicas latentes dos materiais utilizados no processo.

De forma geral, todos esses aglomerantes são obtidos a partir de um ambiente alcalino, havendo ou não presença de clínquer. Entretanto, diferenciam-se nas matérias-primas, nos tipos e nas concentrações de ativadores, cinéticas das reações, reações químicas e, principalmente, no arranjo estrutural das cadeias que formam a matriz. Nesse sentido, apesar de esses aglomerantes terem apresentado bons desempenhos mecânico (VAN JAARSVELD et al., 1999; FERNANDEZ-JIMENEZ et al., 2004) de durabilidade (VARGAS et al., 2004; BAKAREV, 2005) e ambiental (DEJA 2003; TORRALBA et al., 2007), foi verificado que, dependendo da mistura de materiais precursores e dos ativadores utilizados, o material álcali-ativado poderá apresentar instabilidade mecânica e queda na resistência à compressão na medida em que a idade de cura das amostras se eleva (BARBOSA et al., 2000; VARGAS et al., 2007; YIP et al., 2008).

Portanto, este trabalho teve como objetivo principal avaliar a resistência à compressão, ao longo

do tempo, de argamassas à base de cinzas volantes álcali-ativadas (CVAA), utilizando, para isso, soluções combinadas de NaOH e Ca(OH)₂. As características morfológicas foram estudadas com auxílio do MEV/EDS.

1 TRABALHO EXPERIMENTAL

1.1 MATERIAIS

A CV utilizada foi gerada em uma indústria termelétrica localizada na região sul do Brasil. A CV pertence à Class F (ASTM, 1998) - baixo teor de cálcio - predominantemente na fase vítrea, com algumas inclusões cristalinas de mulita, hematita e quartzo, conforme análise dos espectros de DRX. A composição química da CV foi determinada com o auxílio do Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX) e está apresentada na tabela 1.

Tabela 1 - Composição química da CV determinada por análise de FRX (% massa)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	K ₂ O	SO ₄	L.I.
70.79	14.65	2.65	5.90	0.13	2.19	0.74	2.35	0.60	0.03

L.I. Perda ao fogo 950°C

O aspecto morfológico das partículas de CV pode ser observado na figura 1.

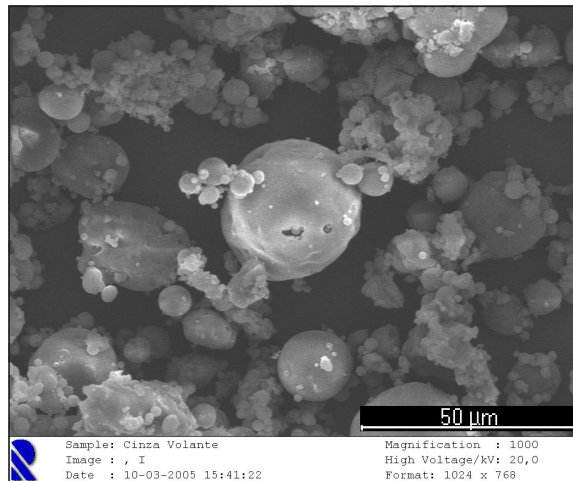


Figura 1 - Micrografia (MEV) da cinza volante no seu estado original - partículas esféricas e angulosas (1.000X)

A figura 1 mostra que a CV é composta de partículas esféricas e angulosas. Dentre as partículas esféricas, há aquelas denominadas plerosferas, partículas ocas que apresentam, em seu interior, microsferas denominadas cenosferas.

O agregado miúdo utilizado foi areia quartzosa de dimensões padronizadas em quatro faixas granulométricas – 1.2, 0.6, 0.30 e 0.15 mm, com massa específica de 2.6 g/cm³.

As soluções alcalinas foram obtidas a partir da mistura do NaOH e do Ca(OH)₂. O primeiro com pureza de 97% e o segundo com pureza de 99%.

1.2 MÉTODOS

As variáveis do processo foram a relação molar CaO/SiO_2 (C/S) e a idade. Três relações C/S foram estudadas – 0.05, 0.15 e 0.25. Essas matrizes serão identificadas como M5, M15 e M25, respectivamente. Ensaio de resistência à compressão foram realizados em argamassas à base de cinzas volantes álcali-ativadas nas idades de 1, 7, 28 e 91. A caracterização morfológica foi realizada em pastas álcali-ativadas nas idades de um, 28 e 91 dias, com o auxílio de MEV/EDS.

Como constantes no processo foram adotadas:

a) a relação molar $\text{N}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (N/S) de 0.3;

b) a temperatura de cura de $80^\circ\text{C}/24$ h. Após esse período, as amostras foram mantidas em sala climatizada à temperatura de $24 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa de 50%;

c) a consistência de $160 \text{ mm} \pm 20 \text{ mm}$ para as argamassas álcali-ativadas. Dessa forma, a relação água/cinza volante (a/CV) foi distinta para cada traço, conforme tabela 2. Esse índice foi estabelecido como padrão para o presente trabalho, pois as argamassas com esse índice não apresentaram exsudação excessiva na preparação das amostras cilíndricas.

d) a água da pasta de consistência para as pastas álcali-ativadas, conforme procedimentos da ABNT NBR NM 43:2003. As relações a/CV para a obtenção da água da pasta de consistência encontram-se na tabela 2.

As argamassas foram preparadas com traço de 1:3 (cinza volante: areia) e lançadas em moldes cilíndricos de diâmetro de 5 cm e altura de 10 cm. Cinco amostras de cada matriz foram ensaiadas à compressão em cada idade, com os valores experimentais sendo a média. As pastas foram lançadas em moldes cilíndricos de diâmetro de 3 cm e altura de 5 cm. O preenchimento e o adensamento das pastas e argamassas, em cada molde, foi realizado em quatro camadas, sendo necessária, em cada camada, a aplicação de 30 golpes manuais, com auxílio de pilão metálico, conforme ABNT NBR 7215:1996.

A tabela 2 sumariza as composições das matrizes.

Tabela 2 - Composições das matrizes à base de cinza volantes álcali-ativadas a partir da mistura de diferentes quantidades de NaOH e Ca(OH)₂

Matriz	Pastas e argamassas		Pastas*	Argamassas**	Consistência na mesa de consistência (mm)
	C/S	N/S	água/cinza volante (a/CV)	água/cinza volante (a/CV)	$\varnothing_{\text{médio}}$
M1	0.05	0.30	0.23	0.378	165
M2	0.15		0.25	0.393	175
M3	0.25		0.30	0.405	172

C = CaO; N = Na_2O ; S = SiO_2

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

** relações necessárias para que o índice de consistência das argamassas permanecesse dentro do limite estabelecido na metodologia ($160 \text{ mm} \pm 20 \text{ mm}$).

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE ARGAMASSAS ÁLCALI-ATIVADAS

A evolução da resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas é apresentada na figura 2.

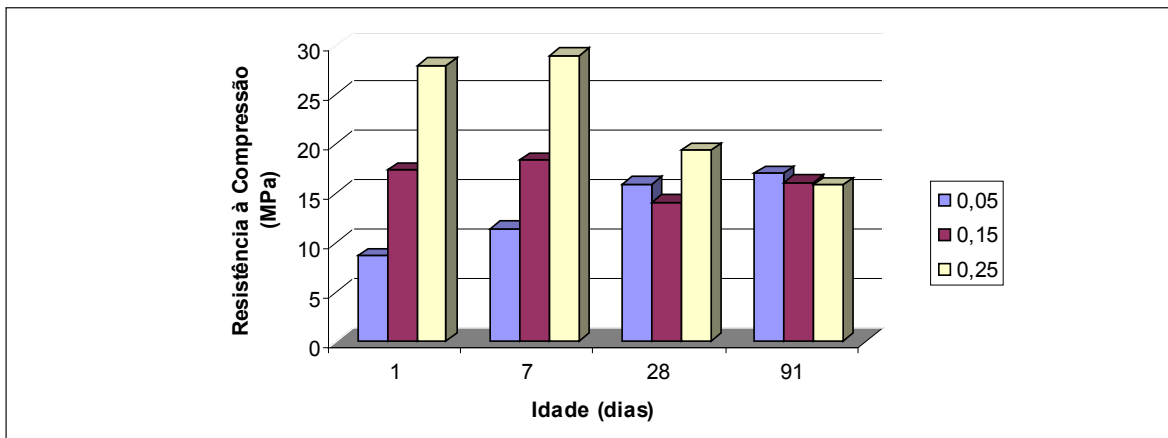


Figura 2 - Evolução da resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas

Com base nos resultados médios de resistência à compressão ilustrados na figura 2, é verificado que as matrizes obtidas a partir de ativadores combinados de NaOH e Ca(OH)_2 atingiram resistências da ordem de 18 e 28 MPa, respectivamente, para as matrizes M15 e M25, nas idades de um e sete dias, mostrando o excelente desempenho mecânico em idades iniciais. Além disso, nesse período, é possível observar que teores mais elevados de Ca(OH)_2 – maior relação molar C/S – reproduziram amostras com resistências mais elevadas. Notou-se que, entre um e sete dias, o comportamento mecânico daquelas amostras foi ascendente. Porém, a partir da idade de sete dias, houve retrogressão dos valores de resistência até a idade de 28 dias para as amostras M15, e até a idade de 91 dias para as amostras M25.

Comportamento distinto pode ser observado para as amostras M5, em que se verificam resistências mais altas em idades mais avançadas, não sendo percebido qualquer declínio até a idade de 91 dias.

Provavelmente, teores mais altos de Ca(OH)_2 influenciaram na formação de fases metaestáveis, que, num primeiro momento, contribuíram para que as matrizes M15 e M25 apresentassem bom desempenho mecânico nas idades iniciais, mas que começam a sofrer transformações entre os sete e 28 dias, resultando na instabilidade mecânica dessas matrizes, como ilustrado na figura 2. Contudo, essa é uma hipótese que será investigada adiante com o auxílio de MEV/EDS.

Shi (1995) também verificou que matrizes à base de CVAA com solução combinada de Ca(OH)_2 e Na_2SiO_3 apresentaram queda na resistência à compressão entre as idades de 90 e 180 dias. Entretanto, os autores não sugeriram qualquer mecanismo que pudesse desencadear tal declínio. Da mesma forma, Yip *et al.* (2005) notaram queda na resistência em matrizes álcali-ativadas à base de MK e EGAF. Porém, essa queda foi dependente da relação MK/EGAF e do módulo de sílica (M_s) entre os ativadores ($M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). Um ambiente mais alcalino ($M_s = 1.2$) proporcionou queda de resistência nas matrizes que apresentavam 40% de EGAF. Para $M_s = 2$ (menor quantidade de Na_2O), também ocorreu retrogressão, mas agora para teores de EGAF a partir de 60%.

Os autores sugerem que a matriz formada é composta pela coexistência do gel aluminossilicato e do gel de C-S-H, em maior ou menor quantidade de cada composto, que dependerá das quantidades dos reagentes (matéria-prima + ativadores). O gel de C-S-H formado em tal sistema apresentou taxas de Ca/Si consideravelmente menores do que aquelas verificadas normalmente no gel de C-S-H, formado no cimento Portland hidratado. Como os autores verificaram precipitados de cálcio (Ca^{2+}) ao longo da região de interface entre aqueles géis, eles sugerem que a reatividade desses precipitados, ao longo dessa região interfacial, é que determina a durabilidade do material. Porém, não houve uma explicação mais consistente. Buckwald *et al.* (2007) também identificaram a coexistência dos produtos de ambas as reações (C-S-H e aluminossilicatos) na matriz formada pela álcali-ativação

do MK e da EGAF. Porém, como esses autores apresentam apenas a resistência na idade de 28 dias, não foi possível constatar se houve ou não queda na resistência à compressão dessas matrizes. Da mesma forma, Palomo et al. (2007) verificaram a coexistência do C-S-H e do N-A-S-H em matrizes à base de cimento Portland e CV, a partir de ativadores distintos de NaOH, a combinação de NaOH e Na_2SiO_4 . Resistências da ordem de 36 MPa foram alcançadas na idade de 28 dias, não havendo queda na resistência até esta data. A coexistência de ambos os géis foi observada em outros trabalhos como YIP et al. (2003), YIP et al. (2005) e Granizo et al. (2002).

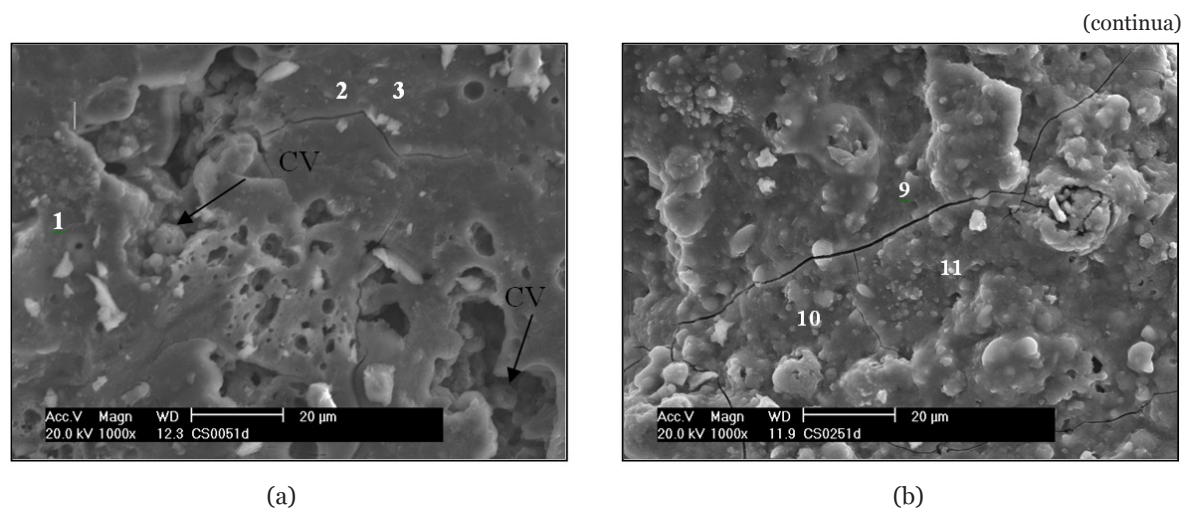
Com base nos resultados verificados na figura 2, somados aos apresentados por YIP *et al.* (2005), o comportamento mecânico de matrizes álcali-ativadas que contenham Ca^{2+} (seja proveniente do ativador alcalino – por exemplo, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – ou seja proveniente da matéria-prima – EGAF, cimento Portland, CV com alto teor de cálcio, entre outros) e íons alcalinos (Na^+ ou K^+ – proveniente do ativador alcalino) estará condicionado à quantidade de cada elemento na matriz álcali-ativada. Ou seja, as argamassas M5 (com teores baixos de Ca^{2+}) apresentaram comportamento mecânico estável até a idade de 91 dias. Por outro lado, aquelas matrizes que continham teores mais elevados de Ca^{2+} (M15 e M25) apresentaram retrogressão de resistência em idades mais avançadas.

Portanto, o uso combinado de soluções alcalinas contendo NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para a álcali-ativação da CV deve ser realizada de forma cautelosa, pois, dependendo dos teores adotados, a estabilidade mecânica dos materiais álcali-ativados poderá ser comprometida, como foi constatado para as matrizes M15 e M25.

2.2 MORFOLOGIA DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

Na ordem para observar o aspecto superficial dos produtos de reação formados nas pastas álcali-ativadas, foram selecionadas as matrizes M5 e M25, com idades de um, 28 e 91 dias. A escolha dessas matrizes foi devido ao comportamento mecânico observado na figura 2, em que houve aumento da resistência à compressão para as amostras M5 com a idade, ao contrário das amostras M25, em que houve retrogressão da resistência a partir dos 28 dias. As pastas foram estudadas com auxílio de MEV/EDS.

A figura 3 mostra a superfície de fratura característica das pastas M5 e M25, com idades de um, 28 e 91 dias.



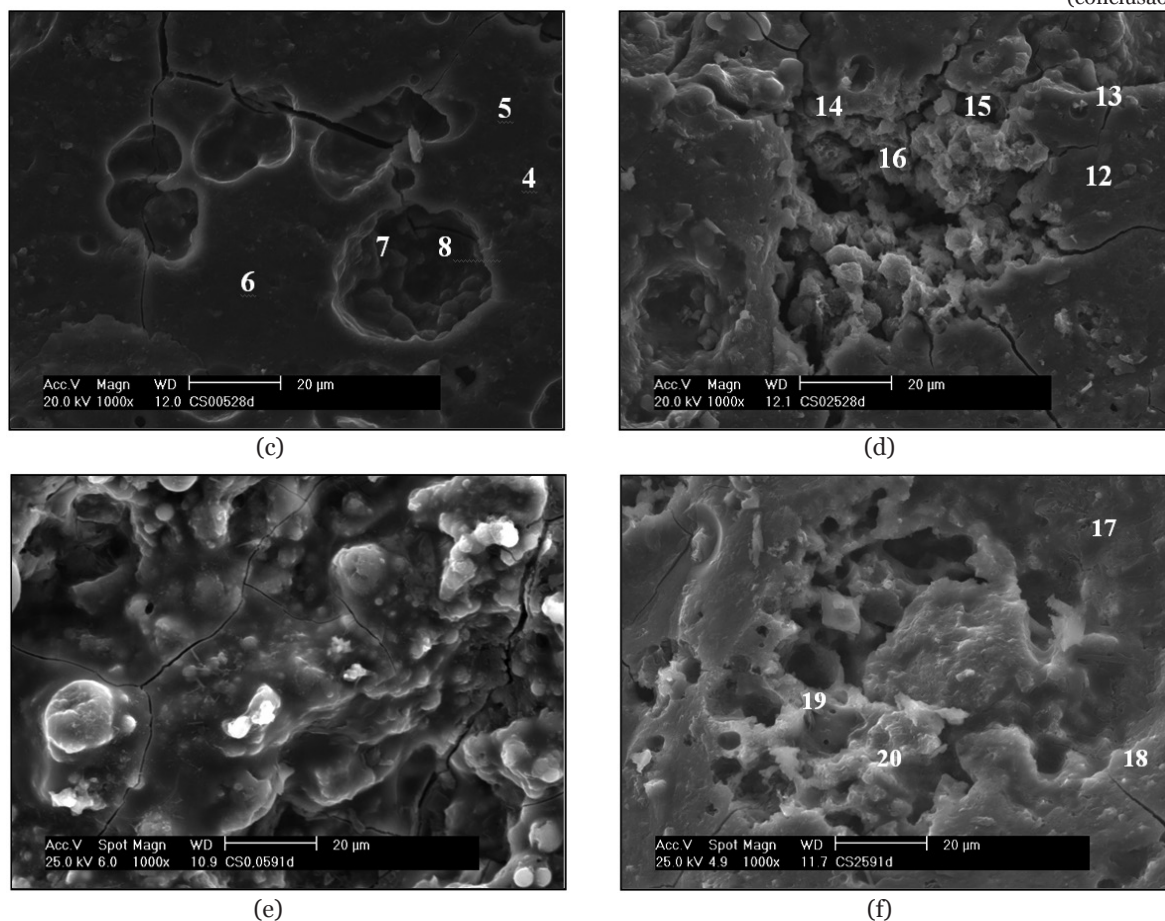


Figura 3 - Micrografias (MEV) das pastas M5 e M25, respectivamente, com idades de: (a) e (b) - um dia; (c) e (d) - 28 dias; (e) e (f) - 91 dias. Os números assinalados nas imagens referem-se às análises por EDS

Na tabela 3, são apresentados os resultados da análise química elementar por EDS obtidos em regiões distintas das pastas M5 e M25, cujos pontos são indicados na figura 3.

Tabela 3 - Composição elementar determinada por EDS das pastas M5 e M25. Os pontos de análise são identificados com números na figura 3

(continua)

Pastas	Dias	P*	O	Na	Al	Si	Ca	Si/Al	Na/Al	Ca/Si	Na/Si	Na/Ca
(C/S)			(% em massa)					Relação média				
0.05	1	1	42.37	5.20	6.56	44.84	1.03	6.44	0.98	0.05	0.17	3.47
		2	38.02	6.29	6.82	46.52	2.36					
		3	37.47	9.26	7.49	42.34	3.44					
	28	4	40.89	8.25	9.20	40.57	1.09	5.32	0.78	0.05	0.15	3.74
		5	39.37	8.20	8.19	41.15	2.50					
		6	41.63	7.27	9.71	40.53	0.86					
		7	49.04	7.68	5.82	36.09	1.36					
		8	51.73	3.20	6.02	36.43	2.62					

Pastas	Dias	P*	O	Na	Al	Si	Ca	Si/Al	Na/Al	Ca/Si	Na/Si	Na/Ca
(C/S)			(% em massa)					Relação média				
0.25	1	9	32.35	7.02	6.69	20.14	33.57	2.74	1.1	1.61	0.40	0.26
		10	35.63	10.38	8.12	18.13	27.73					
		11	32.39	7.06	6.73	20.18	33.61					
	28	12	33.74	7.02	15.86	34.86	8.52	2.91	0.59	0.20	0.20	0.99
		13	38.24	7.69	10.24	37.22	6.60					
		14	42.58	7.27	12.08	35.95	2.12	2.52	0.66	0.05	0.25	5.17
		15	46.70	7.58	13.94	30.65	1.13					
		16	49.15	9.57	11.64	27.86	1.78					
		91	17	36.95	5.80	5.15	40.90	11.21	6.11	0.97	0.28	0.16
	18		36.12	7.17	8.64	37.01	11.06					
	19		33.02	15.56	22.30	27.06	2.07	1.54	0.94	0.07	0.60	8.14
	20		33.49	19.21	16.06	30.05	2.19					

P*: número de análise

A figura 3a mostra a microestrutura da pasta M5 com idade de um dia. Essa matriz apresenta uma morfologia densa, característica de uma dissolução eficiente da CV. Contudo, em alguns desses microporos, ainda persistem partículas de CV (indicadas com uma seta) que não sofreram dissolução pela solução ativadora ($\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$). A pasta na idade de 28 dias também mostra uma estrutura densificada (figura 3c), havendo microporos, porém já não são mais percebidas partículas de CV, mostrando que o processo de dissolução foi mais eficiente nesse período. Em relação aos resultados por EDS mostrados na tabela 3, analisando as relações estudadas (Na/Al; Ca/Si; Na/Si; Na/Ca) entre as idades de um e 28 dias, não são percebidas mudanças expressivas nessas relações. Nesse período, o ganho na resistência à compressão das amostras M5 foi de 83% (figura 2).

Entre as idades de 28 e 91, não são observadas mudanças consideráveis na morfologia da matriz M5, sendo apenas percebidas, aparentemente, algumas partículas de CV encobertas pelo gel aluminossilicato, o que demonstra que não é possível a solubilização completa de todos os grãos de CV.

Na figura 3b, é apresentada a superfície de fratura característica da pasta M25 com idade de um dia. Observa-se que a matriz é massiva e monofásica, havendo também a presença de microfissuras. Essas microfissuras são frequentes nesse tipo de material, não indicando, necessariamente, reações expansivas. Na matriz massiva (pontos de análises 9, 10 e 11), os valores médios das relações Si/Al e Na/Ca são de 2.74 e 0.26, respectivamente.

Quando se compara a imagem da pasta M25, com idade de um dia (figura 3b), em relação à imagem da pasta M25, com idade de 28 dias (figura 3d), observa-se que há uma mudança na morfologia nesse período, pois, além de a matriz ser constituída por um gel denso (semelhante ao verificado na pasta com idade de um dia), existe uma morfologia esponjosa, que se forma em regiões dispersas na matriz. Aparentemente, a partir desses locais, há formação de microfissuras, prolongando-se em direção à região massiva da matriz. Conforme análise química apresentada na tabela 3, nessas regiões esponjosas, houve uma redução do teor de Ca^{2+} , quando comparado com a região massiva, tanto na idade de 28 dias (pontos 14, 15 e 16) quanto na idade de 91 dias (pontos 19 e 20). Porém, o teor de Na^+ , nessas regiões, é distinto nessas idades: aos 28 dias, é próximo ao valor encontrado na matriz massiva ($\approx 7\%$); aos 91 dias, a região esponjosa apresenta teor de

Na⁺ superior ($\approx 17\%$) ao restante da matriz ($\approx 6\%$). Quando se toma como referência o trabalho de Yip et al. (2003), nota-se que os autores encontraram duas morfologias bem distintas em suas matrizes à base de MK/EGAF álcali-ativados (semelhantes às morfologias encontradas no presente trabalho): uma região densa, constituída pelo gel aluminossilicato, e outra região com densidade menor (esponjosa), constituída pelo gel C-S-H. Nessa última, o teor de Ca²⁺ (11,6%) foi superior ao teor encontrado no gel aluminossilicato (1,12%) e o teor de N⁺ foi muito menor no gel C-S-H (4,48%) do que no gel aluminossilicato (8,55%). Ou seja, comportamento totalmente distinto do verificado no presente trabalho: nas regiões esponjosas, as concentrações de Ca²⁺ e de N⁺ foram menores e maiores, respectivamente, do que nas regiões massivas (gel aluminossilicato). Outro comportamento interessante observado na tabela 3 é a concentração do Al³⁺ nas regiões esponjosas analisadas na matriz M25. Entre as idades de 28 dias (12,55%) e 91 dias (19,18%), o aumento médio foi de 61,7%. Nesse mesmo período, nessa região, o aumento do N⁺ foi de 113% (valores médios aos 28 e 91 dias de 8,14% e 17,39%, respectivamente). Ou seja, entre as idades de 28 e 91 dias, a relação Na/Al passa de 0,66 para 0,94. Esses resultados sugerem que a desestabilização está ocorrendo no gel aluminossilicato (Na-Al-Si-H), pois, analisando os pontos 12 e 13 da matriz M25, com idade de 28 dias (figura 3d), e os pontos 17 e 18 aos 91 dias (figura 3f), há aumento da relação Si/Al. Nesse caso, haveria, na região massiva (gel aluminossilicato), menor quantidade de Al³⁺. Essa desestabilização da estrutura do gel aluminossilicato justificaria a queda na resistência 20,2% verificada entre esse período, conforme mostrado na figura 2. Além disso, a relação Na/Al, nessa região, apresenta aumento de 64,4% entre as idades de 28 dias (0,59) e 91 dias (0,97), o que indica uma mobilidade conjunta de Al³⁺ e N⁺ nesse período na região esponjosa.

Portanto, com o auxílio do MEV/EDS, aparentemente, não houve a formação do gel C-S-H na matriz M25.

Observa-se que a morfologia da matriz M25, em ambas as idades (28 e 91 dias), é bastante semelhante, o que indica que, nesse período, não ocorreram mudanças microestruturais consideráveis. Salienta-se que a mudança da matriz ocorreu entre as idades de um e 28 dias, pois na segunda é que foram observadas regiões esponjosas na matriz álcali-ativada.

Com base nos resultados de resistência à compressão das argamassas obtidas utilizando os ativadores combinados de NaOH/Ca(OH)₂ com relação molar M25, foi verificado que, entre as idades de um e sete dias, o comportamento da resistência foi ascendente, com valores médios de 27,9 MPa e 29,8 MPa, respectivamente. Porém, houve uma mudança no comportamento mecânico entre as idade de sete e de 28 dias, em que foi observado declínio da resistência à compressão – de 29,8 MPa para 19,3 MPa, respectivamente, corroborando com a mudança na morfologia da superfície de fratura verificada na pasta nesse período. Além disso, o processo deletério continuou ao longo do tempo, pois houve declínio da resistência entre as idades de 28 dias (19,3 MPa) e 91 dias (15,8 MPa). Salienta-se que não foi possível verificar mudanças morfológicas importantes na matriz ativada entre as idades de 28 e 91 dias. Contudo, foi identificado aumento do teor de Na⁺ nas regiões esponjosas nesse período, o que poderia sugerir uma mudança considerável em termos químicos nessa região da matriz.

Portanto, apenas o auxílio de MEV/EDS não foi suficiente para se chegar a uma conclusão concisa a respeito do mecanismo deletério que causou a queda da resistência à compressão, ao longo do tempo, para as matrizes M15 e M25. Contudo, foi identificada uma tendência de modificação da composição química em regiões onde foi observada mudança na morfologia, sugerindo uma mobilização mais acentuada de Al³⁺ e Na⁺. Nesse sentido, estudos posteriores poderão focar seus objetivos na elucidação de tal mecanismo.

CONCLUSÕES

O uso de ativadores combinados de NaOH e Ca(OH)₂ deve ser utilizado de forma cautelosa na tecnologia de álcali-ativação. Matrizes preparadas contendo concentrações moderadas a altas de Ca(OH)₂ - matrizes M15 e M25 – apresentaram queda na resistência ao longo do tempo. Quando

foram utilizadas concentrações baixas de Ca(OH)_2 – matriz M5 –, o comportamento da resistência foi ascendente, com o aumento da idade das amostras.

Com o auxílio do MEV, foi possível identificar-se uma mudança acentuada na morfologia das amostras M25 entre as idades de um dia e as idades de 28 e 91 dias, sugerindo que essa mudança na morfologia estaria interferindo no desempenho mecânico dessas amostras, em que foi verificada queda na resistência à compressão com o aumento da idade.

Nas amostras M25, a partir dos resultados de EDS, foi verificado aumento da concentração de Al^{3+} e Na^+ nas regiões esponjosas da matriz, sugerindo, dessa forma, que a desestabilização estaria ocorrendo nas cadeias aluminossilicatadas.

Estudos complementares utilizando ferramentas como DRX, IV e RMN-MAS serão necessários para elucidar o mecanismo deletério verificado neste trabalho.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM. Standard Specification for Coal Fly ash Raw or Calcined Original Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete. ASTM C618/98. In: **Annual Book of ASTM**, v. 04.02, Philadelphia, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: cimento Portland – determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR MN 43**: cimento Portland – determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2003.

BAKHAREV, T. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1233-1246, 2005.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and Characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, p. 309-317, 2000.

BUCHWALD, A.; KAPS, C.; HOHMANN, M. Alkali-activated binders and pozzolan cement binders – compete binders reaction or two sides of the same story? In: OF THE 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), 11, 2003, Durban. **Proceedings...** Durban, África do Sul, 11-16 Maio de 2003, p. 1238-1247.

DEJA, J. Properties of activated pastes containing metakaolin and other mineral additives. In: OF THE 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), 11, 2003, Durban. **Proceedings...** Durban, África do Sul, 11-16 Maio de 2003, p. 832-842.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; LACHOWSKI, E. E.; PALOMO, A.; MACPHEE, D. E. Microstructural characterization of alkali-activated PFA matrices for waste immobilisation. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, p. 1001-1006, 2004.

GRANIZO, M. L.; ALONSO, S.; BLANCO-VARELA, M. T.; PALOMO, A. (2002) Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction. **J Am Ceram Soc**, 85(1):225.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated Fly Ashes. A Cement for Future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323-1329, 1999.

- PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; KOVALCHUK, G.; ORDONEZ, L. M.; NARANJO, M. C. Opç-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration. **J. Mat. Sci**, v. 42, p. 2958–2966, 2007.
- PURDON, A. O. The action of alkalis on blast-furnace slag. **Journal Society Chemical Industries**, v. 59, p. 191-202, 1940.
- ROY, D. M. Alkali-activated cements opportunities and challeges. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 249-254, 1999.
- SHI, C. Accelaration of the reactivity of fly ash by chemical activation. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 1, p. 15-21, 1995.
- TORGAL, F. CASTRO-GOMES, J. P.; JALALI, S. Influence of degree of dehydroxylation of muscovite on the properties of alkali activated mine waste mud mortars, strength and microstructure. **Special Edition of the Journal of Materials Science on Advances in Geopolymer Science & Technology**. 2006.
- VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. The potential use of Geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part I. Theory and applications. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 7, p. 659-669, Julho 1997.
- VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based Geopolymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 10, p. 3932-3941, Outubro 1999.
- VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, SCHWARTZMAN, A. The potential use of Geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part II. Materials and leaching characteristics. **Minerals Engineering**, v. 12, n. 1, p. 75-91, Janeiro 1999.
- VARGAS, A.; HUTTON, G.; JALALI, Protection Coatings of Concrete and Wood for Fire and Acid Resistance. In: I SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE GEOPOLÍMEROS, Vila Real. **Proceedings...** Vila Real, Portugal, 19-20 Novembro de 2004.
- VARGAS, A. S. ; DAL MOLIN, D. C. C.; VILELA, Antonio C. F. Cinzas volantes álcali-ativadas com solução combinada de NaOH e Ca(OH)₂. **Revista Matéria**, v. 12, p. 462-469, 2007.
- YIP, C. K.; VAN DEVENTER, J. S. J. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 3851-3860, 2003.
- YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n., p. 1688-1697, 2005.
- YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; PROVIS, J.L., VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. **Cement and Concrete Research**, 38 (2008), p. 554-564.

