



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

VICTOR MARCELO ESTOLANO DE LIMA

**MISTURAS BINÁRIAS DE CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR COM
ESCÓRIA ÁLCALI-ATIVADA**

Recife
2022

VICTOR MARCELO ESTOLANO DE LIMA

**MISTURAS BINÁRIAS DE CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR COM
ESCÓRIA ÁLCALI-ATIVADA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Área de concentração: Estruturas com ênfase em Construção Civil.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Acácio de Melo Neto.

Recife

2022

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

L732m Lima, Victor Marcelo Estolano de.
Misturas binárias de cinza do bagaço da cana-de-açúcar com escória
álcali-ativada / Victor Marcelo Estolano de Lima. – 2022.
195 f.: il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Acácio de Melo Neto.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Recife, 2022.
Inclui referências e anexos.

1. Engenharia civil. 2. Escória de alto forno. 3. Ativação alcalina. 4.
Cinza do bagaço da cana. I. Melo Neto, Antônio Acácio de (Orientador).
II. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-09

VICTOR MARCELO ESTOLANO DE LIMA

**MISTURAS BINÁRIAS DE CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR
COM ESCÓRIA ÁLCALI-ATIVADA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil. Área de concentração: Estruturas com ênfase em Construção Civil.

Aprovada em: 15/12/2022.

BANCA EXAMINADORA

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Tiago Ancelmo de Carvalho Pires de Oliveira (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Flávio de Andrade Silva (Examinador Externo)
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Sandro Marden Torres (Examinador Externo)
Universidade Federal da Paraíba

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Romildo Morant de Holanda (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Participação por videoconferência
Profª. Dra. Yêda Vieira Póvoas (Examinadora Externa)
Universidade de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida, e por todas as conquistas que me foram proporcionadas. Sem ele, nada seria possível.

À minha esposa, Amanda, pela paciência e compreensão, por ter me dado força e incentivo nos momentos mais difíceis, e pelo amor incondicional sempre.

Aos meus pais, Marcelo e Maria Cristina, e à minha irmã, Vanessa, pelo amor, incentivo e todo auxílio concedido para concluir o doutorado.

Ao meu orientador, o prof. Antônio Acácio, pela orientação em todas as etapas da pesquisa, e pela confiança depositada nas atividades de rotina do Laboratório de Tecnologia dos Aglomerantes.

Aos professores Paulo Régis, Fernanda Wanderley, Arnaldo Carneiro e Yeda Medeiros que auxiliaram na resolução de problemas para viabilizar os ensaios da pesquisa.

Aos meus colegas que passaram pelo Laboratório de Tecnologia dos Aglomerantes, Nilvan Teixeira, Sara Torres, Priscilla Basto, Camilla Lima, Tacila Bertulino, Nathalia Gonzaga, Maria Luiza, Maria Eduarda, Sofia Ximenes, Igor Fernandes, Hérculys Guimarães, e os demais colegas.

Aos colegas de pós-graduação, especialmente Fábiana Kamilly, Eudes Rocha, André Patriota, Pablo Gois, Filipe Brito, Romildo Berenguer, e Camila Borba pelo companheirismo durante toda a minha caminhada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (código 88882.380324/2019-01) e à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) (código BFD-0016-3.01/21) pelo auxílio financeiro fornecido. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Às companhias Usina Petribu e Mizu Cimentos, pelos materiais cedidos gratuitamente para a realização desta tese. Também agradeço à Pernambuco Química, especialmente ao engenheiro químico João Jungmann e sua equipe, que sempre foram solícitos em atender aos pesquisadores da UFPE.

Por fim, agradeço a todas aos demais colegas que contribuíram de alguma maneira com este trabalho.

RESUMO

O resíduo da queima do bagaço da cana-de-açúcar possui pouco potencial para ser utilizado como fertilizante, e por este motivo seu fim geralmente é o acúmulo em pilhas dentro do terreno da lavoura de cana ou o despejo ilegal em outro terreno. Neste contexto, esta tese propõe utilizar a cinza sem processamento (*in natura*) e a cinza beneficiada somente por calcinação para o encapsulamento seguro em misturas estruturais à base de escória de alto forno álcali-ativada. Para atingir o objetivo principal, será analisada a influência da cinza nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais das misturas com escória ativada. Foram utilizadas duas variações no tipo de cinza: bruta e calcinada (ambas sem moagem); dois tipos de ativador alcalino: silicato de sódio e metassilicato; três variações na relação água/ligante: 0,45, 0,55 e 0,65; e quatro variações no teor de ativador alcalino: 3,0, 4,5, 6,0 e 7,5%. Os ensaios empregados para avaliação das propriedades físicas foram: flow table (mesa de consistência), absorção de água, resistência à compressão, resistência à tração na flexão e ultrassom para avaliação das propriedades físicas e mecânicas em argamassas; além dos ensaios de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e espectrometria de infravermelho para avaliar a microestrutura nas pastas. Os resultados mostraram que as dosagens ótimas de 4,5 e 6,0 de Na₂O (%) propiciaram o melhor equilíbrio entre performance mecânica, custos e emissões de CO₂, portanto, estas dosagens foram escolhidas nas misturas com cinza. De maneira geral, os resultados das misturas com escória e cinza apresentaram um decréscimo na resistência à compressão proporcional ao teor de substituição aos 28 dias. A análise por microscopia eletrônica de varredura revelou a maneira como as partículas orgânicas se conformaram na matriz álcali-ativada. Ainda assim, concluiu-se que além dos benefícios econômicos e ambientais, o uso da cinza bruta ou somente calcinada em matrizes álcali-ativadas possui potencial para aplicação prática para fins específicos, como argamassas de reparo, mas novos estudos direcionados precisam ser desenvolvidos.

Palavras-chave: escória de alto forno; ativação alcalina; cinza do bagaço da cana.

ABSTRACT

Sugarcane bagasse ash (SBA) has little potential to be used as fertilizer, and for this reason its end is usually accumulated in piles within the sugarcane plantation land or illegal dumping in another land. This waste has significant pozzolanic potential provided it is treated with controlled grinding and calcination. These processes, however, increase the final cost of the product and can make it unfeasible. In this context, this thesis proposes to use SBA without processing (in natura) and benefited only by calcination for safe encapsulation in structural mixtures based on alkali-activated blast furnace slag. To achieve the main objective, the influence of ash on the physical, mechanical and microstructural properties of mixtures with activated slag will be analyzed. Two variations in the type of ash were used: raw and calcined (both without grinding); two types of alkaline activator: sodium silicate and metasilicate; three variations in the water/binder ratio: 0.45, 0.55 and 0.65; and four variations in the alkaline activator content: 3.0, 4.5, 6.0 and 7.5%. The tests used to evaluate the physical properties were: flow table (consistency table), water absorption, compressive strength, flexural strength and ultrasound pulse velocity to evaluate the physical and mechanical properties of mortars; in addition to X-ray diffraction, scanning electron microscope, thermogravimetry and infrared spectrometry tests to evaluate the microstructure in the pastes. The results showed that the optimal dosages of 4.5 and 6.0 of Na₂O (%) provided the best balance between mechanical performance, costs and CO₂ emissions, therefore, these dosages were chosen in mixtures with ash. In general, the results of mixtures with slag and SBA showed a decrease in compressive strength proportional to the replacement content at 28 days. Scanning electron microscopy analysis revealed the way in which the organic particles from SBA formed in the alkali-activated matrix. Even so, it was concluded that in addition to the economic and environmental benefits, the use of raw or only calcined SBA in alkali-activated matrices has potential for practical application for specific purposes, such as repair mortars, but new targeted studies need to be developed.

Keywords: blast furnace slag; alkaline activation; sugarcane bagasse ash.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Representação gráfica da estrutura da tese	18
Figura 2 –	Diagrama ternário com a composição química da EAF e outras adições minerais	20
Figura 3 –	Difratograma de pastas álcali-ativadas com silicato de sódio contendo EAF/CBC nas proporções: a) 100/0; b) 85/15; c) 75/25; d) 60/40. As fases mineralógicas encontradas foram quartzo (Q), calcita (C), hidrotalcita (H) e termonatrita (T)	28
Figura 4 –	Micrografias de pastas de escória ativada por soda cáustica (esquerda) e silicato de sódio (direita), utilizando MEV com elétrons retroespalhados	30
Figura 5 –	Micrografias de pastas álcali-ativadas com as proporções EAF/CBC: (a) 100/0; b) 85/15; c) 75/25; d) 60/40. O ensaio de MEV foi conduzido utilizando-se elétrons secundários.....	31
Figura 6 –	Influência do Al_2O_3 nas relações Al/Si e Mg/Al e no percentual dos produtos hidratados.....	32
Figura 7 –	Figura esquemática do C-S-H como uma estrutura do tipo dreierketten.....	34
Figura 8 –	Resultados de resistência à compressão de misturas de EAF e CBC ativadas com soda cáustica (NaOH), silicato de sódio (SS) e hidróxido de potássio (KOH). Os percentuais na legenda indicam o teor de CBC empregado.....	38
Figura 9 –	Resumo do programa experimental.....	40
Figura 10 –	Difratograma da escória de alto forno.....	45
Figura 11 –	Resultado do ensaio de termogravimetria (TG/DTG) da escória de alto forno anidra.....	46
Figura 12 –	Distribuição granulométrica acumulada (A) e discreta (B) das cinzas e da EAF.....	48
Figura 13 –	Difratogramas das cinzas B-CBC e C-CBC.....	49

Figura 14 –	Resultados de TG/DTG para a B-CBC. Do lado direito está exposta uma ampliação do gráfico entre as temperaturas de 400 e 900°C.....	50
Figura 15 –	Resultados de TG/DTG para a C-CBC.....	50
Figura 16 –	Difratograma do metassilicato de sódio, mostrando a presença de fases identificadas como silicato de sódio hidrogenado hidratado (S), silicato de sódio (❖), e silicato de sódio hidratado (◆).....	52
Figura 17 –	Curva granulométrica do agregado miúdo utilizado.....	53
Figura 18 –	Difratograma da areia mostrando a presença de quartzo (Q), ortoclásio (O), e muscovita (M).....	53
Figura 19 –	Etapas de preparação das pastas: (A) Preparação das pastas no béquer; (B) Acondicionamento nos recipientes plásticos; (C) Dessecador; (D) Trituração das amostras para liofilização; (E) Liofilizador.....	64
Figura 20 –	Etapas de pulverização com moinho analítico (A) e peneiramento na peneira nº 200 (B).....	65
Figura 21 –	(A) Amostra acondicionada no porta-amostra; (B) Interior do difratômetro.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Compostos encontrados em misturas álcali-ativadas com escória de alto forno (EAF) por meio da DRX.....	28
Tabela 2 –	Resultados de ensaios de termogravimetria	33
Tabela 3 –	Principais bandas encontradas no ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	35
Tabela 4 –	Fatores que influenciam na resistência à compressão de misturas com escória ativada.....	37
Tabela 5 –	Ensaio de caracterização realizados nas amostras de EAF e CBC.....	43
Tabela 6 –	Caracterização química da escória de alto-forno.....	44
Tabela 7 –	Caracterização física da escória de alto-forno.....	44
Tabela 8 –	Caracterização química dos tipos de CBC.....	47
Tabela 9 –	Propriedades físicas das cinzas.....	47
Tabela 10 –	Propriedades do silicato de sódio.....	51
Tabela 11 –	Propriedades do silicato de sódio.....	51
Tabela 12 –	Resumo do programa experimental.....	57
Tabela 13 –	Arranjo experimental para os ensaios de DRX.....	59
Tabela 14 –	Arranjo experimental para os ensaios de termogravimetria.....	60
Tabela 15 –	Arranjo experimental para os ensaios de MEV.....	60
Tabela 16 –	Arranjo experimental para os ensaios de FTIR.....	61
Tabela 17 –	Arranjo fatorial dos ensaios de argamassa.....	62
Tabela 18 –	Quantidade de corpos de prova utilizados nos ensaios de argamassa.....	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA	13
1.1.1	Geração de dióxido de carbono (CO₂).....	13
1.1.2	Geração e utilização da escória de alto forno (EAF) e da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC)	15
1.2	OBJETIVOS	16
1.3	ESTRUTURA DA TESE	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1	PROPRIEDADES DA ESCÓRIA DE ALTO FORNO E DA CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR	19
2.1.1	Escória de alto forno	19
2.1.2	Cinza do bagaço da cana-de-açúcar	21
2.2	ATIVAÇÃO ALCALINA	23
2.3	ANÁLISE QUÍMICA E MICROESTRUTURAL DE MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS.....	26
2.3.1	Difração de raios-X	26
2.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva	29
2.3.3	Termogravimetria	32
2.3.4	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier....	34
2.4	PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS	35
2.4.1	Resistência à compressão	35
2.4.2	Módulo de elasticidade e resistência à tração na compressão diametral e na flexão	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	40
3.2	ENSAIOS PRELIMINARES.....	41
3.3	PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	42
3.3.1	Métodos de caracterização das amostras	43
3.3.2	Escória de alto forno	43
3.3.3	Cinza do bagaço da cana-de-açúcar.....	46

3.3.4	Ativadores alcalinos	50
3.3.4.1	Silicato de sódio.....	50
3.3.4.2	Metassilicato de sódio	51
3.3.5	Agregado miúdo	52
3.4	VARIÁVEIS	54
3.4.1	Teores da cinza do bagaço da cana-de-açúcar	54
3.4.2	Tipo e concentração de ativadores	54
3.4.3	Relação água/ligante	55
3.4.4	Dosagem de argamassas	56
3.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	57
3.5.1	Planejamento experimental dos ensaios em pasta	57
3.5.1.1	Difração de raios-X	58
3.5.1.2	Termogravimetria	58
3.5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura	58
3.5.1.4	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	60
3.5.2	Planejamento experimental dos ensaios em argamassa	61
3.6	PROCEDIMENTOS DE ENSAIOS	62
3.6.1	Preparação das pastas	63
3.6.2	Difração de raios-X	65
3.6.3	Termogravimetria.....	66
3.6.4	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier ...	66
3.6.5	Microscopia eletrônica de varredura	66
3.6.6	Preparação das argamassas	67
3.6.7	Ensaio de consistência	67
3.6.8	Resistência à compressão	68
3.6.9	Módulo de elasticidade dinâmico	68
3.6.10	Resistência à tração na flexão	69
3.6.11	Absorção de água	69
4	ARTIGO 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E ENSAIOS PRELIMINARES	70
5	ARTIGO 2: CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS SEM CBC E DEFINIÇÃO DAS DOSAGENS ÓTIMAS DE ÓXIDO DE SÓDIO	88

6	ARTIGO 3: RESULTADOS DE ULTRASSOM EM MISTURAS COM ESCÓRA SEM CBC.....	117
7	ARTIGO 4: CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS COM ESCÓRIA E CBC	135
8	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	165
8.1	OTIMIZAÇÃO DOS TEORES DE Na ₂ O DOS ATIVADORES.....	165
8.2	EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DA CBC.....	166
8.3	CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	168
	REFERÊNCIAS.....	170
	ANEXO A – COMPROVAÇÃO DE PUBLICAÇÃO DE ARTIGO NA REVISTA CERÂMICA	194
	ANEXO B – COMPROVAÇÃO DE PUBLICAÇÃO DE ARTIGO NA REVISTA CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS	195

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão discutidos os tópicos iniciais da tese, como a contextualização e justificativa para realização deste trabalho, os seus objetivos e a estrutura da tese.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA

Esta tese foi elaborada com o objetivo de avaliar a influência da incorporação da cinza do bagaço da cana-de-açúcar em produtos à base de escória de alto forno álcali-ativada. Este tema segue a linha de pesquisa dos últimos trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologia dos Aglomerantes (LabTag), dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da UFPE, que enfatizam o reaproveitamento de resíduos e a utilização de subprodutos na construção civil. A presente tese também é resultado da continuidade de estudos que visam viabilizar a escória de alto forno álcali-ativada (EAF) e a cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) como materiais para construção civil (ARAÚJO JÚNIOR, 2019; SOUZA, 2020; TORRES, 2019).

Em cada uma das etapas foi redigido um artigo científico com os respectivos resultados, portanto, os resultados desta tese se encontram na forma de artigos. A seguir será exposta uma contextualização sobre o panorama atual da geração de CO₂, um dos principais gases do efeito estufa, e da geração e utilização da EAF e da CBC, junto com a justificativa para execução do trabalho baseando-se nesses tópicos.

1.1.1 Geração de dióxido de carbono (CO₂)

O cimento Portland é o principal material de construção do mundo. Sua fabricação envolve a calcinação do calcário, cuja reação química ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) resulta na liberação de CO₂ para a atmosfera. Devido a sua grande produção mundial, a indústria cimenteira é responsável, anualmente, por 7% do CO₂ gerado em todo o mundo (ANDREW, 2018; OH *et al.*, 2014). Neste cenário, com o aumento da preocupação da comunidade científica mundial em relação aos efeitos do CO₂ na poluição do ar e nas consequências do efeito estufa, alternativas para a diminuição

da emissão deste gás vêm sendo estudadas no contexto dos materiais de construção.

Uma das soluções estudadas é o desenvolvimento de ligantes alternativos ao cimento Portland que possam substituí-lo parcialmente, no caso das adições minerais (inertes ou pozolânicas), ou totalmente, como ocorre com os materiais álcali-ativados. Estudos mostram que o processo de produção dos materiais álcali-ativados emite significativamente menos gases poluentes em comparação com o cimento Portland (CINCOTTO, 2019; HEATH; PAINE; MCMANUS, 2014; MCLELLAN *et al.*, 2011b; PACHECO-TORGAL *et al.*, 2013; PACHECO-TORGAL; JALALI, 2010).

McLellan *et al.* (2011) compararam custos e emissões de CO₂ dentro do contexto da Austrália. Os autores concluíram que a emissão de CO₂ causada pelos processos para obtenção dos ligantes álcali-ativados pode ser entre 44 e 64% menor em comparação com ligantes à base de cimento Portland. No entanto, dependendo da logística para obtenção da matéria-prima, a diminuição na emissão de CO₂ pode chegar a 97%, assim como pode também aumentar em até 14%. Heath; Paine; McManus (2014) estudaram a viabilidade do uso de ligantes álcali-ativados à base de argila calcinada e concluíram que a redução na emissão de CO₂ pode chegar a 30% em comparação com o cimento Portland.

Apesar destes índices favoráveis em relação à diminuição das emissões de CO₂, é importante afirmar que o elevado custo de produção dos ligantes álcali-ativados ainda é uma barreira a ser ultrapassada. No mesmo estudo citado anteriormente, McLellan *et al.* (2011) concluíram que o custo com a produção de ligantes à base de materiais álcali-ativados pode ser o dobro em relação ao cimento Portland. Rafeet *et al.* (2017) concluíram que a produção de concreto com materiais álcali-ativados (EAF e cinza volante) é viável economicamente quando se trata de concreto de alta resistência, com a resistência característica superando 70 MPa.

Neste contexto, é importante a realização de pesquisas que visam diminuir os custos dos ligantes álcali-ativados para viabilizá-los financeiramente. Uma ideia trazida por esta tese é a otimização dos teores de Na₂O dos ativadores alcalinos, uma vez que o processo para obtenção do Na₂O é o principal componente na fatia de custos dos ativadores. Além disso, a calcinação da barrilha (Na₂CO₃) e outros processos utilizados na obtenção do Na₂O são os principais responsáveis na geração de CO₂ e outros gases do efeito estufa, como o metano (CH₄), por isso esta

tese visa otimizar estes teores de Na_2O com o objetivo de diminuir o máximo possível os custos e emissões de CO_2 .

1.1.2 Geração e utilização da escória de alto forno (EAF) e da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC)

Em relação à produção da EAF, estima-se que a cada 1 tonelada de ferro-gusa produzido, são gerados 330 kg de escória (CESAR, 2008). A produção anual de ferro-gusa no mundo vem aumentando e em 2019 chegou a 1,28 bilhão de toneladas (STATISTA, 2022), o que representa uma produção de escória na faixa de 422 milhões de toneladas. No Brasil, a produção de ferro-gusa gira em torno de 25 a 35 milhões de toneladas, o que resulta numa geração de 6 a 10 milhões de toneladas de escória por ano (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018). Uma parte da escória gerada pelas siderúrgicas é absorvida pela indústria do cimento, que é utilizada na fabricação dos cimentos CP-II E e CP-III. Segundo a norma ABNT NBR 16697:2018, para a produção do cimento CP-III pode ser utilizada até 75% de EAF. Mesmo assim, ainda existe bastante espaço para o desenvolvimento da tecnologia de ativação alcalina como alternativa ao uso da escória no cimento Portland.

Outro ponto importante desta tese em desenvolvimento é em relação ao uso da CBC. Este resíduo produzido pela indústria da cana-de-açúcar possui um potencial limitado para ser reaproveitado dentro do ciclo produtivo da cana (BEGA, 2014), e por isso necessita-se de estudos para avaliar seu potencial em outras áreas. Dentro da construção civil, a CBC tem apresentado resultados satisfatórios quando utilizada como adição mineral em produtos à base de cimento Portland (ARIF; CLARK; LAKE, 2017; CORDEIRO; BARROSO; TOLEDO FILHO, 2017; CORDEIRO; FILHO; ALMEIDA, 2011; MORALES *et al.*, 2009). Entretanto, existe um número pequeno de pesquisas realizadas (CASTALDELLI *et al.*, 2013, 2016; PEREIRA *et al.*, 2015) da CBC incorporada em produtos de ativação alcalina. Além disso, nestes trabalhos, a cinza dificilmente foi utilizada na sua forma *in natura*, sendo sempre beneficiada por moagem ou calcinação, que são processos que elevam o custo agregado do material e podem inviabilizá-lo do ponto de vista financeiro. Este trabalho tem como objetivo, por outro lado, a utilização de dois tipos de cinza: *in natura* e processada apenas por calcinação. Desta forma, espera-se contribuir com uma solução para diminuir os processos de beneficiamento e assim

aumentar à viabilidade econômica de utilização do resíduo na prática. Em uma pesquisa realizada por Cordeiro *et al.* (2009), a energia gasta para moer a cinza do bagaço até atingir uma finura adequada como pozolana poderia variar entre 37 e 300 kWh/tonelada, dependendo do tipo moinho, quantidade de corpo moedor, entre outras variáveis. Assim, esta é a economia de energia que se tem em não moer a cinza, que é significativa tratando-se de utilização em larga escala. Além disso, o uso da CBC pode trazer benefícios para amenizar desvantagens comuns em uma matriz de escória álcali-ativada, como a sua rápida perda de consistência, elevada exsudação e retração. Portanto, a solução proposta pode associar aos benefícios econômicos e ambientais citados anteriormente, uma melhoria técnica as matrizes de escória álcali-ativadas associada a incorporação de um resíduo.

Portanto, este trabalho visa propor o desenvolvimento de misturas ecologicamente sustentáveis à base de EAF e CBC não moída, e que possuam propriedades viáveis para uso em fins estruturais. A pesquisa foi desenvolvida em argamassa como forma de diminuir a quantidade de materiais utilizados em relação ao concreto na avaliação das propriedades macroestruturais e mecânicas. Uma extensa investigação microestrutural também foi conduzida utilizando-se pastas com as mesmas proporções de EAF, CBC e água das argamassas.

1.2 OBJETIVOS

Esta tese tem como principal objetivo viabilizar o uso sustentável da cinza do bagaço da cana-de-açúcar em misturas produzidas à base de escória de alto forno álcali ativada. Os resultados obtidos neste trabalho poderão ser utilizados na produção de concretos e argamassas para diversas aplicações utilizando como material base a EAF e a CBC.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Obter as dosagens ótimas de Na_2O em relação ao desempenho mecânico e à eficiência em relação à redução de custos e emissões de CO_2 .
- Avaliar o efeito da composição da CBC nas propriedades das misturas álcali-ativadas.
- Caracterizar a influência do teor de CBC no desempenho mecânico e na microestrutura de pastas e argamassas álcali-ativadas.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese foi dividida em 8 capítulos: no Capítulo 1 está escrita a introdução do trabalho, com a contextualização, objetivos e estrutura da tese. A seguir, no Capítulo 2 está a revisão do estado da arte sobre ativação alcalina com uso da escória de alto forno com principal precursor, e sobre a influência do uso de adições como cinza do bagaço, cinza da casca de arroz e cinza volante. No Capítulo 3 está descrito o programa experimental da tese, com a caracterização dos materiais utilizados, a definição das variáveis, os arranjos experimentais e os procedimentos de cada ensaio.

Nesta tese, os resultados são apresentados na forma de artigos científicos. Portanto, no Capítulo 4, está exposto o primeiro artigo realizado com os resultados obtidos antes da qualificação, publicado na revista *Cerâmica*. Neste estudo preliminar, foi verificada a influência do uso da CBC moída junto com aditivos do tipo superplastificante e incorporador de ar, onde foram analisadas as propriedades no estado fresco, por meio de ensaios de mini slump, e no estado endurecido, onde foram avaliadas a composição mineralógica das pastas e a resistência à compressão das argamassas. Este artigo foi publicado na revista *Cerâmica*, no ano de 2020.

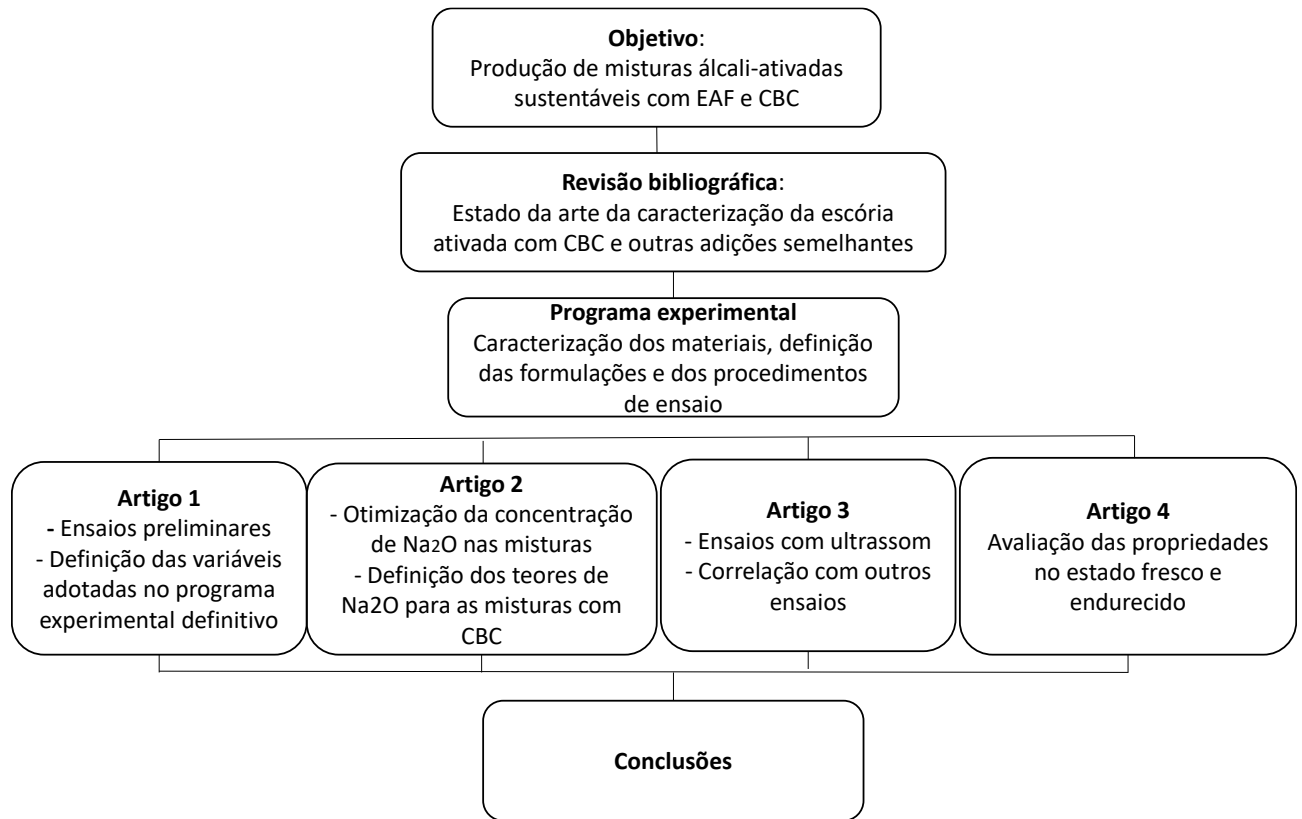
No Capítulo 5, encontra-se o segundo artigo escrito, publicado na revista científica *Construction and Building Materials*, cujo objetivo foi apresentar os teores ótimos da dosagem do teor de Na_2O (%) dos ativadores alcalinos, em relação à diminuição de emissões de CO_2 e custos. Este artigo contém a primeira parte dos resultados definitivos da tese, e serviu de base para as formulações das pastas e argamassas utilizadas nas misturas com escória de alto forno e cinza do bagaço da cana-de-açúcar.

No Capítulo 6 está exposto o terceiro artigo escrito, que apresenta uma discussão resultados do ensaio de ultrassom nas misturas à base de escória pura, e analisa a possibilidade do emprego do ultrassom para previsão dos dados de resistência à compressão.

No Capítulo 7, encontra-se o quarto artigo escrito. Nele, são expostos e discutidos os resultados da caracterização física, mecânica, química e microestrutural das misturas de escória com a cinza do bagaço da cana-de-açúcar.

No Capítulo 8 estão as conclusões e perspectivas descritas a partir dos resultados obtidos. Por fim, na última seção da tese encontram-se as referências.

Figura 1 – Representação gráfica da estrutura da tese



Fonte: O Autor (2022)

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A revisão foi elaborada utilizando referências clássicas do estudo de materiais cimentícios até o estado da arte dos materiais álcali-ativados. Este capítulo foi dividido em cinco seções: propriedades da escória de alto forno e da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (2.1); ativação alcalina (2.2); técnicas utilizadas na caracterização de materiais álcali-ativados (2.3); e por fim, estudos com cinza do bagaço da cana-de-açúcar em matrizes álcali-ativadas (2.4).

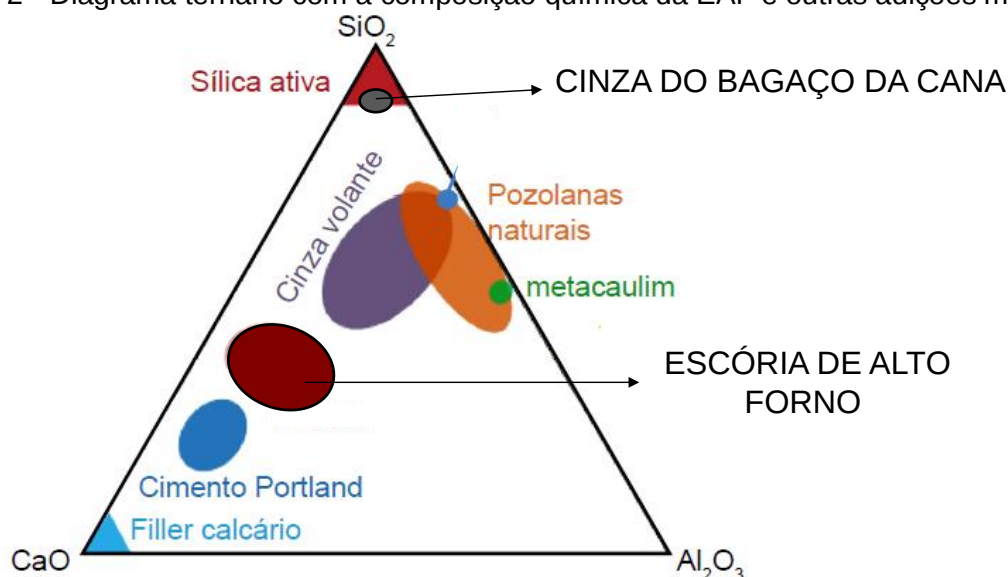
2.1 PROPRIIDADES DA ESCÓRIA DE ALTO FORNO E DA CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

A seguir será apresentada a literatura com dados de caracterização da escória de alto forno e da cinza do bagaço da cana-de-açúcar.

2.1.1 Escória de alto forno

A escória de alto forno (EAF) é um subproduto da indústria siderúrgica, gerado a partir da produção do ferro-gusa. O ferro-gusa possui uma densidade superior a $7,0 \text{ g/cm}^3$, enquanto a escória possui uma densidade mais baixa, em torno de $2,9 \text{ g/cm}^3$. Por este motivo, no alto forno, a escória flutua sobre o ferro-gusa, podendo ser drenada separadamente (AITCHIN, 2000). A escória possui majoritariamente, em sua composição química, sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO). Em relação ao teor de sílica, é importante ressaltar que a maior parte deste óxido se encontra na fase amorfa, diferentemente da sílica cristalina (quartzo) que se é encontrada na cinza do bagaço da cana-de-açúcar e será discutida a seguir. A Figura 2 mostra um diagrama ternário comparando a composição química da EAF com outras adições minerais.

Figura 2 - Diagrama ternário com a composição química da EAF e outras adições minerais



Fonte: Adaptado de Lothenbach; Scrivener; Hooton (2011)

Visando o emprego da EAF como adição nos cimentos CP II – E e CP III, pequenas variações na composição química não influenciam em suas propriedades hidráulicas. Na ativação alcalina, entretanto, pequenas mudanças na composição química da escória podem alterar fortemente sua reatividade. Um parâmetro importante para caracterizar a alcalinidade da escória é o índice de basicidade, que pode ser calculado a partir de várias equações diferentes. Pacheco-Torgal *et al.* (2013) sugerem a relação $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$, onde a escória é classificada como básica quando o valor da equação é superior a 1, e como ácida quando o valor é inferior a 1. As escórias básicas possuem maior reatividade que as ácidas, portanto são as recomendadas para ativação alcalina.

Cerca de 85 a 95 % da estrutura da escória é vítrea, apresentando-se como um silicato de cálcio despolimerizado (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2013). O teor de vidro presente na escória depende do processo de resfriamento, o qual pode ser lento e contribuir para a cristalização da escória, resultando na formação de silicatos cristalinos, ou pode ser rápido, contribuindo para a formação de uma escória amorfa. No resfriamento lento, a única fase com propriedades ligantes é o $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (SHI, KRIVENKO e ROY, 2006). Os compostos que podem aparecer na forma cristalina são merwinita, gelenita, akermanita e melilita (GIERGICZNY, 2019; MELO NETO, 2002; WALKLEY *et al.*, 2017).

Em relação à finura, da mesma forma que nos ligantes em geral, quanto maior for a superfície específica da escória, maior será a velocidade de dissolução, contribuindo para a aceleração da pega e para o aumento da resistência mecânica do material. A escória líquida, após ser extinta, adquire uma granulometria semelhante à de um pedregulho, precisando então ser moída para se viabilizar como ligante. Após o processamento, a finura Blaine da EAF tanto para fins de adição ao cimento quanto para ativação alcalina costuma variar entre 400 e 600 m²/kg (OGIRIGBO; BLACK, 2016; PACHECO-TORGAL *et al.*, 2013).

Apesar da EAF possuir hidraulicidade latente e um alto valor de energia interna armazenada, a reação de hidratação deste tipo de escória é muito lenta, devido ao fato de não possuir alcalinidade suficiente para a ocorrência da dissolução dos íons. Isso ocorre porque uma película superficial pobre em Ca²⁺ é formada na superfície de seus grãos, impedindo o avanço da reação de hidratação (VOINOVITCH *et al.*, 1980). Neste cenário, para a ocorrência da hidratação, é necessário que haja um ataque hidroxílico por algum ativador alcalino, elevando o pH da solução. A ativação então se dá através da reação química da escória com compostos alcalinos, como por exemplo, com o hidróxido de cálcio resultante da reação de hidratação da alita e da belita do cimento Portland, ou com produtos industriais alcalinos como o silicato de sódio e o hidróxido de sódio.

2.1.2 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar

A cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) é um resíduo da indústria sucroalcooleira oriunda da queima do bagaço da cana, utilizada como biomassa para geração de energia para a usina. Neste processo, o bagaço da cana é queimado sem o controle da temperatura, que pode variar entre 300 e 900 °C (CORDEIRO; FILHO; ALMEIDA, 2011; CORDEIRO; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016). Após a queima, as cinzas são conduzidas por meio de dutos para lagoas de decantação, para depois serem depositadas em aterros ou utilizadas como fertilizantes na própria lavoura. Seu uso como fertilizante, entretanto, é limitado (BEGA, 2014), e sua destinação acaba sendo a disposição em algum terreno da usina por tempo indeterminado ou em aterro sanitário (ARIF; CLARK; LAKE, 2017).

A queima do bagaço da cana na caldeira pode chegar a altas temperaturas, e, em alguns casos, não ocorre por um período suficiente para que a matéria orgânica seja eliminada. Neste cenário, a CBC sai da caldeira com um elevado teor de

matéria orgânica, que pode variar entre 17 e 32 % (BAHURUDEEN; SANTHANAM, 2015; CHUSILP; JATURAPITAKKUL; KIATTIKOMOL, 2009; CLARK *et al.*, 2017; FERNANDES *et al.*, 2015; FRÍAS; VILLAR; SAVASTANO, 2011). Este elevado teor de matéria orgânica traz consequências negativas ao potencial da CBC como adição ao cimento Portland, devido a presença de partículas porosas que aumentam a demanda por água e levam à diminuição do percentual de compostos que podem contribuir com a reatividade do material, como o SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Além disso, a CBC sai da caldeira com uma granulometria relativamente grosseira, cujo diâmetro médio (d_{50}) pode ficar em torno de 70 a 100 μm (CORDEIRO; FILHO; ALMEIDA, 2011; TORRES, 2019).

Portanto, visando sua aplicação como adição ao cimento, é importante a execução de processos de beneficiamento como uma calcinação controlada com o intuito de eliminar a matéria orgânica, e a moagem, visando reduzir o tamanho de suas partículas (CÂMARA; PINTO; ROCHA, 2016). A calcinação é exigida quando a CBC apresenta um elevado teor de matéria orgânica. Na literatura observa-se que a temperatura ideal para a calcinação da cinza fica em torno de 600 – 700 °C (CORDEIRO; FILHO; FAIRBAIRN, 2010; SILVA, 2016).

Quando comparada com outras cinzas pozolânicas, a CBC apresenta algumas diferenças. A cinza volante, por exemplo, material comumente empregado para ativação alcalina, apresenta um teor de alumina (Al_2O_3) que pode chegar a 40% (AITCHIN, 2000), enquanto que a CBC, calcinada ou não, apresenta teores de no máximo 10% (CASTALDELLI *et al.*, 2013, 2016; CORDEIRO; BARROSO; TOLEDO FILHO, 2017; CORDEIRO; FILHO; ALMEIDA, 2011; PEREIRA *et al.*, 2015). Em relação à cinza da casca de arroz, mesmo apresentando teores de sílica semelhantes, existe uma diferença crucial na cristalinidade dos materiais: enquanto na cinza da casca de arroz a sílica se apresenta quase que totalmente na forma amorfa, a CBC possui um elevado teor de quartzo devido à sua contaminação com o solo no momento da lavoura (PEREIRA *et al.*, 2015). Essas diferenças devem ser levadas em consideração na dosagem do ativador alcalino. A Figura 2 mostra a composição química da CBC em um diagrama ternário, comparando com outras adições minerais.

Também é importante mencionar que, assim como as cinzas geradas em termelétricas, existe uma diferença entre as cinzas volantes do bagaço da cana, que possuem menor densidade, e as cinzas mais pesadas que se depositam no fundo

da caldeira, conhecidas na literatura estrangeira como *bottom ash*. Essa diferenciação foi estudada por Fernandes Filho (2012), num trabalho onde se utilizou a CBC para produzir geopolímeros a base de metacaulim álcali-ativado. Nesta tese, o autor encontrou que as cinzas mais pesadas (*bottom ash*) possuem maior teor de quartzo e menor reatividade comparadas com as cinzas volantes. O autor também realizou ativação térmica da cinza, uma vez que a solubilidade da sílica, mesmo na forma cristalina (quartzo, cristobalita), aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura até aproximadamente 300°C, conforme a publicação de Fournier; Rowe (1977).

Pesquisas com CBC moída mostram que este material reciclado apresenta um interessante potencial para ser utilizado como pozolana (BERENGUER *et al.*, 2020; CORDEIRO; KURTIS, 2017; CORDEIRO; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016; MANSANEIRA *et al.*, 2017; TORRES DE SANDE *et al.*, 2022; TORRES *et al.*, 2020). Nestes estudos, os pesquisadores provaram que a sílica amorfa da CBC é capaz de se dissolver em meio alcalino, reagindo com a portlandita e formando C-S-H.

Por outro lado, algumas pesquisas (MALDONADO-GARCÍA *et al.*, 2018; RÍOS-PARADA *et al.*, 2017) estudaram a utilização da CBC *in natura* com a justificativa de que processos como moagem e calcinação, apesar de melhorarem a dissolução da sílica amorfa e o potencial da CBC como pozolana, podem ser inviáveis do ponto de vista técnico-financeiro, pois esses processos dependem das condições logísticas e econômicas locais. Ríos-Parada *et al.* (2017) observaram que, no concreto, o uso da CBC *in natura* diminui sua consistência devido à estrutura porosa da matéria orgânica, no entanto, ocorre um ligeiro aumento da resistência à compressão nas primeiras idades em relação à mistura de referência. Maldonado-García *et al.* (2018) concluíram que adições de 10 e 20% de CBC *in natura* podem elevar a resistência à compressão de argamassas, tanto em idades iniciais como tardias (600 dias). Portanto, as poucas pesquisas que utilizam a cinza do bagaço *in natura* mostram que existe viabilidade da utilização deste resíduo sem processamento, necessitando de mais estudos para se construir um arcabouço literário para uma fundamentação mais confiável sobre o assunto.

2.2 ATIVAÇÃO ALCALINA

A ativação alcalina ocorre quando materiais à base de aluminossilicatos (precursores) não possuem hidraulicidade suficiente para se dissolver em água, e

assim desencadear todas as reações químicas que levam ao seu endurecimento, no entanto, conseguem se dissolver quando se misturam com soluções alcalinas (ativadores). Um precursor no qual se tem uma vasta revisão bibliográfica acerca de sua ativação alcalina é a escória de alto forno (EAF), que consegue ser ativada na presença de ativadores como soda cáustica, silicato de sódio e cal hidratada. A EAF ativada é um produto que pode atingir elevados valores de resistência à compressão, além de possuir uma menor porosidade e maior durabilidade em relação aos produtos de cimento Portland (CARTWRIGHT; RAJABIPOUR; RADLIŃSKA, 2015; HU *et al.*, 2018; LUUKKONEN *et al.*, 2018a; PUERTAS *et al.*, 2018).

Entretanto, a EAF ativada apresenta problemas que dificultam sua aplicação em algumas situações, como sua rápida perda de trabalhabilidade e sua intensa retração. Tais problemas ainda vêm sendo estudados, mas ainda não são encontradas soluções definitivas na literatura. Devido a estes problemas, a viabilidade do uso da escória ativada como ligante em peças estruturais de grandes volumes continua comprometida (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). Os materiais que podem ser ativados por soluções alcalinas são divididos em dois grupos: os materiais ricos em cálcio (*high-calcium materials*), como a escória de alto forno (EAF), cujo percentual de CaO varia entre 30 e 40%; e os materiais pobres em cálcio (*low-calcium materials*), como as pozolanas. Enquanto que o principal produto hidratado da escória é o C-(A)-S-H, a ativação dos materiais pobres em cálcio resulta na formação de aluminossilicatos hidratados onde o Na substitui o Ca, como o N-(A)-S-H e variações de zeolitas (HERRMANN; KOENIG; DEHN, 2018). O N-(A)-S-H é caracterizado por possuir uma estrutura mais polimerizada, com cadeias formando macromoléculas semelhante à estrutura de um polímero. Devido a esta característica, estes materiais são conhecidos como “geopolímeros” (DUXSON, 2006).

Para que a EAF possa desencadear as reações de hidratação, ela deve ser misturada com algum ativador alcalino. Alguns exemplos de ativadores alcalinos são: hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio, silicato de sódio, metassilicato de sódio e hidróxido de potássio. Pelo fato de participar efetivamente das reações de hidratação, na dosagem das misturas álcali-ativadas é coerente incluir a parte sólida ativador alcalino como ligante. No caso do silicato e do metassilicato de sódio, normalmente a dosagem é realizada considerando os percentuais de Na₂O e SiO₂

em relação à massa total de ligante da amostra (escória + ativador). Um parâmetro importante utilizado na dosagem é o módulo de sílica (M_s), cujo valor é dado pela razão mássica ou molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

Dentre os ativadores alcalinos comumente utilizados para ativação da escória de alto forno, observa-se na literatura que o silicato de sódio (*waterglass*), quando tem seu módulo de sílica (razão entre os teores SiO_2 e Na_2O) entre 1,4 e 1,7, é o que possui maior eficácia em termos de desempenho mecânico (ARAÚJO JÚNIOR, 2019; JOHN, 1995; MELO NETO, 2002). No Brasil,

John (1995) preparou soluções com diferentes teores de Na_2O , SiO_2 e Ca(OH)_2 como ativadores alcalinos e analisou a influência deles na resistência à compressão da escória ativada. O autor verificou que a maior resistência (aproximadamente 95 MPa) aos 90 dias foi obtida numa solução com 7 % de SiO_2 e 5 % de Na_2O , considerando estes percentuais em relação ao total de ligante da amostra. Neste caso, o módulo de sílica da solução foi de 1,40.

Melo Neto (2022) realizou um estudo semelhante utilizando soluções de silicato de sódio, soda cáustica, e cal, e confeccionou argamassas com relação água/ligante = 0,48. O autor encontrou o maior valor de resistência à compressão 28 dias (aproximadamente 100 MPa) na escória ativada pela solução 4NS, a qual possuía 4,5 % de Na_2O e 7,65 % de SiO_2 . Esta solução era composta por um silicato de sódio com M_s inicial de 3,30, o qual foi misturado com soda cáustica até que o M_s atingisse 1,70. Araújo Júnior (2019) estudou a elaboração de concretos de alta resistência, utilizando um silicato com $M_s = 1,7$. O autor obteve uma resistência à compressão de 105 MPa aos 28 dias, para o concreto com relação a/lig = 0,28. Apesar de ser considerado o ativador que obtém os maiores valores de resistência mecânica, a ativação com o silicato de sódio é também a que apresenta a mais rápida perda de trabalhabilidade, além de conter maiores taxas de retração. Neste cenário, uma alternativa como ativador pode ser o metassilicato de sódio, que é o silicato de sódio com uma quantidade inferior de água, e que ao invés da forma líquida se encontra na forma granulada.

O metassilicato pode ser encontrado no mercado na sua forma anidra, pentahidratada ou nonohidratada, alcançando o melhor desempenho mecânico na sua forma anidra (LUUKKONEN *et al.*, 2020). Sua dissolução em água ocorre de forma mais lenta em relação ao silicato de sódio líquido, portanto as reações de hidratação, a pega e a retração, também ocorrem com menos intensidade (DONG;

ELCHALAKANI; KARRECH, 2020). A discussão da caracterização química e microestrutural de misturas álcali-ativadas, incluindo pesquisas com metassilicato de sódio, está apresentada a seguir.

2.3 ANÁLISE QUÍMICA E MICROESTRUTURAL DE MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS

Assim como nos materiais cimentícios à base de cimento Portland, a difração de raios-X, a microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e a espectroscopia de infravermelho são técnicas comumente utilizadas na caracterização microestrutural de materiais álcali-ativados. A seguir serão expostos trabalhos onde foram utilizadas estas técnicas na caracterização dos ligantes.

2.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica proeminente, rápida e confiável na investigação de materiais cimentícios (SNELLINGS, 2015). Por meio desta técnica é possível identificar os produtos formados a partir da hidratação da escória ativada, que podem variar de acordo com a composição química da escória e dos materiais que a podem substituir parcialmente, além do tipo de ativador empregado. De maneira geral, as pesquisas envolvendo a escória de alto forno ativada com silicato de sódio e/ou soda cáustica mostram a formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) como principal produto gerado na hidratação (JOHN, 1995; MELO NETO, 2002). No entanto, é importante ressaltar que a difração de raios-X pode ser uma técnica limitada na investigação do C-S-H, pois este se apresenta na forma predominantemente amorfa ou nanocristalina. Portanto, outras técnicas complementares devem ser utilizadas, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Além disso, existem diferenças no C-S-H da escória ativada em relação ao gerado na hidratação do cimento Portland, que muda de composição e estrutura devido ao maior percentual de alumínio em relação ao cimento comum. Segundo Provis; Palomo; Chi (2015), a presença significativa de alumínio no C-S-H dos materiais álcali-ativados é

responsável pela formação de uma estrutura mais complexa, que pode ser mais bem detalhada pela técnica da ressonância magnética nuclear (RMN).

A Tabela 1 expõe os produtos encontrados em algumas investigações com escória ativada. Além do C-S-H, outros produtos que comumente são formados pela hidratação da escória ativada são a hidrotalcita, stratlingita e calcita. Diferentemente do cimento Portland, na escória ativada, em raros casos observa-se a formação da portlandita (Ca(OH)_2).

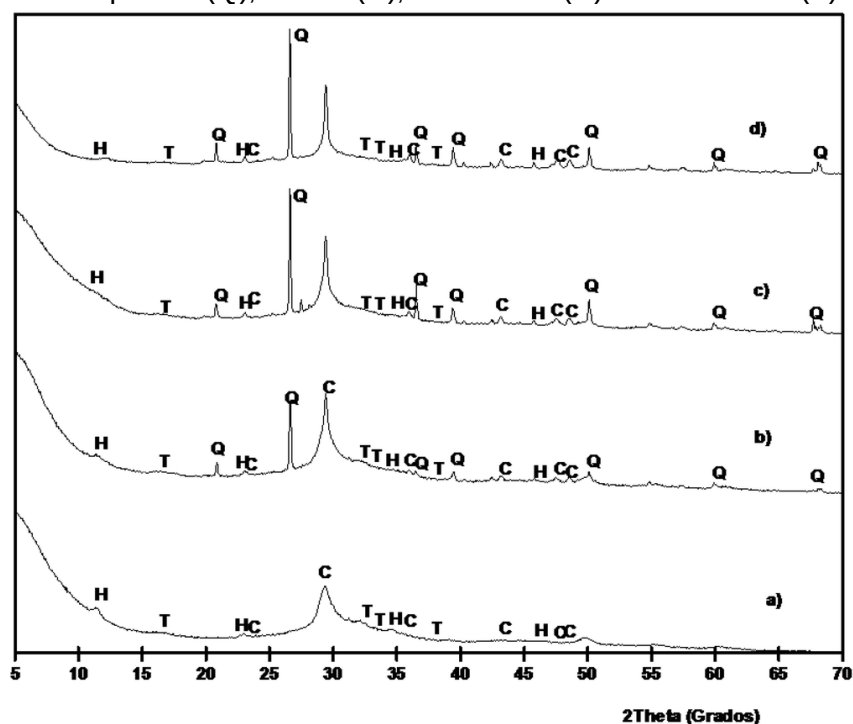
Em relação ao uso da cinza do bagaço da cana (CBC) em misturas binárias com escória ativada, Castaldelli et al. (2013) identificaram, por meio da difração de raios-X, uma diminuição dos picos de hidrotalcita, assim como a formação do pico $29,5^\circ$ correspondente à calcita e ao C-S-H mais intenso e com menor largura na altura média (Figura 3). Isso pode ter ocorrido devido à formação de um C-S-H mais cristalino ou devido à maior formação de calcita.

Tabela 1 – Compostos encontrados em misturas álcali-ativadas com escória de alto forno (EAF) por meio da DRX.

Autores	Ativadores	água/ligante	Produtos identificados por DRX
(HAHA <i>et al.</i> , 2012 ^a)	Na_2SiO_3 ($M_s = 0,75$) e NaOH	0,40	C-S-H, calcita e akermanite (Na_2SiO_3); C-S-H, hidrotalcita, stratlingita e vaterita (NaOH)
(BERNAL <i>et al.</i> , 2015)	Solução com 50% Na_2SiO_3 e 50% Na_2CO_3	0,40	C-S-H, hidrotalcita, hidroxissodalita, analcime, katoita, pirssonita, aragonita, vaterita, calcita e akermanita.
(GONG; WHITE, 2016)	$\text{Na}(\text{OH})_2$ (7g $\text{Na}_2\text{O}/100$ g escória)	0,39 a 0,47	C-S-H, hidrotalcita, gismondina, $\text{C}_4\text{ACH}_{11}$
(RIVERA <i>et al.</i> , 2016)	KOH e K_2SiO_3	0,485	C-S-H, calcita, hidrocalumita
(WALKLEY <i>et al.</i> , 2016)	Solução de Na_2SiO_3 e NaOH ($M_s = 1,0$)	0,60 a 1,00	C-S-H, calcita, Afm, vaterita
(LANGARO <i>et al.</i> , 2017)	NaOH (5% em relação à massa de esc.)	0,38	C-S-H e hidrotalcita
(MORAES <i>et al.</i> , 2017)	Solução alcalina com $M_s = 0,75$	0,45	C-S-H, calcita, hidrotalcita
(DONG; ELCHALAKAN I; KARRECH, 2020)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (metassilicato)	0,31 a 0,37	C-S-H, calcita.

Fonte: Haha *et al.* (2012^a); Bernal *et al.* (2015); Gong; Write (2016); Rivera *et al.* (2016); Walkley *et al.* (2016); Langaro *et al.* (2017); Moraes *et al.* (2017); Dong; Elchalakan; Karrech (2020).

Figura 3 - Difratoograma de pastas álcali-ativadas com silicato de sódio contendo EAF/CBC nas proporções: a) 100/0; b) 85/15; c) 75/25; d) 60/40. As fases mineralógicas encontradas foram quartzo (Q), calcita (C), hidrotalcita (H) e termonatrita (T).



Fonte: Castaldelli *et al.* (2013)

Em um estudo com misturas de CBC com cinzas volantes, Castaldelli *et al.* (2016) observaram, por meio de ensaios de termogravimetria, que a incorporação de CBC acarretou numa menor produção de silicatos hidratados cuja perda de massa ocorreu de 100 a 200 °C devido à desidratação do N-(A)-S-H. Por meio da difração de raios-X, os autores identificaram que, à medida que a idade das amostras aumentou, ocorreu uma mudança do posicionamento do halo amorfo, que inicialmente estava no intervalo de 15 a 30° e passou para o intervalo de 23 a 30°. Segundo os autores, este fenômeno ocorreu devido à transformação das fases amorfas das cinzas em C-S-H, em decorrência das reações de hidratação.

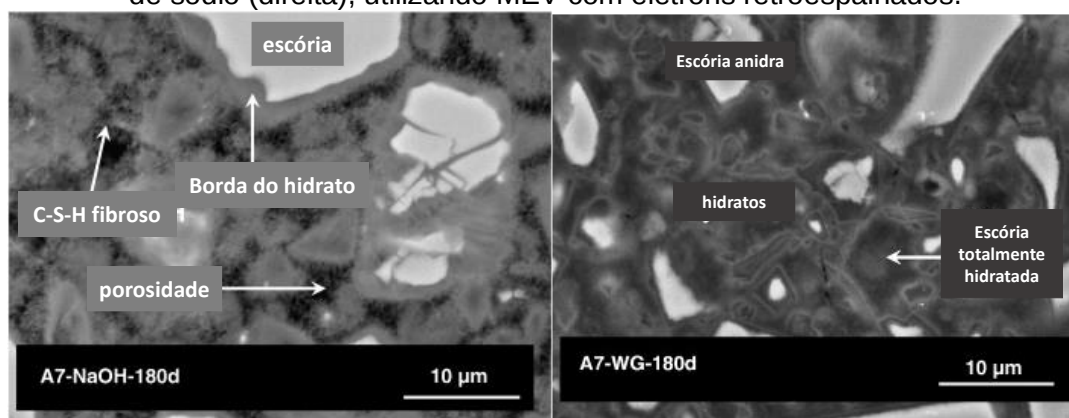
Sousa *et al.* (2022) moldou pastas à base de metacaulim, escória de alto forno e cinza do bagaço da cana-de-açúcar *in natura* (moída). Na análise de DRX, os autores observaram a formação de calcita e C-(A)-S-H como principais produtos de hidratação, além da presença de quartzo e akermanita residual oriunda dos precursores. Segundo os autores, a adoção de baixos níveis de alcalinidade na solução ativadora permitiu uma melhor dissolução de metacaulim, enquanto a dissolução da escória foi favorecida por altos níveis de alcalinidade. Não foi observada a presença de produtos hidratados oriundos da dissolução da CBC.

2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por dispersão em energia (EDS)

A microscopia eletrônica é uma das técnicas mais poderosas no estudo da microestrutura dos materiais cimentícios (SCRIVENER *et al.*, 2015). Existem dois tipos de análises que podem ser realizados por meio da técnica de MEV: por meio de elétrons secundários ou retroespalhados. Utilizam-se os elétrons secundários quando o principal objetivo da análise é observar a morfologia dos produtos hidratados, por meio de uma visão tridimensional. Por outro lado, com os elétrons retroespalhados obtém-se uma visão plana dos produtos, porém é mais aconselhável quando o intuito é diferenciar os produtos anidros de produtos hidratados por meio da diferenciação dos tons de cinza. A análise química nos produtos identificados é realizada por meio da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) ou espectroscopia por difração de raios-X (EDX), que fornecem uma análise qualitativa e semiquantitativa dos elementos químicos presentes na micrografia.

Nas pastas à base de EAF álcali-ativada, na maioria dos casos, observa-se somente a presença da matriz de C-(A)-S-H nas micrografias, que se apresenta como um gel amorfo contínuo sem distinção das outras fases. No estudo de Haha *et al.* (2013) (Figura 4), é possível observar as fases da escória anidra (cinza claro), as fases hidratadas (cinza escuro) e a porosidade (preto). Nota-se claramente na pasta ativada com soda cáustica a presença de poros, enquanto na pasta com silicato de sódio este tipo de estrutura não é observado. Este fenômeno corrobora com o trabalho de Puertas *et al.* (2018), que observou uma maior porosidade da pasta ativada com NaOH por meio de ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Figura 4 – Micrografias de pastas de escória ativada por soda cáustica (esquerda) e silicato de sódio (direita), utilizando MEV com elétrons retroespalhados.



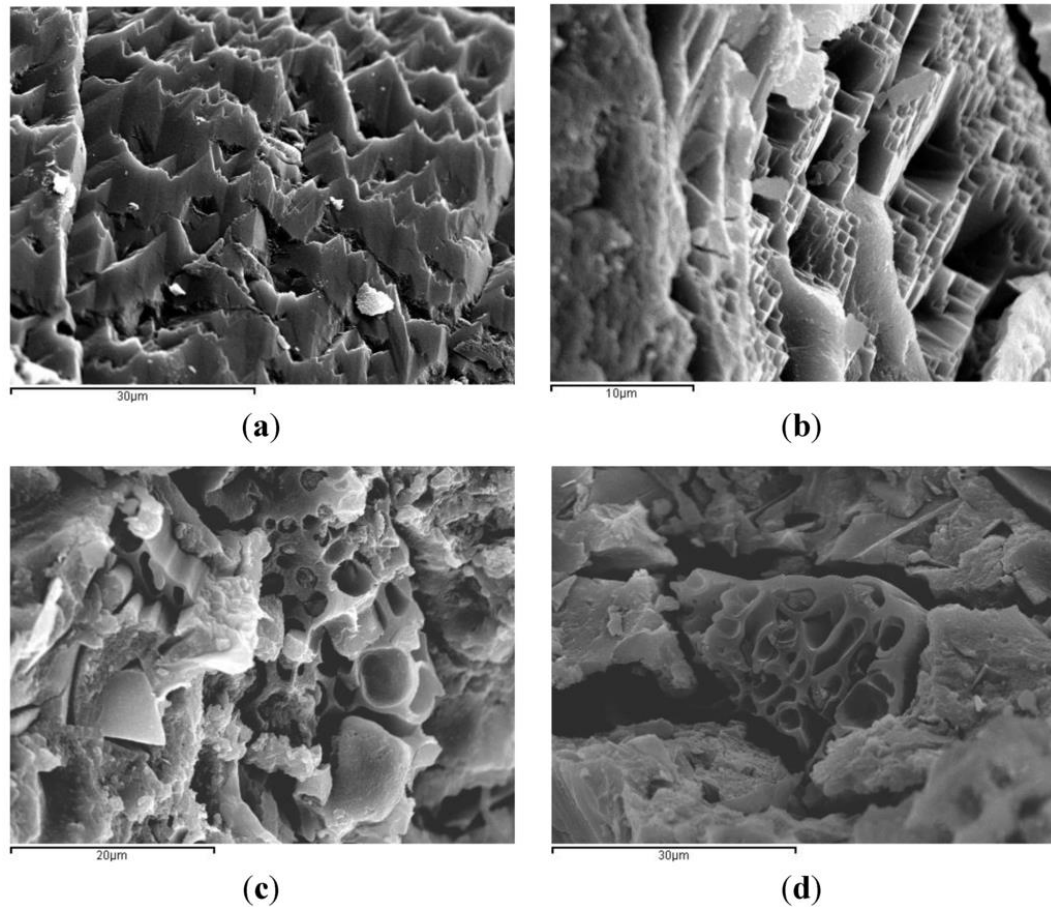
Fonte: Adaptado de Haha *et al.* (2013)

Em um estudo em misturas álcali-ativadas com EAF e CBC, Castaldelli *et al.* (2013) analisou a morfologia das pastas por meio da análise de MEV com elétrons secundários (Figura 5). Os autores concluíram que nas misturas sem CBC (100% EAF), observou-se uma matriz densa e com pequenos poros (Figura 5a). Por outro lado, à medida que o teor de CBC aumentou, foi se observado a presença CBC aderida à matriz álcali-ativada, que levou ao aumento da porosidade da pasta.

Por meio da análise química com o EDS, índices importantes são calculados, como as relações Ca/Si e Al/Si, que auxiliam na melhor compreensão das características dos silicatos hidratados. Para alguns autores (HAHA *et al.*, 2012^a; LUUKKONEN *et al.*, 2018; MARJANOVI *et al.*, 2015; PACHECO-TORGAL *et al.*, 2013-; PROVIS; PALOMO; SHI, 2015), devido à alta concentração de Al nos silicatos hidratados, o correto seria utilizar o termo “C-A-S-H” ao invés de “C-S-H”. O C-A-S-H é caracterizado por possuir uma relação cálcio/silício (Ca/Si) da ordem de

0,6 a 1,8 (GARCIA, 2018; JIAO et al., 2018; OH et al., 2012; OH; CLARK; MONTEIRO, 2011; PACHECO-TORGAL et al., 2013), frente ao intervalo de 1,6 – 2,1 (TAYLOR, 1998) comumente encontrado no C-S-H formado pela hidratação do cimento Portland. O C-A-S-H também pode ser representado como o C-S-H (I), um gel nanocristalino e que possui estrutura semelhante à uma tobermorita com um significativo teor de Al.

Figura 5 - Micrografias de pastas álcali-ativadas com as proporções EAF/CBC: (a) 100/0; b) 85/15; c) 75/25; d) 60/40. O ensaio de MEV foi conduzido utilizando-se elétrons secundários.

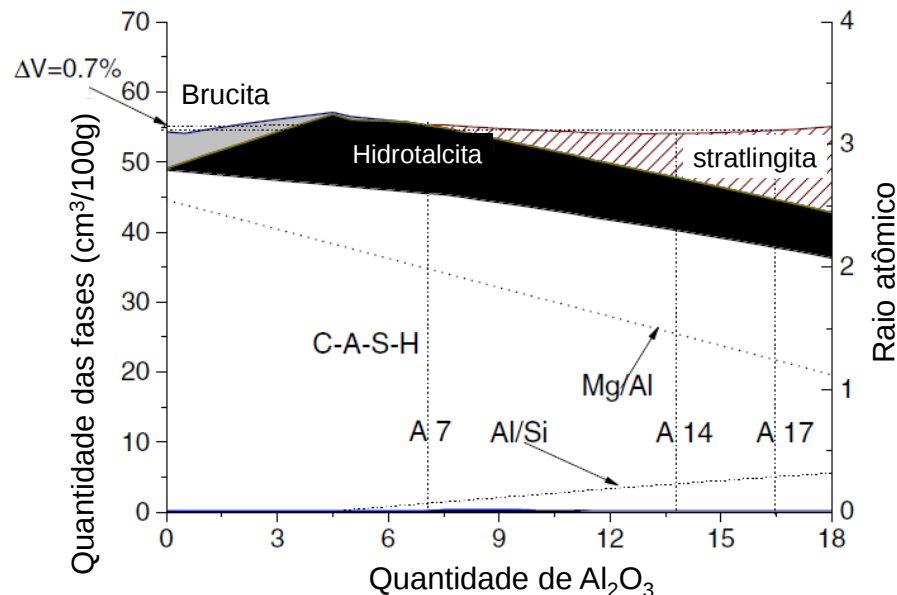


Fonte: Castadelli et al. (2013)

O valor da relação Ca/Si ainda pode variar de acordo com o tipo de ativador empregado. Puertas et al. (2003) encontram uma relação Ca/Si de 0,9-1,0 em pastas ativadas com Na(OH), enquanto que nas pastas ativadas com silicato de sódio, a proporção encontrada foi entre 0,6 e 0,7. No estudo realizado por Jiao et al. (2018), foi encontrada uma variação na relação Ca/Si entre 0,8 e 1,4 em pastas ativadas com silicato de sódio e soda cáustica, cujos módulos de sílica variaram entre 1 e 1,8.

Além da relação Ca/Si, outras relações características nos produtos hidratados da escória ativada são a alumínio/silício (Al/Si) e a magnésio/alumínio (Mg/Al). Estas relações dependem fortemente do percentual de Al_2O_3 e MgO na escória, pois não é comum o uso de ativadores com alumínio e magnésio na composição química. Haha *et al.* (2012a) e Haha *et al.* (2012b) estudaram a influência dos teores de Al_2O_3 e MgO da escória nos produtos hidratados e concluíram que a partir de uma certa relação Al/Si, a strätlingita começa a ser produzida (Figura 6). Por outro lado, em teores muito baixos de alumínio, a brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) é gerada.

Figura 6 - Influência do Al_2O_3 nas relações Al/Si e Mg/Al e no percentual dos produtos hidratados.



Fonte: Haha *et al.* (2012b).

2.3.3 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica onde a composição química e mineralógica é identificada por meio de perdas de massa em intervalos de temperatura conhecidos. Com os dados de perda de massa e temperatura, plota-se a curva de TG característica, no entanto, para uma melhor identificação das perdas de massa, é aconselhável o uso da curva da derivada da TG (DTG) (SANTOS; ANDRADE NETO; RIBEIRO, 2021).

As fases normalmente encontradas em materiais álcali-ativados são C-(A)-S-H, cuja perda de massa devido à perda de água se encontra no intervalo entre

aproximadamente 50 e 200°C, além de outras fases como calcita, hidrotalcita, nahcolita e aluminossilicatos hidratados. Alguns resultados de ensaios de termogravimetria em pastas à base de escória ativada estão expostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados de ensaios de termogravimetria.

Pós	Ativadores	Compostos encontrados		Fonte
		Majoritários	Minoritários	
EAF	Silicato de sódio ($M_s = 1,70$)	C-S-H (82°C)	Silicoaluminatos hidratados ($\approx 250^\circ\text{C}$) e carbonatos ($\approx 700^\circ\text{C}$)	(MELO NETO, ANTONIO A.; CINCOTTO; REPETTE, 2008)
EAF e cinza da casca do arroz	Silicato de sódio ($M_s = 1,00$)	C-S-H ($\approx 90^\circ\text{C}$)	Silicoaluminatos hidratados ($\approx 250^\circ\text{C}$)	(TONG; VINAI; SOUTSOS, 2018)
EAF	Silicato de sódio ($M_s = 2,20$)	C-(A)-S-H ($\approx 150^\circ\text{C}$)	Hidrotalcita ($\approx 370^\circ\text{C}$)	(HUMAD; HABERMEHL-CWIRZEN; CWIRZEN, 2019)
Cinza volante (50%) e CBC (50%)	Silicato de potássio ($M_s = 0,75$)	N-(A)-S-H (130-160°C)	-	(CASTALDELLI <i>et al.</i> , 2016)
Cinza volante (90%) e sílica ativa (10%)	Metassilicato nonohidratado	N-(A)-S-H (100-130°C)	Carbonatos (667°C)	(WANG <i>et al.</i> , 2013)
EAF (50%) e cinza volante (50%)	Silicato de sódio ($M_s = 1,0$)	C-(A)-S-H (150 – 200°C)	Nahcolita ($\approx 150^\circ\text{C}$) e carbonatos de sódio (665°C)	(BERNAL <i>et al.</i> , 2013)
EAF	Silicato de sódio ($M_s = 0,74$)	C-S-H ($\approx 100^\circ\text{C}$)	Hidrotalcita ($\approx 350^\circ\text{C}$)	(HABA <i>et al.</i> , 2012b)
Metacaulim (60%) e Cinza da casca de arroz (40%)	Silicato de sódio ($M_s = 1,5$)	N-(A)-S-H ($\approx 250^\circ\text{C}$)	-	(LIANG <i>et al.</i> , 2019)
Cinza volante (53%), EAF (29%) e albita (18%)	Solução com NaOH, silicato de sódio e bórax.	C-(A)-S-H ($\approx 150^\circ\text{C}$)	Carbonatos (760°C)	(MATALKAH <i>et al.</i> , 2019)
EAF	Solução com cinzas de caroço de azeitona e cinza da casca de arroz.	C-(A)-S-H ($\approx 130^\circ\text{C}$)	-	(FONT <i>et al.</i> , 2020)

Fonte: Melo Neto; Cincotto; Repette (2008); Tong; Vinai; Soutsos (2018); Humad; Habermehl-Cwirzen; Cwirzen (2019); Castaldelli *et al.* (2016); Wang *et al.* (2013); Bernal *et al.* (2013); Haba *et al.* (2012^b); Liang *et al.* (2019); Matalkah *et al.* (2019); Font *et al.* (2020).

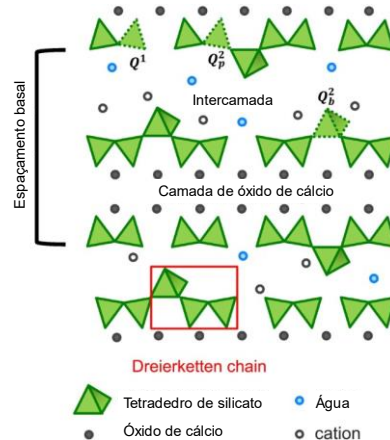
2.3.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que se baseia na interação da radiação na região do espectro infravermelho com as moléculas, convertendo-se em vibração molecular. Atualmente, os espectrofotômetros são equipados com um conjunto chamado interferômetro, composto por um par de espelhos onde a radiação passa antes de tocar na amostra. Essa interação da radiação antes de tocar da amostra é chamada de transformada de Fourier (SANTOS; ANDRADE NETO; RIBEIRO, 2021).

Por meio dos espectros gerados, é possível identificar compostos por meio de ligações do tipo Si-O, O-H (hidroxilas), Al-O, entre outras. Nos materiais cimentícios, estas ligações podem revelar a presença de C-S-H, portlandita, carbonatos, entre outros tipos de compostos. Nos materiais álcali-ativados, a espectroscopia de infravermelho se torna uma técnica auxiliar na identificação da tridimensionalidade da estrutura dos tetraedros presentes na estrutura do tipo “*dreierketten*” do C-S-H (Figura 7). Os tetraedros podem estar dispostos em sítios do tipo Q^1 ou Q^2 , quando o tetraedro está ligado a somente um outro tetraedro (Q^1) ou a dois outros tetraedros (Q^2) de aluminossilicatos hidratados.

Na Tabela 3 estão apresentadas as principais bandas encontradas no ensaio de FTIR, com base na literatura recente encontrada. É válido mencionar que a identificação de bandas em aluminossilicatos hidratados foi inicialmente estudada nas publicações de Farmer; Russell (1964) e Farmer (1974).

Figura 7 - Figura esquemática do C-S-H como uma estrutura do tipo dreierketten.



Fonte: Adaptado de Yan *et al.* (2022).

Tabela 3 - Principais bandas encontradas no ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição da vibração	Referências
480	Dobra nas ligações O-Si-O e O-Al-O	(YAN <i>et al.</i> , 2022a)
525	Dobra nas ligações Si-O-Si e Al-O-Si	(YAN <i>et al.</i> , 2022a)
670	Dobra nas ligações Si-O-Si e Al-O-Si e ligações de água	(PING <i>et al.</i> , 1999)
810	Vibração nas ligações Si-O e Al-O de tetraedro Q ¹	(PING <i>et al.</i> , 1999)
920 - 960	Vibração nas ligações Si-O e Al-O de tetraedro Q ²	(GARCIA-LODEIRO <i>et al.</i> , 2011)
1050	Vibração nas ligações de tetraedros de Si-O e Al-O (Q ²)	(PIRES <i>et al.</i> , 2021)
1360	Ligações C-O oriundas de carbonatos	(HORGNIES; CHEN; BOUILLON, 2013)
3660	Ligações de O-H oriundas de hidroxilas e C-S-H	(PUERTAS <i>et al.</i> , 2011)

Fonte: Yan *et al.* (2022); Ping *et al.* (1999); García-Lodeiro *et al.* (2011); Pires *et al.* (2021); Horgnies; Chen; Bouillon (2013); Puertas *et al.* (2011).

2.4 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

A seguir serão discutidos resultados de ensaios de propriedades físicas e mecânicas encontradas na literatura, como resistência à compressão, resistência à tração e módulo de elasticidade.

2.4.1 Resistência à compressão

São vários os fatores que podem influenciar a resistência à compressão e o comportamento mecânico das misturas à base de escória álcali-ativada. Um deles é a composição química da EAF, que foi bastante estudada em algumas publicações (HAHA *et al.*, 2012a, 2012b). Nestes artigos, os autores verificaram que a variação da relação Al/Si da EAF não influenciou a resistência à compressão de argamassas, que por sua vez foi fortemente influenciada pela relação Mg/Al. Ou seja, quanto maior o teor de magnésio na escória, maior foi a relação Mg/Al e a resistência à compressão das argamassas moldadas. Os autores atribuíram este fenômeno ao fato de que, com maior percentual de MgO, são produzidos produtos mais

expansivos em termos de volume, o que pode ter auxiliado no fechamento dos poros da pasta e na compensação da intensa retração da escória ativada.

Outro fator importante é o tipo de ativador utilizado. Em um estudo com EAF ativada (PUERTAS *et al.*, 2018), mantendo-se a mesma relação água/ligante, as misturas de EAF ativadas com silicato de sódio apresentaram valores de resistência à compressão superiores em comparação com misturas à base de cimento Portland. Entretanto, o mesmo não pode ser afirmado quando as misturas são ativadas com soda cáustica, pois dificilmente são encontrados resultados de resistência à compressão superiores a 50 MPa na literatura. Ainda neste estudo, Puertas *et al.* (2018) observaram valores na faixa de 60 MPa para o concreto ativado com silicato de sódio, enquanto que com soda cáustica, esta faixa de resistência ficou em torno de 15 MPa. A explicação se dá pelo poder aglomerante da sílica amorfa do silicato. Esse efeito pode ser verificado na porosidade total do concreto, a qual é muito menor em misturas ativadas com silicato. Os autores fixaram a relação água/ligante em 0,55, utilizaram um $M_s = 1,2$ na solução de silicato e um consumo de 23 kg/m³ de soda cáustica na solução sem silicato.

Na literatura, as pesquisas que envolvem análise da resistência à compressão de argamassas e concretos são realizadas com relação a/lig variando de 0,28 a 0,60. O trabalho com menor relação a/lig (0,28) foi desenvolvido por Teixeira Júnior (2019), que encontrou uma resistência média de 105 MPa aos 28 dias, utilizando como ativador uma solução com $M_s = 1,71$. Utilizando a solução com o mesmo M_s , Melo Neto (2002) encontrou uma resistência aos 28 dias de cerca de 95 MPa, mas com relação a/lig = 0,48.

A incorporação de adições, como a cinza volante e a cinza da casca de arroz, geralmente leva à diminuição da resistência à compressão (MEHTA; SIDDIQUE, 2018; PUERTAS *et al.*, 2000; RAFEET *et al.*, 2017). Isso ocorre porque as adições pobres em Ca necessitam soluções mais alcalinas para serem ativadas, em relação às soluções comumente utilizadas para ativação da EAF. Utilizando uma solução de NaOH com molaridade (η) igual a 10 M, Puertas *et al.* (2000) encontrou uma resistência à compressão de argamassas com 100% de EAF na faixa de 68 MPa, enquanto a argamassa com 100% de cinza volante não ultrapassou 15 MPa. Rafeet *et al.* (2017) encontrou valores de resistência na faixa de 70 – 80 MPa em concretos com 30% de cinza volante e 70% de EAF, enquanto nas misturas com 100% de cinza volante, a faixa de resistência foi de 10 – 23 MPa.

Mehta; Saddique (2018) avaliaram misturas de concreto ativadas com EAF e cinza da casca de arroz, utilizando uma solução de silicato de sódio e soda cáustica com $\eta = 10 \text{ M}$ e $M_s = 1,98$. Aos 28 dias, os maiores valores de resistência à compressão foram alcançados por uma mistura de 85% de EAF e 15% da cinza, alcançando uma resistência de 68 MPa, 8 MPa a mais que a mistura com 100% de EAF. Para a cura, entretanto, os autores submeteram os corpos de prova a temperatura de 80°C, a qual segundo eles foi possível alcançar a máxima resistência à compressão.

A Tabela 4 mostra um resumo dos fatores que influenciam a resistência à compressão de misturas à base de escória ativada.

Tabela 4 - Fatores que influenciam na resistência à compressão de misturas com escória ativada.

Fator	Influências	Efeito na resistência da pasta		Referências
Relação Mg/Al no C-A-S-H	Teor de Mg na escória	Mg/Al $\uparrow$	$R_c \uparrow$	(HAHA et al., 2012 ^a)
Dosagem do silicato de sódio	Teores de Na_2O , SiO_2 e água.	Dosagem ótima: $1,0 < M_s < 2,0$ e $3,0\% < \text{Na}_2\text{O}^* < 6,0\%$.		(ARAÚJO JÚNIOR, 2019; HERRMANN; KOENIG; DEHN, 2018; JOHN, 1995; MELO NETO, 2002)
Tipo de metassilicato	Teor de água quimicamente combinada	Resistência à compressão aos 60 dias Anidro: $\approx 80 \text{ MPa}$ Monohidratado: $\approx 70 \text{ MPa}$ Pentahidratado: $\approx 60 \text{ MPa}$		(MA et al., 2018a)
Dosagem do metassilicato	Teores de Na_2O e SiO_2	Dosagem ótima: $M_s \approx 1,0$		(LUUKKONEN et al., 2020)

Fonte: Haha et al. (2012^a); Araújo Júnior (2019); Herrmann; Koenig; Dehn (2018); John (1995); Melo Neto (2002); Ma et al. (2018); Luukkonen et al. (2020).

* Teor de Na_2O em relação ao total de ligante (escória e o sólidos do silicato).

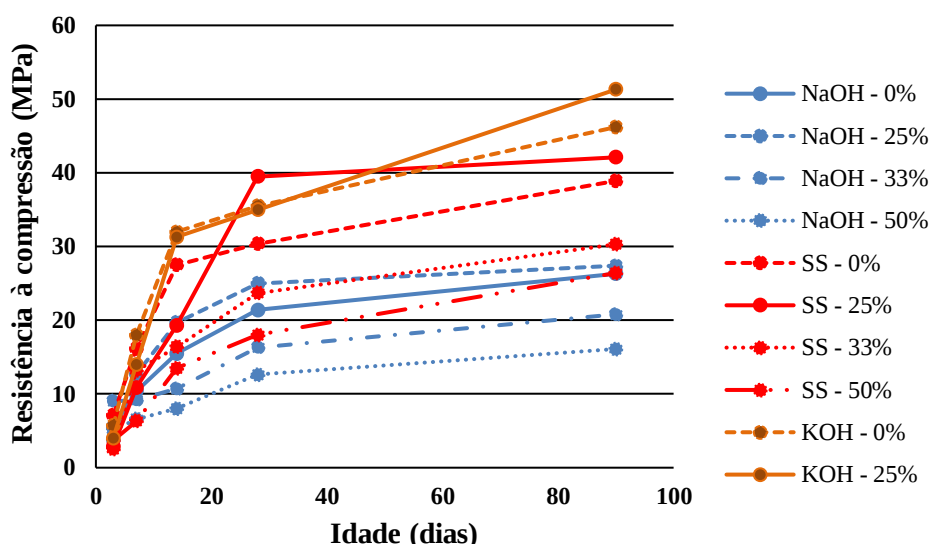
Em relação ao uso da CBC, existem alguns trabalhos na literatura que utilizaram este resíduo incorporado a matrizes álcali-ativadas (FERNANDES FILHO, 2012; CASTALDELLI et al., 2013; PEREIRA et al., 2015; SOUSA et al., 2022). Fernandes Filho moldou geopolímeros utilizando o metacaulim como principal precursor e encontrou o valor de resistência à compressão máximo de 23 MPa para

a formulação com 85% de metacaulim e 15% de cinza do bagaço da cana-de-açúcar. A mistura com 50% metacaulim e 50% cinza atingiu 11,05 após cura térmica a 55°C por 7 dias.

Castaldelli *et al.* (2013) avaliaram a resistência à compressão de argamassas com a CBC substituindo a EAF em teores de 15, 25 e 40%. Foi utilizada uma solução de soda cáustica e silicato de sódio com $M_s = 1,46$ para ativação alcalina e a relação a/lig das argamassas foi 0,45. Os resultados de compressão aos 7 dias mostraram que o maior valor de resistência foi alcançado pela mistura sem CBC (62,2 MPa), seguido pela mistura com 25% de substituição (52,8 MPa).

Em outro estudo, Pereira *et al.* (2015) avaliaram a incorporação da cinza do bagaço da cana-de-açúcar na resistência à compressão e durabilidade de argamassas (Figura 8). Neste trabalho, os autores variaram o teor de substituição da escória pela CBC (PF = 4,40%) em 25, 33 e 50%. Outras variações realizadas foram na solução do ativador alcalino: soda cáustica (NaOH) a 8M; silicato de sódio (SS) com $M_s = 3,5$; e potassa cáustica (KOH) a 8 M. Os resultados de resistência à compressão mostraram que as argamassas apresentaram um teor ótimo de substituição de 25% para os três ativadores utilizados, aos 90 dias.

Figura 8 - Resultados de resistência à compressão de misturas de EAF e CBC ativadas com soda cáustica (NaOH), silicato de sódio (SS) e hidróxido de potássio (KOH). Os percentuais na legenda indicam o teor de CBC empregado.



Fonte: Adaptado de Pereira *et al.* (2015)

Sousa *et al.* (2022) estudaram o uso de CBC *in natura* em misturas à base de EAF e metacaulim. Os autores concluíram que a incorporação de 15% de CBC *in natura* levou a um aumento da resistência à compressão das argamassas em comparação com a argamassa de referência (sem cinza). No entanto, à medida que o teor de cinza aumentou de 30 a 50%, houve um significativo decréscimo da resistência. Este fenômeno foi esperado uma vez que o material orgânico da cinza causou um aumento dos pontos vulneráveis da matriz álcali-ativada.

2.4.2 Módulo de elasticidade e resistência à tração na compressão diametral e na flexão

Em relação ao módulo de elasticidade, em um estudo realizado por Thomas; Peethamparam (2015), observou-se que não havia uma diferença notória entre o módulo de elasticidade de concretos com cimento Portland (CP) e com escória ativada (EAF), utilizando uma relação $a/lig = 0,40$. De maneira geral, os valores de módulo variaram entre 22 e 34 GPa para as misturas com EAF álcali-ativada. Em relação à resistência à tração na compressão diametral, observou-se que os concretos de EAF ativada apresentaram uma ligeira superioridade nos resultados do ensaio, variando entre 6,2 e 8,4 MPa, contra cerca de 6,0 MPa para as misturas com cimento Portland.

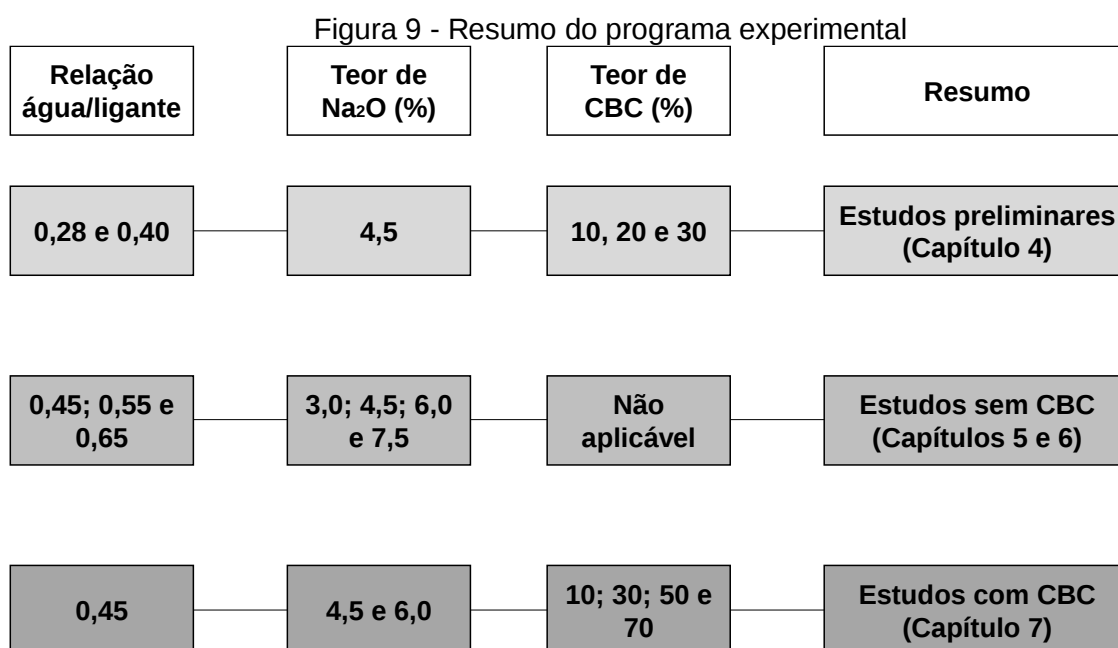
Um artigo de revisão publicado por Ding; Dai; Shi (2016) mostra que o módulo de elasticidade dos concretos de escória ativada não difere muito dos concretos de cimento Portland, ficando numa faixa de 10 a 40 GPa. Assim como o módulo de elasticidade, foi observado um fenômeno semelhante na resistência à tração na compressão diametral.

Com relação à influência do uso de CBC, Castaldelli *et al.* (2013) observou uma significativa diminuição da resistência à tração na flexão aos 7 dias à medida que o teor de CBC aumentou nas misturas, saindo de cerca de 5,39 MPa na mistura com 100% EAF para 3,19 MPa na mistura com 60% de EAF e 40% de CBC.

Em relação ao coeficiente de Poisson, um importante parâmetro mecânico para obtenção do módulo de elasticidade dinâmico, alguns autores (BONDAR *et al.*, 2010) relataram que os concretos de escória ativada possuem valores levemente superiores a 0,20, valor que é comumente encontrado em concretos de cimento Portland. Em um outro cenário, os valores encontrados por Thomas; Peethamparan (2015) ficaram em torno de 0,13.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Visando alcançar os objetivos principal e secundários, um programa experimental foi desenhado, o qual se encontra detalhado a seguir. Os resultados desta tese estão na forma de artigos científicos distribuídos nos Capítulos 4, 5, 6 e 7. A Figura 9 apresenta um fluxograma que resume o planejamento experimental e a distribuição dos capítulos da tese.



Fonte: O Autor (2022)

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Na primeira etapa da pesquisa foram realizados ensaios preliminares, cujo objetivo foi analisar a influência do uso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) *in natura* em misturas de escória de alto forno (EAF) ativada. Com a análise dos resultados desta primeira etapa, pode-se realizar uma limitação da variação dos parâmetros experimentais para a otimização das etapas subsequentes. Estes parâmetros foram o uso de aditivos poliméricos com o objetivo de melhorar a consistência das misturas, a relação água/ligante e a possibilidade de moagem da CBC. Os resultados desta etapa estão expostos no Capítulo 4.

Em seguida, foram moldadas pastas para a realização de ensaios químicos e microestruturais, e argamassas foram empregadas nos ensaios mecânicos. Nesta

segunda etapa, o objetivo foi identificar a dosagem ótima de Na_2O a ser empregada em termos de desempenho mecânico, na análise de custos e de geração de CO_2 . As dosagens ótimas encontradas nesta etapa, as quais foram as concentrações de 4,5 e 6,0% de Na_2O em relação ao total de ligante, foram utilizadas como parâmetro para as etapas posteriores. Os resultados desta etapa estão apresentados na forma de artigo, no Capítulo 5.

Na terceira etapa, foram moldadas argamassas álcali-ativadas com EAF e CBC foram moldadas para a realização de ensaios de resistência à compressão e ultrassom. Esta etapa limitou-se a analisar o potencial do uso do ultrassom como ferramenta para previsão da resistência à compressão. Os resultados da terceira etapa estão expostos no Capítulo 6.

Na quarta e última etapa, as mesmas argamassas moldadas na terceira etapa foram empregadas na realização de ensaios físicos mecânicos, como resistência à compressão, resistência à tração na flexão, absorção de água, além dos ensaios químicos e microestruturais realizados em pastas. Esta etapa constituiu os resultados definitivos sobre a influência e viabilidade do uso de CBC em misturas à base de EAF álcali-ativada, portanto, também foi o principal artigo científico produzido nesta tese, que está exposto no Capítulo 7.

Os materiais utilizados nesta tese foram a EAF, a CBC, e dois ativadores alcalinos: silicato de sódio (líquido) e metassilicato de sódio (sólido). A seguir é apresentado o detalhamento do beneficiamento e da caracterização dos materiais.

3.2 ESTUDOS PRELIMINARES

Este estudo foi conduzido comparando os dados de misturas compostas por escória pura com misturas com 10, 20 e 30% de cinza do bagaço de cana-de-açúcar moída. O objetivo deste estudo foi analisar os efeitos da incorporação da cinza na composição mineralógica e resistência à compressão das misturas. Foi observado que não houve influência significativa da cinza na composição mineralógica. Em relação à resistência à compressão, foi observada uma queda na faixa de 20 a 28% com a incorporação da CBC moída. Outro aspecto analisado foi o uso de aditivos incorporador de ar e superplastificante, os quais tiveram efeito nulo ou pouco notável devido à instabilidade química em meio alcalino. O texto completo deste artigo está no Capítulo 4.

Decidiu-se estudar a possibilidade de utilizar a cinza do bagaço da cana-de-açúcar sem moagem, ou seja, somente *in natura* ou calcinada. Para isso, foi realizado um outro estudo preliminar para analisar os valores de resistência à compressão devido à incorporação da cinza. Inicialmente, observou-se a necessidade do aumento da relação água/ligante em relação ao estudo publicado no Capítulo 4, devido à estrutura porosa presente nas partículas da CBC *in natura*. Portanto, ao invés de variar entre 0,28 e 0,40, foi decidido adotar valores entre 0,45 e 0,65. O ensaio verificado com essas misturas foi o de resistência à compressão, e observou-se que a perda de resistência causada pela incorporação da CBC *in natura* era menor ou próxima em comparação com os resultados obtidos com a CBC moída, utilizando-se outras ligações água/ligante. Associando-se estes resultados à possibilidade do menor consumo de energia com a decisão de não moer, do aumento da viabilidade técnico-econômica e do atendimento às solicitações da banca da qualificação, a decisão de não moer a CBC foi mantida para todo o programa experimental definitivo da tese.

Além destes, outros testes foram conduzidos a fim de definir as variáveis do programa experimental definitivo. Em um outro estudo, outra variação foi estudada: o método de dosagem do ativador alcalino. Existiam duas formas de dosar o ativador: considerando a cinza como parte do ligante, e então a quantidade de ativador seria baseada na soma da quantidade de escória e cinza (A); ou considerando a cinza como inerte, sendo apenas a escória como o precursor a ser ativado (B). O método B foi testado com o intuito de diminuir a quantidade de ativador alcalino, pois este é o principal responsável por elevar a emissão de CO₂ total dos ligantes álcali-ativados. Em contrapartida, observou-se que o teor de ativador alcalino interferiu diretamente na consistência das pastas: quanto menor o teor de ativador, menos consistente era a mistura. Além disso, foi observada uma diminuição na resistência à compressão nas misturas moldadas conforme o método B, em relação às misturas dosadas conforme o método A. Portanto, ao final, decidiu-se adotar apenas o método A de dosagem.

3.3 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A seguir será detalhada a caracterização dos materiais empregados nesta tese, incluindo a escória de alto forno, a cinza do bagaço da cana-de-açúcar, os

ativadores alcalinos (silicato e metassilicato de sódio) e o agregado miúdo utilizado na preparação das argamassas.

3.3.1 Métodos de caracterização das amostras

As amostras anidras utilizadas neste programa experimental foram caracterizadas por meio de ensaios de massa específica, granulometria a laser, fluorescência de raios-X, difração de raios-X, termogravimetria e espectroscopia de infravermelho. A Tabela 5 mostra um resumo dos parâmetros, normas e equipamentos utilizados nestes ensaios.

Tabela 5 - Ensaios de caracterização realizados nas amostras de EAF e CBC.

Ensaio	Resultado	Equipamento	Norma	Parâmetros
Massa específica	-	Frasco de Le Chatelier	NBR 16605 (ABNT, 2017)	-
Finura Blaine	Superfície específica	Permeabilímetro de Blaine	NBR 16372 (ABNT, 2015)	
Granulometria a laser	Distribuição do tamanho de partículas	Granulômetro Malvern modelo Mastersizer 2000	-	Ensaios realizados a seco
Fluorescência de raios-X	Composição química (óxidos)	Espectrômetro Rigaku RIX 3000	-	-
Difração de raios-X	Composição mineralógica	Difratômetro Bruker D2 Phaser	-	Intervalo 5 – 80°C; veloc. 5,1°/min; passo 0,05°.
Termogravimetria	Composição química e mineralógica	Equipamento Netzsch STA 449F3	-	Rampa 10°C/min, 30 – 1000°C, N ₂ 45 mL/min
Espectroscopia de infravermelho	Composição química (ligações)	Espectrômetro PerkinElmer 400 (ATR)	-	16 ciclos, intervalo 500 – 4000 cm ⁻¹

Fonte: O Autor (2022)

3.3.2 Escória de alto forno

A escória de alto-forno moída foi fornecida pela empresa Mizu Cimentos S/A. As características químicas e físicas do material encontram-se nas Tabelas 6 e 7. De acordo com a classificação de Pacheco-Torgal *et al.* (2014), a escória é classificada como básica, pois sua relação $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ é igual a 1,27 (>1).

Analisando o difratograma (Figura 10), observa-se a presença das fases cristalinas calcita, merwinita e akermanita e do halo amorfo entre 20° e 35°, característico da EAF. De acordo com a análise semiquantitativa de cristalinidade, realizada pelo software DIFFRAC.EVA, 81,2% se encontra na fase vítrea (amorfa), enquanto 18,8% está na fase cristalina. Utilizando o método do cálculo das áreas por meio do software Origin v 8.0, a quantidade de material amorfo calculado foi 70,2%, enquanto a cristalina foi 29,8%.

Tabela 6 - Caracterização química da escória de alto-forno.

Óxidos	Percentual (%)
SiO ₂	37,73
Al ₂ O ₃	10,91
Fe ₂ O ₃	0,38
CaO	42,00
MgO	6,04
K ₂ O	0,46
Na ₂ O	0,40
TiO ₂	0,52
SO ₃	0,33
Perda ao fogo	1,24

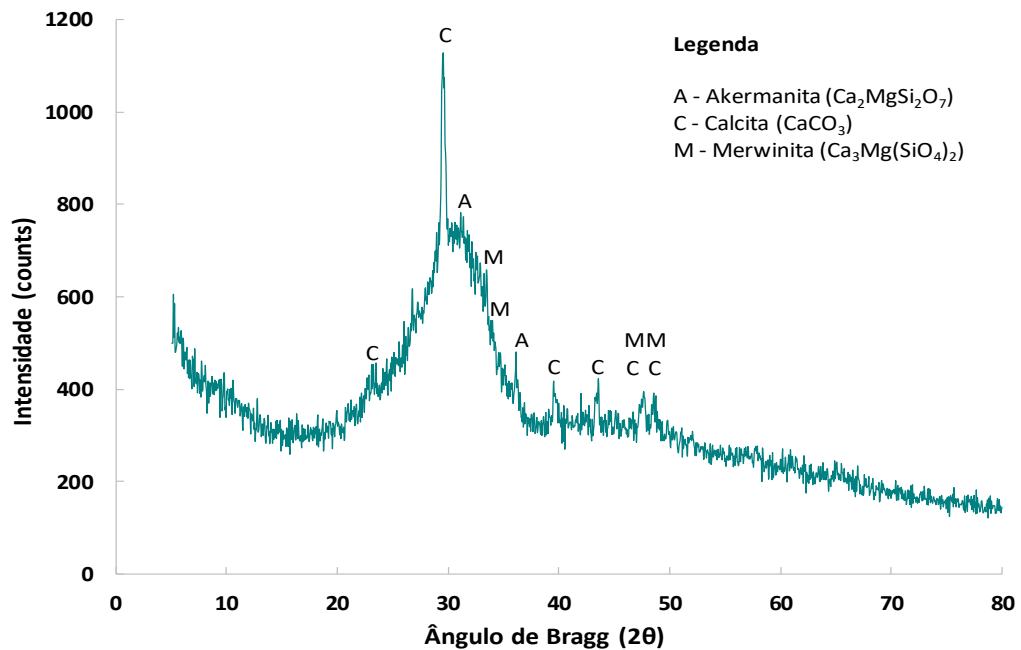
Fonte: O Autor (2022)

Tabela 7 - Caracterização física da escória de alto-forno.

Ensaio	Média
Massa específica (g/cm ³)	2,79
Finura Blaine (m ² /kg)	442,2
Índice de finura - # 200 (%)	0,07*
Resíduo na peneira # 325 (%)	1,33*

* Fonte: CIMENTO MIZU S/A (2019)

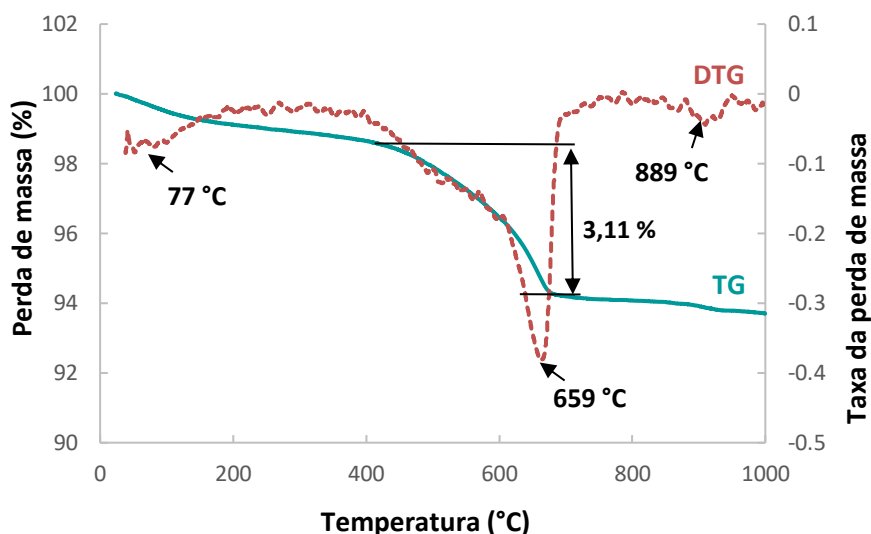
Figura 10 - Difratoograma da escória de alto forno.



Fonte: O Autor (2022)

A análise termogravimétrica (TG) da escória (Figura 11) revelou a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3), cuja perda de massa devido à descarbonatação ocorreu na faixa de temperatura entre 550 e 950 °C (CHANG; CHEN, 2006). Segundo El-Hassan; Shao; Ghoulé (2013), a perda de massa do CaCO_3 pode ocorrer entre 550 e 720 °C quando ele está pobremente cristalino ou entre 720 e 950°C quando o CaCO_3 está cristalino (na forma de calcita). No caso da EAF, percebe-se a presença das duas fases do CaCO_3 : a fase pobremente cristalina está representada pelo pico de perda de massa a 659°C e que se encontra com maior teor; e de forma minoritária, a fase cristalina com o pico de perda de massa a 889°C. Foi também observada uma perda de massa entre 44 e 140°C, com pico em 77°C, que ocorreu devido à perda de umidade da escória.

Figura 11 - Resultado do ensaio de termogravimetria (TG/DTG) da escória de alto forno anidra.



Fonte: O Autor (2022)

3.3.3 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar

A cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) foi obtida junto à Usina Petribu, localizada no município de Lagoa do Itaenga, na região da Zona da Mata Norte do estado de Pernambuco. Na usina, o bagaço da cana era queimado dentro de uma caldeira, sob temperaturas que poderiam variar entre 400 e 800°C. A cinza resultante do processo era conduzida, por meio de dutos, até a lagoa de decantação, onde ficava depositada até ser conduzida para um determinado local da usina. Para este trabalho, a cinza foi coletada antes de chegar à lagoa de decantação, sendo retirada diretamente dos dutos.

Apesar de temperaturas altas serem atingidas no processo de queima do bagaço, a CBC sai da caldeira (*in natura*) com um alto teor de matéria orgânica, devido ao pouco tempo que o bagaço passa na caldeira (cerca de 15 minutos). Como consequência, observou-se um valor de perda ao fogo no total de 35,87% (Tabela 8), cuja quase totalidade ocorreu devido à calcinação da matéria orgânica. Neste cenário, decidiu-se utilizar uma calcinação controlada como processo para retirada da matéria orgânica, aumentando o potencial da CBC como ligante. A cinza bruta foi chamada de B-CBC e a cinza calcinada foi nomeada como C-CBC.

Tabela 8 - Caracterização química dos tipos de CBC.

Óxidos	Percentual (%)	
	B-CBC	C-CBC
SiO ₂	56,42	84,29
Al ₂ O ₃	1,96	3,45
Fe ₂ O ₃	1,05	2,11
CaO	0,94	1,39
MgO	0,84	1,46
K ₂ O	1,62	2,51
Na ₂ O	0,56	1,26
TiO ₂	0,21	0,29
SO ₃	0,07	0,11
Perda ao fogo	35,87	3,12

Fonte: O Autor (2022)

Conforme sugerido por Cordeiro *et al.* (2009), a temperatura considerada ótima para a calcinação da CBC se dá por volta de 600°C, pois nessa temperatura a matéria orgânica é eliminada preservando a amorficidade da sílica e evitando a formação de produtos cristalinos como a cristobalita. Baseando-se nisso, Torres *et al.* (2020) adotou a temperatura de 600°C durante 4 horas e obteve um baixo teor de matéria orgânica e resultados satisfatórios de pozolanicidade. Portanto, a cinza calcinada utilizada nesta pesquisa foi calcinada adotando o mesmo procedimento de Torres *et al.* (2020). Observa-se na Tabela 4 que, após a calcinação, o teor de matéria orgânica decresceu de 35,87% para 3,12%.

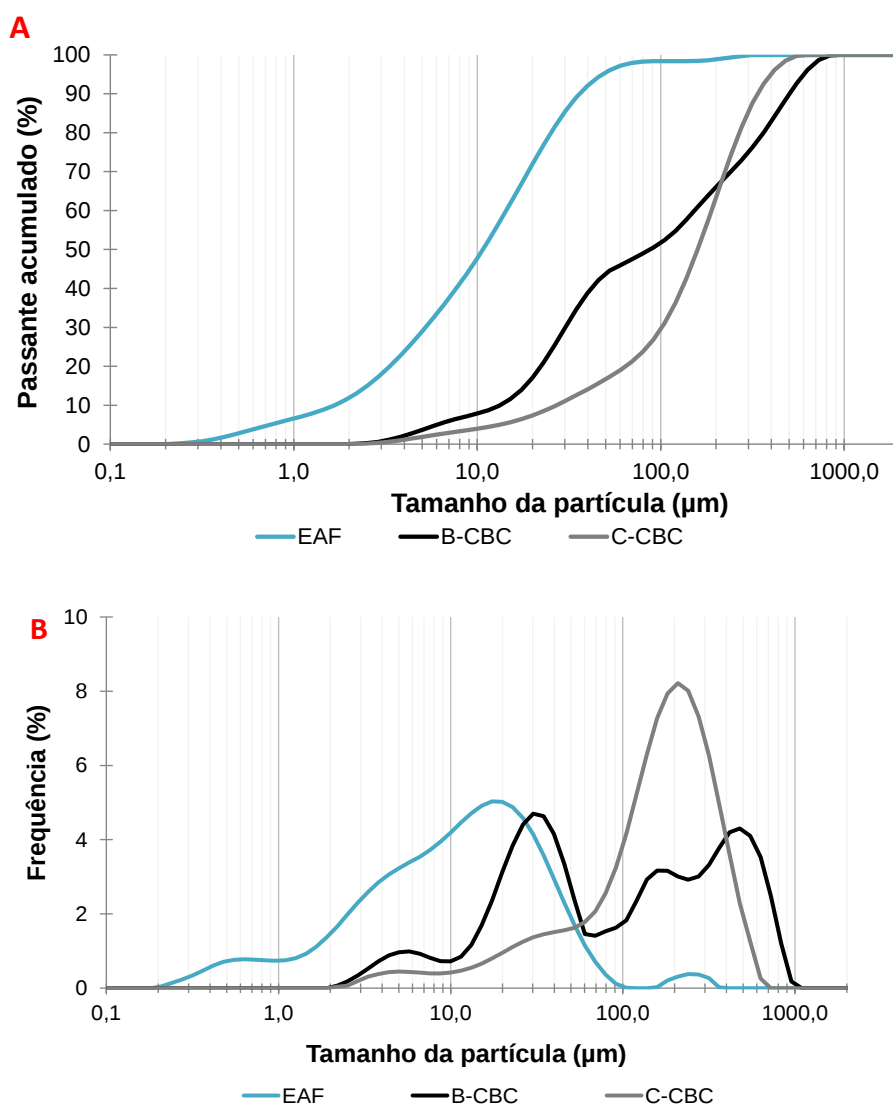
Após a calcinação, foram realizados ensaios de caracterização física e mineralógica. A caracterização física, como mostra a Tabela 9. A Figura 12 mostra os resultados de ensaio de granulometria a laser das cinzas, no formato de distribuição acumulada (A) e discreta (B).

Tabela 9 - Propriedades físicas das cinzas.

Amostra	Massa específica – Le Chatelier (g/cm ³)	Massa específica – picnômetro a gás (g/cm ³)	Finura Blaine média (m ² /kg)	d ₅₀ (µm)
B-CBC	2,15	2,32	-	99,91
C-CBC	2,18	2,62	-	182,01

Fonte: O Autor (2022)

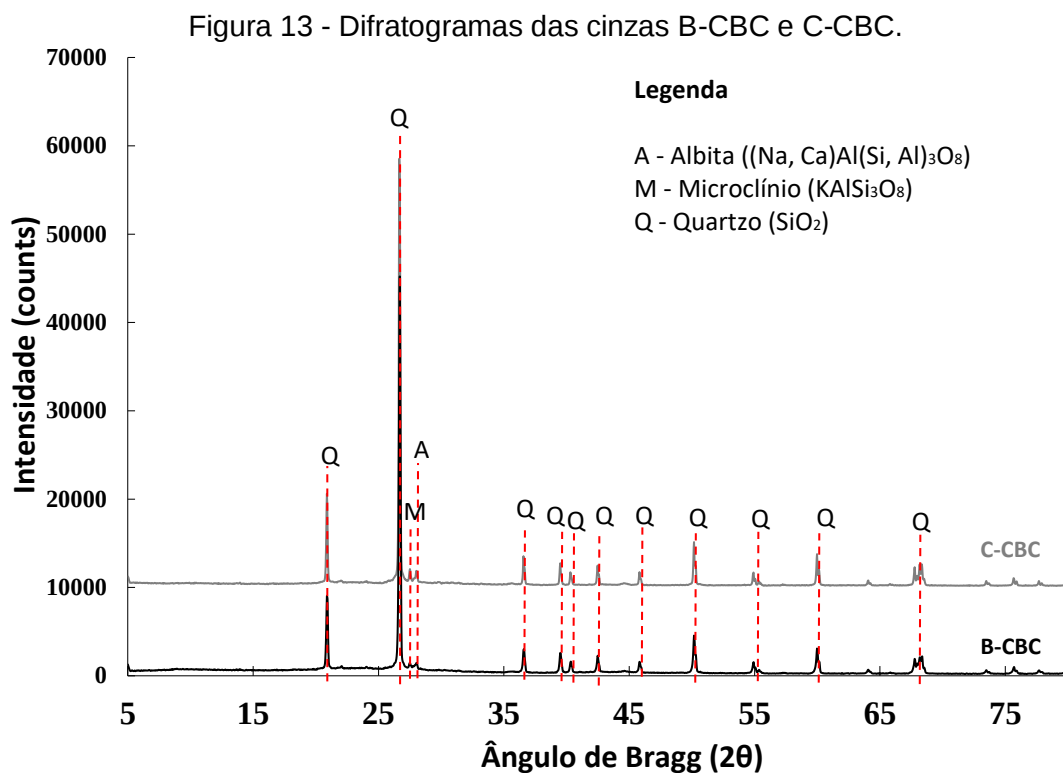
Figura 12 - Distribuição granulométrica acumulada (A) e discreta (B) das cinzas e da EAF.



Fonte: O Autor (2022)

Os difratogramas obtidos a partir da caracterização mineralógica das cinzas estão expostos na Figura 13. Observa-se que as cinzas são compostas, majoritariamente, por quartzo. Isso ocorre devido à contaminação do bagaço com o solo da lavoura, no momento que é coletado para ser conduzido para a caldeira. Além disso, notou-se que após a calcinação os picos de quartzo aumentaram de intensidade, o que confirma que o material calcinado possuía um maior teor de quartzo. Outras fases cristalinas que aparecem em menor teor são a albita e o microclínio. De acordo com a análise semi-quantitativa com o software DIFFRAC.EVA, os teores calculados de material amorfo e cristalino foram respectivamente 35,1% e 64,9% para a C-CBC e 45,6% e 54,4% para a B-CBC.

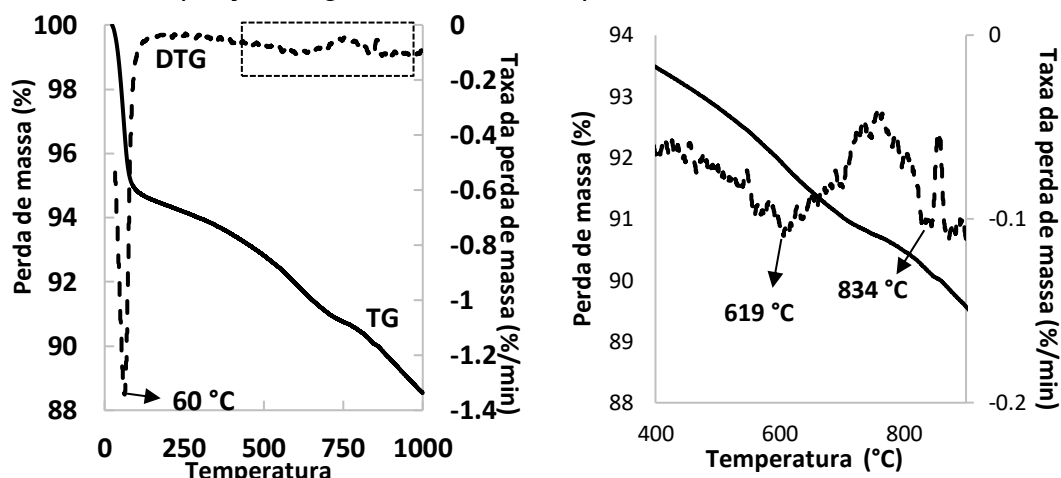
Esta maior quantidade de material amorfo na B-CBC é atribuída à matéria orgânica, a qual diminui após a calcinação.



Fonte: O Autor (2022)

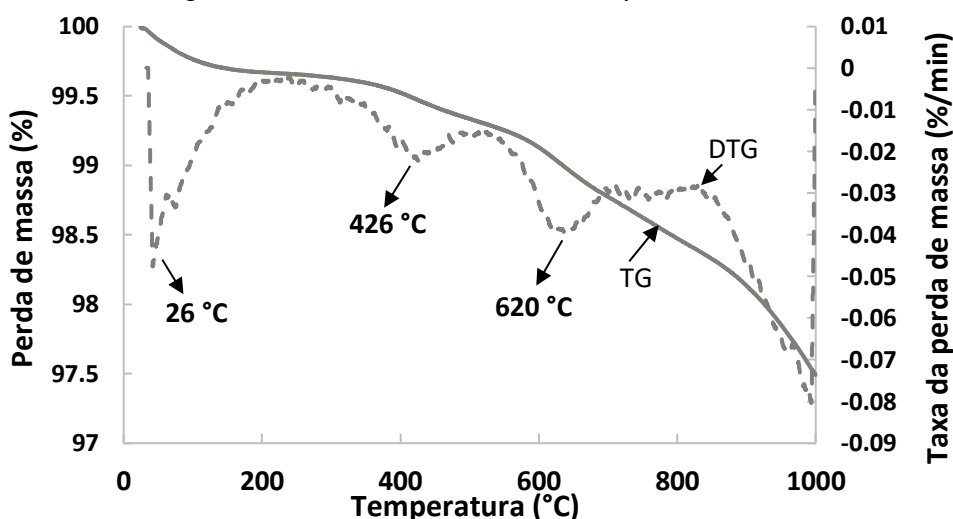
A termogravimetria foi realizada com o intuito de conhecer de forma mais detalhada a composição química das cinzas. Observa-se na Figura 14, referente a B-CBC, uma perda de massa com pico a aproximadamente 60°C, que pode ter sido causada devido à perda de umidade do material. A perda de massa contínua deixa clara a presença significativa de matéria orgânica. Outras perdas de massa foram observadas a 619°C e 834°C, referentes à descarbonatação do CaCO₃. Em relação a C-CBC (Figura 15), destaca-se o pico a 426°C, que pode ter ocorrido devido à decomposição da lignina (CARNEIRO et al., 2013; DOS SANTOS et al., 2011; SANTOS ET AL., 2016) ou devido a processos de volatilização e oxidação (PEREIRA et al., 2015).

Figura 14 - Resultados de TG/DTG para a B-CBC. Do lado direito está exposta uma ampliação do gráfico entre as temperaturas de 400 e 900°C.



Fonte: O Autor (2022)

Figura 15 - Resultados de TG/DTG para a C-CBC.



Fonte: O Autor (2022)

3.3.4 Ativadores alcalinos

Dois ativadores alcalinos foram utilizados nesta pesquisa: silicato de sódio e o metassilicato de sódio. A seguir serão apresentadas características dos ativadores.

3.3.4.1 Silicato de sódio

Em trabalhos anteriores, Melo Neto (2002) e Araújo Júnior (2019) produziram argamassa e concreto, respectivamente, com escória ativada por soluções de silicato de sódio com módulos de sílica iguais a 1,71 e 1,73. Nestes trabalhos foram

obtidos valores de resistência à compressão (acima de 100 MPa) superiores aos que se normalmente observa na literatura. Portanto, visando produzir pastas, argamassas e concretos com o máximo desempenho mecânico, buscou-se utilizar um silicato com Ms na faixa de 1,7.

O silicato de sódio foi fornecido pela empresa Pernambuco Química S/A com um módulo de sílica (relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) de 1,71. Como a empresa produzia silicatos com Ms maiores que 2,8 para outras indústrias químicas, as amostras com $\text{Ms} = 1,7$ foram especialmente preparadas para este trabalho. As especificações técnicas fornecidas pela empresa estão na Tabela 10:

Tabela 10 - Propriedades do silicato de sódio.

Propriedade	Resultado
Estado físico (25°C)	Líquido
Na_2O (%)	16,61
SiO_2 (%)	28,39
Sólidos totais (%)	45,00
Relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	1,71

Fonte: PERNAMBUCO QUÍMICA S/A (2020)

3.3.4.2 Metassilicato de sódio

Assim como o silicato de sódio, o metassilicato também foi fornecido pela empresa Pernambuco Química S.A., que é comercializado na sua forma pentahidratada ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Diferentemente do silicato de sódio, não foi possível produzir um metassilicato diferente do usualmente comercializado pela empresa. As propriedades do metassilicato são mostradas na Tabela 11:

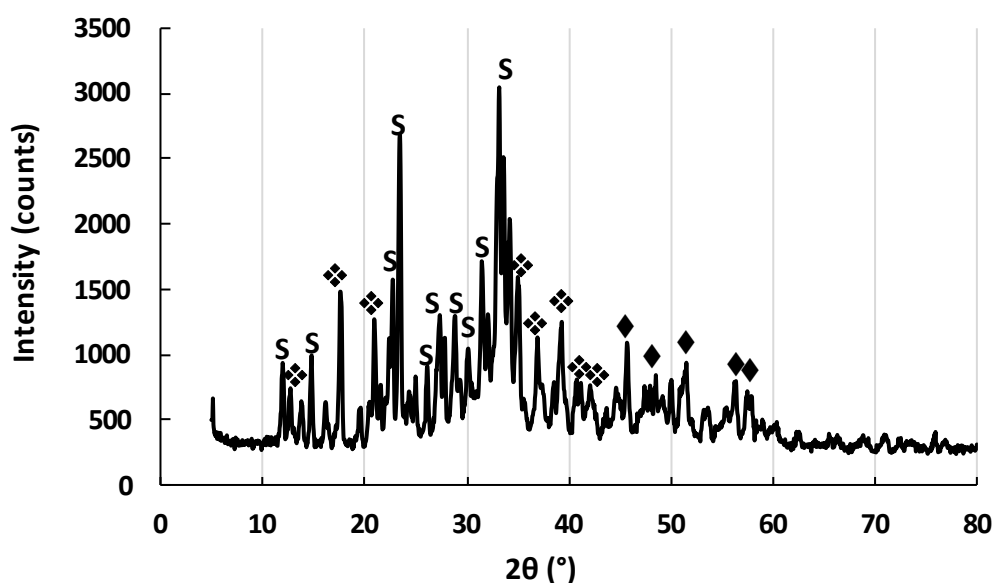
Tabela 11 - Propriedades do silicato de sódio.

Propriedade	Resultado
Estado físico (25°C)	Pó
Na_2O (%)	28,82
SiO_2 (%)	28,36
H_2O (%)	42,82
Relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	0,98

Fonte: PERNAMBUCO QUÍMICA S/A (2020)

O difratograma do metassilicato de sódio, conforme exposto na Figura 16, revelou a presença de compostos hidratados com silício (Si) e sódio (Na), como o silicato de sódio hydrogenado hidratado ($\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), e silicato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Figura 16 - Difratograma do metassilicato de sódio, mostrando a presença de fases identificadas como silicato de sódio hydrogenado hidratado (S), silicato de sódio ($\diamond$), e silicato de sódio hidratado ($\blacklozenge$).

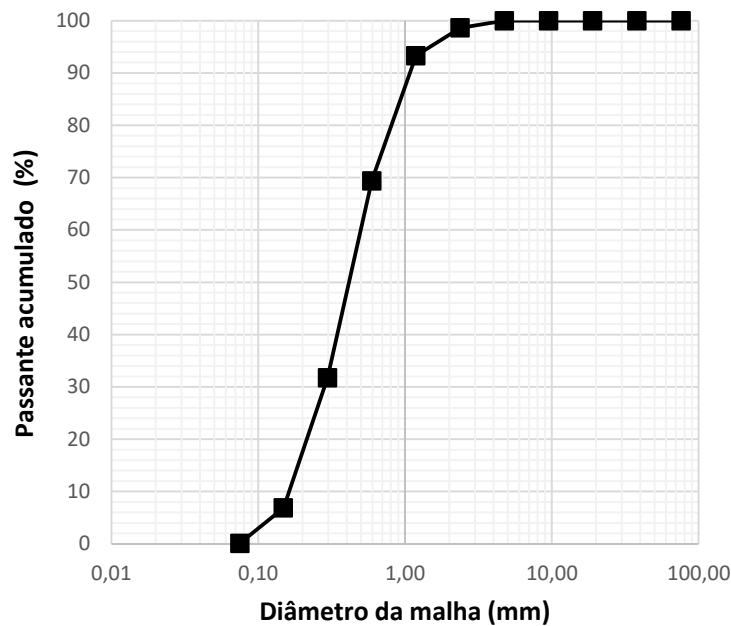


Fonte: O Autor (2022)

3.3.5 Agregado miúdo

Para a preparação das argamassas foi utilizada uma areia quartzosa, cuja curva granulométrica média está exposta na Figura 17. Os parâmetros granulométricos obtidos pelo ensaio de granulometria por peneiramento foram: módulo de finura = 2,00; diâmetro máximo característico = 2,38 mm; d_{10} = 0,1689 mm; d_{30} = 0,3196 mm; d_{50} = 0,4455 mm; e d_{60} = 0,5052 mm. Com base nos diâmetros característicos, também foram calculados o Grau de Uniformidade (G_u = 2,99) e o Grau de Curvatura (G_c = 1,20). Com base nos dados citados, pode-se concluir que o agregado miúdo utilizado se caracterizou como uma areia fina uniforme bem graduada.

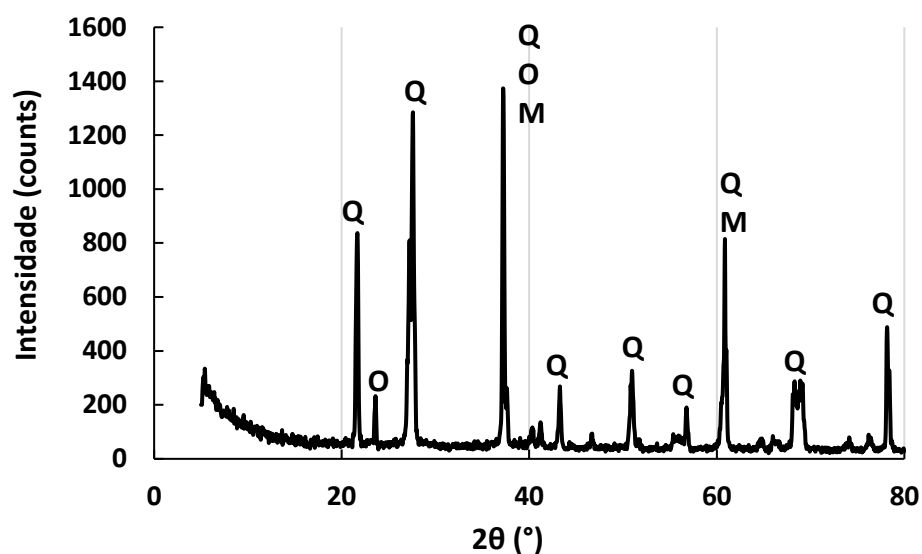
Figura 17 - Curva granulométrica do agregado miúdo utilizado.



Fonte: O Autor (2022)

Em relação à composição mineralógica da areia, o ensaio de difração de raios-X revelou que, além de quartzo (SiO_2), outras fases mineralógicas em menor quantidade foram encontradas, como ortoclásio (KAlSi_3O_8) e muscovita ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A Figura 18 mostra o difratograma da areia com a indicação das fases mineralógicas encontradas.

Figura 18 - Difratograma da areia mostrando a presença de quartzo (Q), ortoclásio (O), e muscovita (M).



Fonte: O Autor (2022)

3.4 VARIÁVEIS

Quatro fatores nortearam a definição das variáveis no programa experimental: o teor de CBC, o tipo e concentração de ativadores, relação água/ligante e a dosagem das argamassas.

3.4.1 Teores de cinza do bagaço da cana-de-açúcar

Devido a diferença de massa específica entre a EAF e os tipos de CBC, foram realizadas **substituições em volume** da escória por cada um dos dois tipos de cinza (B-CBC e C-CBC). Os teores foram definidos em 10, 30, 50 e 70% para pastas e argamassas com o objetivo de se analisar desde um baixo teor (10%) até um elevado teor de incorporação (70%), para analisar a incorporação máxima possível de CBC.

3.4.2 Tipo e concentração de ativadores

Dois ativadores alcalinos foram escolhidos, conforme descrição no tópico 3.3.3.2. Uma das variáveis mais importantes na dosagem de materiais álcali-ativados é a massa de sólidos alcalinos que, no caso do metassilicato e do silicato de sódio, se trata da dosagem de Na_2O (%). Visando obter uma melhor compreensão do efeito do teor de Na_2O nas misturas, decidiu-se utilizar desde teores considerados baixos para ativação, como teores mais altos. Portanto, os teores de Na_2O foram definidos em: 3,0, 4,5, 6,0 e 7,5%. Estes teores são calculados em função da massa de ativador em relação à massa total de ligante da mistura (precursores + sólidos dos ativadores), conforme a Eq. 1.

Em seguida, a massa de ativador foi calculada em função da proporção ativadores/total de ligantes e do teor de sólidos do ativador adquirido. Em relação à proporção ativadores/ligantes, o valor escolhido foi 0,1215, o mesmo dos trabalhos de Melo Neto; Cincotto; Repette (2008) e Araújo Júnior (2019). Por outro lado, o teor de sólidos pode variar dependendo das limitações da fábrica e da demanda do cliente, que ficou em 45,00 % para o silicato de sódio e 57,18 % para o metassilicato.

$$\text{Na}_2\text{O} (\%) = \frac{m_{\text{sólidos}}}{m_{\text{ligante}}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$m_{ativador} = \left[\frac{12,15 \cdot (m_{EAF} + m_{CBC})}{87,85} \right] \div (m_{H_2O} / m_{sólidos}) \quad (\text{Eq.2})$$

Onde:

$m_{ativador}$ é a massa de silicato ou metassilicato utilizada na mistura;

m_{EAF} é a massa de escória de alto forno;

m_{CBC} é massa de cinza do bagaço da cana-de-açúcar;

m_{H_2O} é a massa de água constituinte no ativador; e

$m_{sólidos}$ é a massa de sólidos do ativador.

$m_{ligante}$ é massa total de ligante.

3.4.3 Relação água/ligante

Em um estudo preliminar (Capítulo 4, artigo 1) realizado com pastas com relação $a/lig = 0,28$ e 10% CBC *in natura*, observou-se uma baixa fluidez das misturas que poderia inviabilizar a incorporação de teores de 30 e 50% de CBC. Portanto, para os estudos em pastas e argamassas foram definidas três relações água/ligante (a/lig): 0,45, 0,55 e 0,65.

Ressalta-se que 55% do silicato de sódio no estado líquido é composto por água, a qual deve fazer parte do cálculo da água total da mistura. Por outro lado, o metassilicato, vendido na sua forma sólida, possuía 42,82% de água quimicamente combinada. Desta maneira, existem duas formas de dosar a água a ser adicionada na mistura quando se utiliza o metassilicato: considerando ou não a água quimicamente combinada como parte da água do sistema. A literatura sobre esse aspecto é recente e discordante. Luukkonen *et al.* (2020) afirmam que devido à baixa velocidade de dissolução do metassilicato, o mais apropriado é não considerar sua água quimicamente combinada como água do sistema. Por outro lado, Dong; Elchalakani; Karrech (2020) afirmam que mesmo se dissolvendo lentamente, a água quimicamente combinada do metassilicato tem uma contribuição significativa no sistema, por isso deve ser considerada na relação água/ligante.

Diante deste cenário, optou-se por moldar corpos de prova com o intuito de verificar o impacto de se considerar ou não a água quimicamente combinada nas propriedades das misturas. A relação água/ligante nestas misturas foi 0,45, e o percentual de Na_2O para dosagem do ativador foi 4,5%. Ao não considerar a água quimicamente combinada, observou-se que as misturas apresentaram excessiva fluidez, chegando a exsudar em alguns casos, e apresentaram valores de resistência à compressão aos 7 dias entre 0 e 5 MPa, ou seja, em alguns casos não houve

endurecimento. Por outro lado, considerando a água quimicamente combinada, a resistência ficou na faixa de 25 MPa e as misturas ficaram com fluidez semelhante às misturas preparadas com silicato de sódio sob condições semelhantes. Portanto, de acordo com estes resultados, decidiu-se adotar a água quimicamente combinada do metassilicato como participante do sistema e ela foi contabilizada na relação água/ligante.

Ao final, o cálculo da quantidade de água adicional (m_{ad}) nas misturas foi definido como a massa de água requerida para atingir uma determinada relação água/ligante descontando a água do ativador, conforme a Eq. 3:

$$m_{ad} = [(m_{ligante} \cdot 0,45) \cdot a/lig] - m_{ativador} \cdot (água_{ativador}) \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

$m_{ligante}$ é a massa de ligante, incluindo a EAF, CBC e os sólidos dos ativadores;

$m_{ativador}$ é a massa do ativador; e

$água_{ativador}$ é o teor de água no ativador, que é 0,55 para silicato de sódio e 0,4282 para o metassilicato.

Como visto na literatura, os sólidos do ativador alcalino também participam da formação dos produtos hidratados. Portanto, a massa total de ligante ($m_{ligante}$) foi calculada como:

$$m_{ligante} = m_{EAF} + m_{CBCA} + (m_{ativador} \cdot sólidos_{ativador}) \quad (\text{Eq.4})$$

Onde:

$sólidos_{ativador}$ é o teor de sólidos do ativador.

3.4.4 Dosagem das argamassas

A proporção ligante:areia escolhida para a confecção das argamassas foi de 1:2, na qual foi obtida uma consistência adequada para a compactação das misturas, além de não ter sido verificada algum tipo de segregação ou exsudação. Assim como na dosagem das pastas, o total de ligante foi considerado como a soma da escória mais a cinza e dos sólidos do silicato.

3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental seguiu o principal objetivo de avaliar os efeitos da incorporação da CBC em misturas à base de escória álcali-ativada. A fim de atingir o principal objetivo desta tese, um extenso programa experimental foi desenvolvido, que envolveu ensaios químicos e de microestrutura em pastas e ensaios físicos e mecânicos macroestruturais em argamassas. O resumo do programa experimental está exposto na Tabela 12. A seguir são detalhados os ensaios realizados em pastas e argamassas.

Tabela 12 - Resumo do programa experimental.

Ensaio	Teores de CBC (B-CBC e C-CBC)	Teor de Na ₂ O (%) (MS e SS)	a/lig	Idades de cura
Difração de raios-X	0, 10, 30, 50 e 70 %	3,0, 4,5, 6,0 e 7,5	0,45	3 e 28 dias
Termogravimetria	0, 30 e 70 %	3,0, 4,5, 6,0 e 7,5	0,45	28 dias
Microscopia eletrônica de varredura	0 e 50 %	6,0 e 7,5	0,45	28 dias
Espectroscopia de infravermelho	0, 10 e 50 %	3,0, 4,5, 6,0 e 7,5	0,45	28 dias
Flow table (mesa de consistência)	0, 10, 30, 50 e 70 %	3,0, 4,5, 6,0 e 7,5	0,45 0,55 0,65	Estado plástico
Resistência à compressão	0, 10, 30, 50 e 70 %	3,0, 4,5, 6,0 e 7,5	0,45 0,55 0,65	3, 7 e 28 dias
Resistência à tração na flexão	0, 10, 30, 50 e 70 %	3,0, 4,5, 6,0 e 7,5	0,45 0,55 0,65	28 dias
Módulo de elasticidade dinâmico	0, 10, 30, 50 e 70 %	3,0, 4,5, 6,0 e 7,5	0,45 0,55 0,65	3, 7 e 28 dias
Absorção de água	0, 10, 30, 50 e 70 %	3,0, 4,5, 6,0 e 7,5	0,45 0,55 0,65	28 dias

Fonte: O Autor (2022)

3.5.1 Planejamento experimental dos ensaios em pasta

A seguir serão discutidos os motivos para definição das variáveis dos ensaios de difração de raios-X, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho.

3.5.1.1 Difração de raios – X

A técnica da difração de raios-X permite a identificação das fases minerais presentes nas pastas, sendo então possível analisar a influência da CBC. Além disso, existe uma associação entre a intensidade do pico e o percentual da fase, possibilitando também a verificação das reações de hidratação ao longo do tempo. O arranjo experimental para os ensaios de DRX (Tabela 13) foi definido adotando-se como variáveis: o tipo (B-CBC e C-CBC) e o percentual (0, 10, 30, 50 e 70%) de CBC, o tipo de ativador alcalino (silicato e metassilicato de sódio) e a concentração de Na_2O (%) do ativador alcalino, as quais foram definidas em 3,0, 4,5, 6,0 e 7,5% para os ensaios sem CBC, e foram reduzidas para 4,5 e 6,0% para os ensaios com CBC. A relação água/ligante das misturas para esta análise foi mantida em 0,45.

3.5.1.2 Termogravimetria

Por meio dos resultados de perda de massa obtidos nos ensaios de termogravimetria (TG), foi possível identificar a composição química das amostras. As variáveis para este ensaio foram: o tipo (B-CBC e C-CBC) e percentuais (0, 30 e 70%) de CBC; tipo de ativador (MS e SS); concentração do teor de Na_2O do ativador. A Tabela 14 mostra um resumo do arranjo experimental para os ensaios de TG.

3.5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a identificação da morfologia dos compostos hidratados das pastas. Além disso, com a acoplação do equipamento de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), é possível a identificação dos compostos químicos presentes nas fases identificadas pelo MEV.

Devido ao alto custo para a realização do ensaio, houve uma redução do programa experimental em relação aos outros ensaios. As variáveis foram: tipo (B-CBC e C-CBC) e percentual de CBC (0 e 50%) e tipo de ativador alcalino (MS e SS).

A relação água/ligante das misturas foi mantida em 0,45. O resumo do arranjo experimental está exposto na Tabela 15.

Tabela 13 - Arranjo experimental para os ensaios de DRX.

Identificação	Tipo de CBC	Teor de CBC (%)	Tipo de ativador	Concentração de Na ₂ O (%) do ativador	Idade das amostras
1	---	---	MS	3,0	3 e 28 dias
2			MS	4,5	
3			MS	6,0	
4			MS	7,5	
5			SS	3,0	
6			SS	4,5	
7			SS	6,0	
8			SS	7,5	
9	B-CBC	10	MS	4,5	3 e 28 dias
10		10	MS	6,0	
11		30	MS	4,5	
12		30	MS	6,0	
13		50	MS	4,5	
14		50	MS	6,0	
15		70	MS	4,5	
16		70	MS	6,0	
17		10	SS	4,5	
18		10	SS	6,0	
19		30	SS	4,5	
20		30	SS	6,0	
21		50	SS	4,5	
22		50	SS	6,0	
23		70	SS	4,5	
24		70	SS	6,0	
25	C-CBC	10	MS	4,5	3 e 28 dias
26		10	MS	6,0	
27		30	MS	4,5	
28		30	MS	6,0	
29		50	MS	4,5	
30		50	MS	6,0	
31		70	MS	4,5	
32		70	MS	6,0	
33		10	SS	4,5	
34		10	SS	6,0	
35		30	SS	4,5	
36		30	SS	6,0	
37		50	SS	4,5	
38		50	SS	6,0	
39		70	SS	4,5	
40		70	SS	6,0	

Fonte: O Autor (2022)

Tabela 14 - Arranjo experimental para os ensaios de termogravimetria

Identificação	Tipo de CBC	Teor de CBC (%)	Tipo de ativador	Concentração de Na ₂ O do ativador (%)	Idades de ensaio
1	---	---	MS	3,0	28 dias
2			MS	4,5	
3			MS	6,0	
4			MS	7,5	
5			SS	3,0	
6			SS	4,5	
7			SS	6,0	
8			SS	7,5	
9	B-CBC	30	MS	4,5	28 dias
10		30	MS	6,0	
11		70	MS	4,5	
12		70	MS	6,0	
13		30	SS	4,5	
14		30	SS	6,0	
15		70	SS	4,5	
16		70	SS	6,0	
17	C-CBC	30	MS	4,5	28 dias
18		30	MS	6,0	
19		70	MS	4,5	
20		70	MS	6,0	
21		30	SS	4,5	
22		30	SS	6,0	
23		70	SS	4,5	
24		70	SS	6,0	

Fonte: O Autor (2022)

Tabela 15 – Arranjo experimental para os ensaios de MEV

Identificação	Tipo de CBC	Teor de CBC (%)	Teor de ativador	Concentração de Na ₂ O do ativador (%)	Idades de ensaio
1	---	---	MS	6,0	28 dias
2			MS	7,5	
3			SS	6,0	
4			SS	7,5	
5	B-CBC	50	MS	6,0	28 dias
6		50	SS	6,0	
7	C-CBC	50	MS	6,0	28 dias
8		50	SS	6,0	

Fonte: O Autor (2022)

3.5.1.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

O ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizado com o intuito de obter informações das ligações químicas das amostras. Neste ensaio, as variáveis adotadas foram: tipo (B-CBC e C-CBC) e percentual de CBC (0, 10 e 50%); tipo (MS e SS) e concentração de Na₂O do

ativador. A Tabela 16 expõe o resumo do arranjo experimental para os ensaios de FTIR.

Tabela 16 – Arranjo experimental para os ensaios de FTIR

Identificação	Tipo de CBC	Teor de CBC (%)	Tipo de ativador	Concentração de Na ₂ O do ativador (%)	Idades de ensaio
1	---	---	MS	3,0	28 dias
2			MS	4,5	
3			MS	6,0	
4			MS	7,5	
5			SS	3,0	
6			SS	4,5	
7			SS	6,0	
8			SS	7,5	
9	B-CBC	10	MS	4,5	28 dias
10		10	MS	6,0	
11		50	MS	4,5	
12		50	MS	6,0	
13		10	SS	4,5	
14		10	SS	6,0	
15		50	SS	4,5	
16		50	SS	6,0	
17	C-CBC	10	MS	4,5	28 dias
18		10	MS	6,0	
19		50	MS	4,5	
20		50	MS	6,0	
21		10	SS	4,5	
22		10	SS	6,0	
23		50	SS	4,5	
24		50	SS	6,0	

Fonte: O Autor (2022)

3.5.2 Planejamento experimental dos ensaios em argamassa

Os ensaios com argamassa visaram viabilizar a avaliação do comportamento mecânico das misturas, uma vez que o uso de areia nas misturas reduziu significativamente o volume de precursores e ativadores utilizados. Os ensaios realizados na argamassa foram resistência à compressão, módulo de elasticidade dinâmico, resistência à tração na flexão e absorção de água.

Para os ensaios de resistência à compressão e módulo de elasticidade dinâmico, os ensaios foram realizados aos 3, 7 e 28 dias de idade. Os ensaios de tração na flexão e absorção de água foram realizados somente aos 28 dias de idade. O arranjo fatorial dos ensaios em argamassa está exposto na Tabela 17.

Tabela 17 – Arranjo fatorial dos ensaios de argamassa.

Fatores (1, 2, 3, 4, ...)	Níveis (A, B, C, D, E, ...)
1 – Teor de CBC	A – 0% B – 10% C – 30% D – 50% E – 70%
2 – Tipo de CBC	A – B-CBC B – C-CBC
3 – Relação água/ligante	A – 0,45 B – 0,55 C – 0,65
4 – Tipo de ativador alcalino	A – MS B – SS
5 – Concentração de Na₂O do ativador (%)*	A – 3,0 B – 4,5 C – 6,0 D – 7,5

Fonte: O Autor (2022)

*A concentração de Na₂O para os ensaios com CBC foram 4,5 e 6,0%.

A quantidade de corpos de prova utilizados por ensaio está exposta na Tabela 18. Observa-se que, para todo o programa experimental, foram preparadas 56 misturas de argamassa. Como foram utilizados 12 corpos de prova cilíndricos e 3 corpos de prova prismáticos por mistura, ao final, totalizou-se 672 corpos de prova cilíndricos e 168 corpos de prova prismáticos. Nas amostras aos 28 dias, a utilização de 6 corpos de provas permitiu a realização de análises estatísticas como o teste-T e a ANOVA, que estão mencionadas nos artigos escritos.

Tabela 18 – Quantidade de corpos de prova utilizados nos ensaios de argamassa.

Ensaio	Idade do corpo de prova	Quantidade de corpos de prova para cada média
Resistência à compressão	3 dias	3
	7 dias	3
	28 dias	6
Resistência à tração na flexão	28 dias	3
Módulo de elasticidade dinâmico	3 dias	3
	7 dias	3
	28 dias	6
Absorção de água	28 dias	3

Fonte: O Autor (2022)

3.6 PROCEDIMENTOS DE ENSAIOS

O programa experimental desta tese utilizou pastas e argamassas para a realização dos ensaios. Portanto, protocolos diferentes foram utilizados na preparação e cura das amostras. A seguir são detalhados estes procedimentos, além das configurações utilizadas na realização dos ensaios conduzidos em pastas (difração de raios-X, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura,

espectroscopia de infravermelho) e argamassas (consistência no estado fresco, resistência à compressão, resistência à tração na flexão, módulo de elasticidade dinâmico e absorção de água).

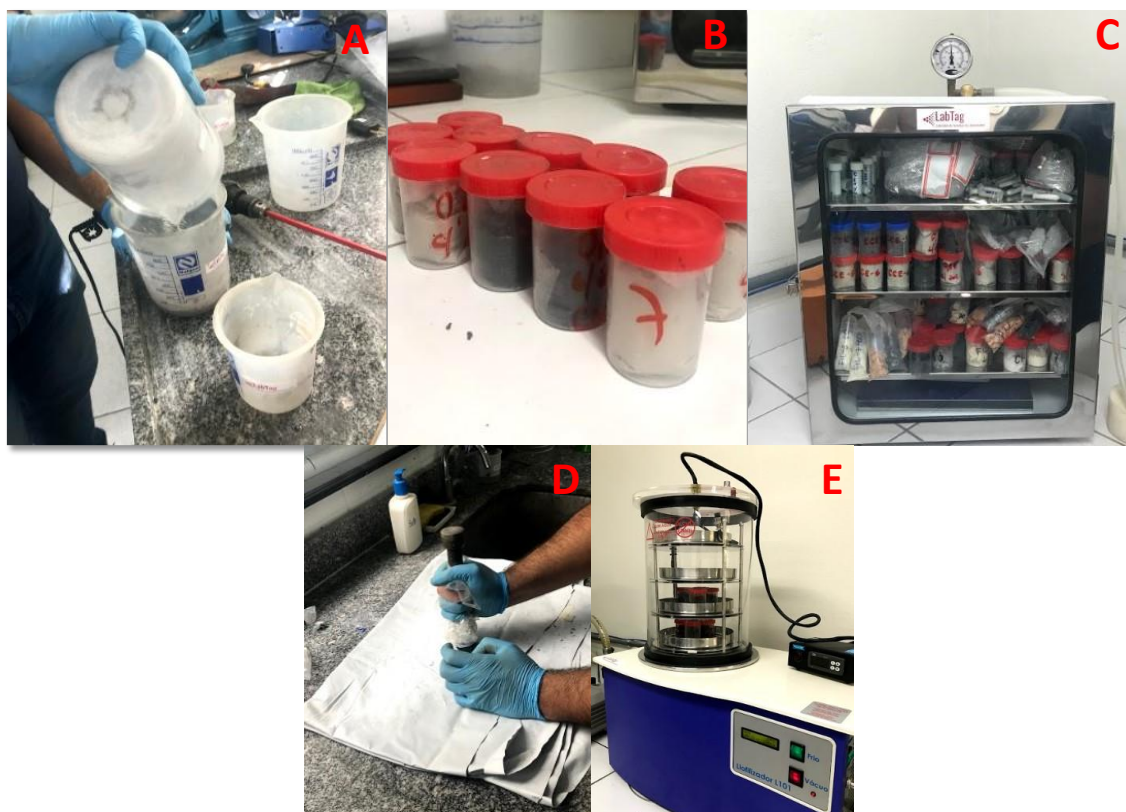
3.6.1 Preparação das pastas

As pastas foram preparadas em laboratório ($T = 23^{\circ}\text{C}$), cujas proporções de escória, cinza, água e ativadores estão detalhadas no subcapítulo “3.3 VARIÁVEIS”. Água deionizada foi utilizada na preparação das pastas, obtida por meio de um filtro deionizador.

Em seguida, as pastas foram misturadas em um béquer, por meio de *mixer*. Após a mistura, as pastas foram inseridas em saquinhos plásticos, que foram fechados e colocados dentro de recipientes plásticos vedados. As amostras foram colocadas dentro de um dessecador, em temperatura ambiente, até a data de parada da hidratação. O dessecador possuía, no seu interior, uma porção de sílica gel, para evitar o acúmulo de umidade e hidróxido de bário, como um “material de sacrifício” para evitar a carbonatação das pastas.

Para os ensaios de DRX, TG e FTIR, a hidratação foi interrompida imergindo as amostras em um recipiente de nitrogênio líquido e a água congelada foi retirada por liofilização. Antes da liofilização, as amostras foram trituradas e armazenadas em um freezer a -30°C . A liofilização garantiu a retirada apenas da água livre e interlamelar do C-S-H, diferentemente de uma secagem em estufa, na qual parte da água quimicamente combinada do C-S-H pode ser retirada. Após a liofilização, as pastas foram novamente colocadas em um recipiente vedado no dessecador até a realização dos ensaios. A Figura 19 mostra um passo a passo com as etapas da preparação das pastas.

Figura 19 - Etapas de preparação das pastas: (A) Preparação das pastas no béquer; (B) Acondicionamento nos recipientes plásticos; (C) Dessecador; (D) Trituração das amostras para liofilização; (E) Liofilizador.



Fonte: O Autor (2022)

Após ficarem acondicionadas no dessecador, as amostras foram beneficiadas para os ensaios de DRX, TG e FTIR. O processamento envolveu a pulverização das pastas em um moinho analítico, e posteriormente o peneiramento na peneira nº 200 (75 μm). Apenas a amostra passante foi reservada para os ensaios, enquanto a amostra retida na peneira foi descartada. As amostras preparadas foram novamente acondicionadas no dessecador até o ensaio. A Figura 20 mostra a etapa de pulverização e peneiramento das amostras.

Figura 20 - Etapas de pulverização com moinho analítico (A) e peneiramento na peneira n° 200 (B).



Fonte: O Autor (2022)

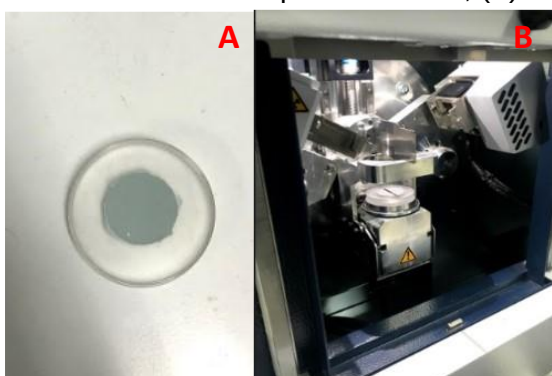
3.6.2 Difração de raios-X

Foi utilizado um difratômetro da Bruker modelo D2-Phaser, radiação Cu α , comprimento de onda 1,54 Å e as configurações utilizadas nos ensaios foram: passo angular 0,05°, velocidade de varredura de 5,2°/min, faixa angular 5 – 80° (2 θ), e velocidade de rotação do porta-amostra em 15 rpm. As ferramentas utilizadas no difratômetro foram um feixe convergente de 1mm, um *air-scatter* de 3 mm e um filtro de Ni de 0,5 mm. O *air scatter* e o filtro de Ni foram utilizados para diminuir os efeitos da fluorescência do Fe.

As pastas estavam na forma de pó, e foram obtidas após serem pulverizadas em um moinho. Após este procedimento, as amostras foram peneiradas na peneira n° 200, e a fração passante foi separada para o ensaio. Cada amostra foi condicionada em um porta-amostra de PMMA (acrílico), e foram compactadas com auxílio de uma placa de vidro de 50x50 mm, procedimento que foi realizado de forma com que as partículas não adotassem uma orientação preferencial, o que poderia levar a erros na análise. A Figura 21 mostra o porta amostra preenchido e o difratograma utilizado.

A análise dos difratogramas foi realizada por meio do software DIFFRAC.EVA, versão 4.2.2. Por meio da análise qualitativa foi possível identificar os compostos hidratados formados nas pastas.

Figura 21 - (A) Amostra acondicionada no porta-amostra; (B) Interior do difratrômetro.



Fonte: O Autor (2019)

3.6.3 Termogravimetria

Assim como no ensaio de DRX, as amostras utilizadas na termogravimetria (TG) estavam na forma de pó. O objetivo da TG é identificar os compostos por meio da perda de massa que pode ocorrer por causa de uma reação química de desidratação (perda da água), desidroxilação (perda do radical OH) ou descarboxilação (perda do CO₂).

O ensaio foi realizado por meio de um equipamento da marca Mettler Toledo, e as configurações utilizadas foram: faixa de temperatura de 30 a 1000°C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de N₂ de 40 mL/min.

3.6.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

O ensaio de espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi realizado por meio de um espectrômetro da marca PerkinElmer modelo Spectrometer 400. Os ensaios foram conduzidos utilizando 16 ciclos e varrendo um intervalo de 4000 a 500 cm⁻¹. Não foi possível realizar o ensaio abaixo de 500 cm⁻¹ devido à limitação do equipamento.

3.6.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica avançada para investigação científica de materiais cimentícios (SCRIVENER *et al.*, 2015). As amostras foram ensaiadas após a hidratação ser parada aos 28 dias de cura. O microscópio utilizado foi um microscópio Mira 3 TESCAN, dotado de um feixe eletrônico por emissão de campo (FEG), o que permitiu uma melhor resolução das

micrografias em relação ao microscópio tradicional com filamento de tungstênio. Um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) foi acoplado ao microscópio para a identificação das fases químicas presentes nas micrografias. As análises foram realizadas diretamente na fratura, utilizando-se feixe de elétrons secundários, o que permitiu uma melhor observação da morfologia dos produtos hidratados.

3.6.6 Preparação das argamassas

As argamassas foram preparadas variando três relações água/ligante: 0,45, 0,55 e 0,65. As proporções de materiais estão descritas no item 3.3. A proporção ligante:areia utilizada foi 1:2. A confecção das argamassas foi realizada por meio de um misturador mecânico. A mistura das argamassas seguiu diferentes roteiros para os ativadores metassilicato de sódio (MS) e silicato de sódio (SS). O MS foi adicionado à água e misturado por 1 minuto. Este procedimento teve como objetivo dissolver parcialmente o MS em água. Posteriormente, EAF e CBC foram adicionados e misturados por 5 minutos e 30 segundos para um total de 6 minutos e 30 segundos. No caso de SS, a água adicional foi adicionada a BFS, SBA e 50% de silicato de sódio. A mistura ocorreu por 4 minutos e 30 segundos, e então o SS restante foi adicionado à mistura. A mistura ocorreu por mais de 1 min, totalizando 5 minutos e 30 segundos. Este protocolo de mistura foi adaptado da norma brasileira para preparação de argamassas de cimento para ensaios de resistência à compressão.

Para o ensaio de resistência à compressão, foram utilizadas formas cilíndricas (diâmetro x altura) 50 x 100 mm na preparação dos corpos de prova (ABNT NBR 7215:2019); para o ensaio de tração na flexão, foram utilizados corpos de prova prismáticos 4 x 4 x 16 cm, conforme prescrito na NBR 16738 (ABNT, 2019). As misturas foram compactadas por meio de um soquete em quatro camadas, com 30 golpes sendo aplicados em cada camada. Vinte e quatro horas após a moldagem, os corpos de prova foram desmoldados e submetidos à cura submersa em água saturada com cal até a data de realização dos ensaios.

3.6.7 Ensaio de consistência

Antes da moldagem dos corpos de prova, a consistência das misturas foi avaliada por meio do ensaio da mesa de consistência (*flow-table*), conforme a NBR

13276 (ABNT, 2016), semelhante a norma americana C1437-20 (ASTM, 2020). Neste ensaio, a mistura foi compactada em molde tronco-cônico e, após o molde ser retirado, 30 golpes realizados em 30 segundos por meio de uma manivela causaram o espalhamento da mistura na mesa. Imediatamente após o último golpe, três diâmetros foram medidos, e a média destes três valores foi considerada com o diâmetro de espalhamento.

3.6.8 Resistência à compressão

A resistência à compressão foi realizada nas idades de 3, 7 e 28 dias. O rompimento dos corpos de prova foi realizado por meio de uma prensa eletrônica da marca Shimadzu modelo Autograph AGX-V, com célula de carga de 300 kN. A velocidade de carga foi de $0,25 \text{ MPa.s}^{-1}$, conforme estabelecido pela NBR 7215 (ABNT, 2019). A superfície dos corpos de prova foi retificada.

3.6.9 Módulo de elasticidade dinâmico

O cálculo do módulo de elasticidade dinâmico foi realizado a partir da determinação da velocidade de propagação da onda ultrassônica, conforme está prescrito na NBR 8802 (ABNT, 2019). O equipamento utilizado foi um ultrassom para concreto da marca Proceq modelo Pudint Lab, com frequência de 54 kHz. A velocidade da onda V (km/s) é calculada dividindo o comprimento do corpo de prova (mm) pelo tempo de propagação da onda (μs). Uma das variáveis da equação do módulo dinâmico é o coeficiente de Poisson, onde, na impossibilidade de obter esse coeficiente experimentalmente, serão modelados cenários com os valores de 0,18, 0,20 e 0,22, uma vez que, conforme exposto no referencial teórico, os valores da literatura variaram significativamente.

O módulo de elasticidade dinâmico E_{cd} será calculado conforme a Eq. 5:

$$E_{cd} = \rho \times V^2 \times \frac{(1+\nu) \times (1-2\nu)}{(1-\nu)} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

ρ = densidade do concreto (kg/m^3);

V = velocidade da onda ultrassônica (km/s);

ν = coeficiente de Poisson.

3.6.10 Resistência à tração na flexão

O ensaio de tração na flexão foi realizado conforme a NBR 13279 (ABNT, 2005). Os corpos de prova prismáticos foram colocados em um dispositivo de adaptação para o ensaio de tração da marca Solotest, sob a velocidade de carregamento de 50 N/s. Após o rompimento, a resistência à tração na flexão (R_f), em MPa, foi calculada conforme a Eq. 6:

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times L}{40^3} \quad (\text{Eq.6})$$

Onde:

F_f = carga aplicada verticalmente no centro do prisma em newtons,

L = distância entre os suportes em milímetros.

3.6.11 Absorção de água

Este ensaio foi executado conforme recomenda a NBR 9778 (ABNT, 2005), semelhante à norma americana C642-21 (ASTM, 2021). Os corpos de prova foram submetidos à saturação em água, e em seguida foram pesadas a massa saturada (m_{sat}) e submersa (m_{sub}) em água, com auxílio de uma balança hidrostática. Em seguida, os corpos de prova foram secos em estufa por 72 horas, e então foi obtida a massa seca (m_{sec}). A partir destes dados foram calculadas a absorção em água (A), conforme a Eq. 7, e a massa específica da amostra seca (ρ_s), conforme a Eq. 8.

$$A = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sec}} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\rho_s = \frac{m_{sec}}{m_{sat} - m_{sub}} \quad (\text{Eq. 8})$$

4 ARTIGO 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E ENSAIOS PRELIMINARES

Este artigo apresentou os dados de um estudo preliminar exploratório cujo objetivo foi caracterizar os materiais utilizados e realizar alguns ensaios preliminares para compreender o uso da cinza nas misturas álcali-ativadas. É importante mencionar que, neste artigo, a cinza foi utilizada na sua forma moída e não calcinada, que seria um dos tipos de cinza utilizados antes da qualificação. O artigo foi publicado na revista Cerâmica (ISSN 0366-6913), com o doi: <https://doi.org/10.1590/0366-69132021673813038>. A comprovação da publicação se encontra no Anexo A.

Characterization of sugarcane bagasse ash (SBA) and its evaluation for use in alkali activated slag mixtures.

(Caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar e avaliação de seu potencial em misturas com escória álcali-ativada.)

Abstract

This work proposed to incorporate the sugarcane bagasse ash with a high content of organic matter (LOI= 35.87%) in alkali-activated mixtures with blast furnace slag. After SBA grinding, replacement ratios of 10, 20 and 30% of the ground ash were used for the flowability evaluation. The mixtures containing 20 and 30% showed a dry consistency, then only the mixture with 10% of slag was used for the following tests. The use of an air-entraining admixture led to an improve in the flowability of the alkali activated mixtures. XRD results showed that both SBA and the air-entraining did not interfere in the mineralogical composition of the hydrated products. However, use of SBA led to decrease in compressive strength about 20 to 28%. In conclusion, SBA proved to be viable for use in alkali-activated mixtures if its effect on mechanical performance is considered.

Keywords: Sugarcane bagasse ash, blast furnace slag, alkaline activation.

Resumo

Este artigo propõe incorporar a cinza do bagaço da cana-de-açúcar com um alto percentual de matéria orgânica em misturas à base de escória álcali-ativada.

Após a moagem, teores de substituição de 10, 20 e 30% em volume da escória pela cinza foram utilizadas na avaliação da fluidez das pastas. Após ensaios preliminares, somente as misturas com 10% de cinza e as misturas de referência (sem cinza) foram consideradas para o programa experimental. O uso de um aditivo incorporador de ar levou a um aumento na fluidez das misturas álcali-ativadas. Resultados de DRX mostram que tanto a cinza como o aditivo incorporador de ar não alteraram a composição mineralógica dos produtos hidratados. No entanto, o uso da cinza do bagaço levou à uma diminuição da resistência à compressão em 20 a 28%. Concluiu-se que a cinza pode ser utilizada em misturas álcali-ativadas, desde que seu efeito no desempenho mecânica seja considerado.

Palavras-chave: Cinza do bagaço da cana-de-açúcar, escória de alto forno, ativação alcalina.

INTRODUCTION

Due to society growing concern about environmental issues, the adoption of low environmental impact technology solutions is a worldwide trend. Within this context is the construction industry, which has a remarkable consumption of natural and manufactured resources. Cement, the most consumed product in this industry, was responsible for the emission of 7% of the CO₂ generated worldwide in 2017 (ANDREW, 2018). One of the solutions adopted for the reduction of CO₂ generation is the use of supplementary cementitious materials, which includes mineral admixtures as metakaolin, fly ash, silica fume, limestone filler, and blast furnace slag. These materials are characterized by their low environmental impact and increasing usage in the civil construction (LOTENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). They can be used either as a partial replacement for Portland cement or as a full replacement when employed as alkali-activated binders (AABs) (CINCOTTO, 2019; PROVIS, 2016).

AABs are characterized as materials that have dissolution capacity and subsequently produce resistant products only when activated by an alkaline solution. Generally, the alkaline activators are solutions composed by sodium hydroxide and sodium silicate. Depending on the intrinsic alkalinity of the material and its amorphous material content, the dosage of the alkaline solution is studied to obtain compressive strength values compatible with those generally obtained in Portland cement products. As a rule, the higher the alkalinity of the material, the less alkaline

the solution required for its activation. The alkalinity of materials can be measured by several equations, such as the equation (Eq. A) used by Pacheco-Torgal *et al.* (2013), where the material is considered alkaline when $A > 1$. Regarding crystallinity, the higher the amorphous content, the greater the potential of this material for activation.

$$A = \frac{CaO (\%) + MgO (\%)}{SiO_2 (\%)} \quad (A)$$

Taking into account the factors explained above, it can be said that calcium-rich materials, such as blast furnace slag (BFS), have greater potential for use as AAB, and their use for this purpose has been occurring since the 1960s by the extinct Soviet Union (JOHN, 1995). However, the main problems that make the use of large-scale activated slag unfeasible are its rapid loss of flowability and its intense autogenous and drying shrinkage. Not yet exist in the literature (JANG; LEE; LEE, 2014; JR; KALINA; NOVOTNY, 2018), an admixture that can be used in sodium silicate-activated BFS, such as solutions that succeed in delaying setting time or shrinking without reducing the mechanical performance of the hardened mixture. Regarding shrinkage, partial replacement of BFS by less reactive alkaline materials, such as pozzolans, may help mitigate this problem, but may also be responsible for decreasing the mechanical performance (HOJATI; RADLIN, 2017a; LI *et al.*, 2019a).

The most common pozzolans for alkaline activation are metakaolin and fly ash, which are often used either as a partial replacement for BFS or as binary mixtures with each other (DARSANASIRI *et al.*, 2018; FANG *et al.*, 2018; MARJANOVI *et al.*, 2015; MOBILI *et al.*, 2016; PROVIS; PALOMO; SHI, 2015; PUERTAS *et al.*, 2000; TAMBARA JÚNIOR; CHERIAF; ROCHA, 2018; THOMAS; PEETHAMPARAN, 2015a). The main product resulting from the chemical activation of BFS is the C- (A) -S-H gel, whereas in calcium-poor materials K, N- (A) -S-H gel and zeolites with similar chemical composition are formed. C- (A) -S-H has a structure similar to that of reasonably polymerized 14 Å tobermorite, while K, N- (A) -S-H has a more polymerized and cross-linked structure forming macromolecules (HERRMANN; KOENIG; DEHN, 2018). Because of this feature, K, N- (A) -S-H gel forming AABs are often referred to in the literature as "geopolymers".

One group of materials with potential for use as supplementary cementitious material is composed by the ashes from vegetable waste. These include the ashes of rice husk, wheat, sugarcane bagasse and sugarcane straw (MARTIRENA; MONZÓ,

2018). These materials are characterized by the presence of at least 50% of silica in its chemical composition and may reach 90% as in the case of rice husk ash. Part of this silica, however, may be crystalline or amorphous, depending on the conditions under which these materials are burned. SBA is obtained by burning the bagasse in a power plant boiler, where the temperature can vary between 300 and 900 °C (CORDEIRO; FILHO; ALMEIDA, 2011; CORDEIRO; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016; TORRES *et al.*, 2020). Due to the lack of control of the burning temperature, SBA may come out of the boiler with an organic matter content ranging from 17 to 32% (BAHURUDEEN *et al.*, 2015; CHUSILP; JATURAPITAKKUL; KIATTIKOMOL, 2009; CLARK *et al.*, 2017; FERNANDES *et al.*, 2015; MORALES *et al.*, 2009), decreasing its potential for use as pozzolan or alkaline activation. Controlled processes such as calcination and grinding can improve SBA performance, however, require a reasonable cost for large scale application.

The recycling of SBA and its use in ceramic materials is widely discussed in the literature (BAHURUDEEN; SANTHANAM, 2015; CLARK *et al.*, 2017; CORDEIRO; FILHO; FAIRBAIRN, 2010; FAIRBAIRN *et al.*, 2010; FARIA; GURGEL; HOLANDA, 2012; FERNANDES *et al.*, 2015; PAYÁ *et al.*, 2018; RÍOS-PARADA *et al.*, 2017; SALES; LIMA, 2010; TORRES *et al.*, 2020; YADAV *et al.*, 2019). This waste has a limited capacity to be reutilized in the sugarcane production cycle, due to its low alkalinity (to correct the soil pH) (BEGA, 2014). Therefore, it is important to study sustainable ways to dispose of this material and how to aggregate value to this waste. In this context, this proposed to evaluate the incorporation of sugarcane bagasse ash in alkali activated mixes to aggregate value to this waste. Research on alkaline activation, in general, used ash low organic matter content (CASTALDELLI *et al.*, 2013, 2016; PEREIRA *et al.*, 2015). This research, however, aimed to use ash with high organic matter content, and grinding as the only processing employed.

EXPERIMENTAL PROGRAM

At first, the physical, chemical, and mineralogical characterization of the materials was carried out. Then, flowability tests were performed in two steps. First, the minislump tests showed the feasibility to prepare pastes with 10, 20 and 30% of SBA. After, the use of admixtures was tested in the mixtures. Lastly, tests on hardened pastes and mortars presented their hydrated products and mechanical performance.

Materials characterization

BFS was provided a steel mill located in the metropolitan region of Vitória - ES, and the raw SBA (**R-SBA**) was collected at a sugar and alcohol plant in the Zona da Mata Norte region of Pernambuco. Figure 1 shows the photos of the materials used. R- SBA grinding employed an alumina ball mill until the specific surface area (Blaine) of approximately $1000 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ be reached. After processing, the ground SBA was named as **G-SBA**. R-SBA was not employed in this work due its tremendous water absorption and coarse granulometry, which would make it impossible for the pastes to flow.

The physical characterization of solid materials was performed by specific mass tests (ABNT NBR 16605: 2017) (ABNT NBR 16605: 2017), laser granulometry (Figure 2) and Blaine fineness (ABNT NBR 16372: 2015) (ABNT NBR 16372: 2015). The specific mass test was performed using a Le Chatelier flask. In the laser granulometry test, a Laser Mastersizer 2000 Machine, from Malvern Instruments, analyzed the particle size of the materials. The Blaine fineness was measured by an air permeability apparatus and along the laser granulometry test allowed a better comprehension about the particle size of the materials. The Table I shows the main results obtained in the physical characterization.

The chemical and mineralogical characterization employed tests of X-ray fluorescence (Table II), X-ray diffraction (Figure 3), and thermogravimetric analysis (TGA). The X-ray fluorescence was carried out through a Rigaku RIX 3000 machine. For the X-ray diffraction, it was utilized a Bruker D2 Phaser diffractometer, with Cu anode, operated at 10 mA and 30 kV. The parameters used in this test were: goniometer rotation at 10 rpm; speed scan of $5,1^\circ.\text{min}^{-1}$; and 0.5 s of time per step. The TGA was performed by a Netzsch STA 449F3 instrument with a rate of $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (Figure 4). This test provided information on materials that present gas release due to calcination at the temperature range between 30 and 1000°C .

Figure 1 – Photos of BFS (A), R-SBA (B) and G-SBA (C)

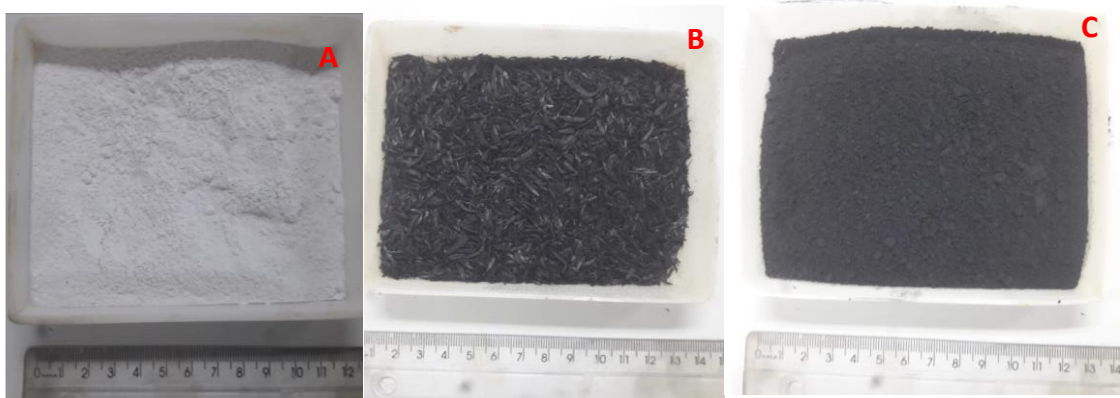


Figure 2 – Cumulative and discrete particle size distribution of raw and ground SBA, and BFS.

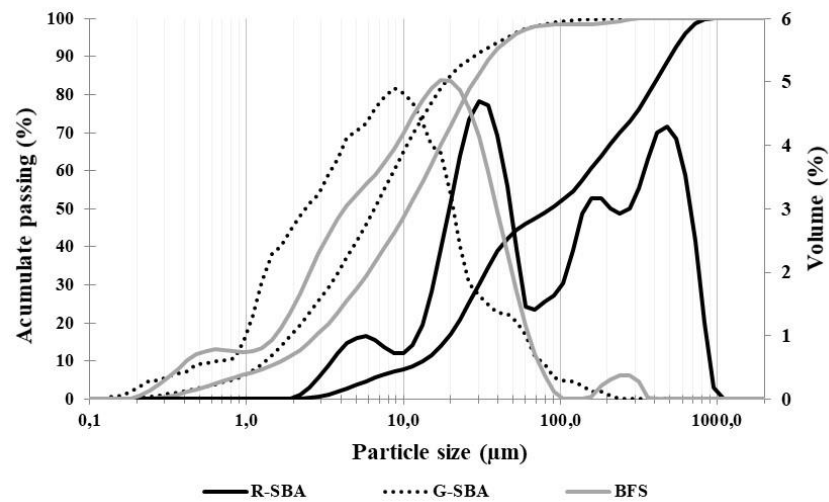


Table I – Physical properties of the utilized materials.

Property	R-SBA	G-SBA	BFS
Blaine fineness (m ² /kg)	252	981	485
Specific gravity (g/cm ³)	2.17	2.18	2.79
d ₅₀ (μm)	99.91	7.49	12.33

Table II – Chemical composition of BFS and G-SBA.

Oxides	Amount (%)	
	G-SBA	BFS
SiO ₂	56.42	37.73
Al ₂ O ₃	1.96	10.91

Fe₂O₃	1.05	0.38
CaO	0.94	42.00
MgO	0.84	6.04
K₂O	1.62	0.46
Na₂O	0.56	0.40
TiO₂	0.21	0.52
SO₃	0.07	0.33
LOI	35.87	1.24

Figure 3 – Diffractograms of G-SBA and BFS showing peaks of quartz (Q), microcline (M), albite (A), calcite (C), merwinite (W) and akermanite (K).

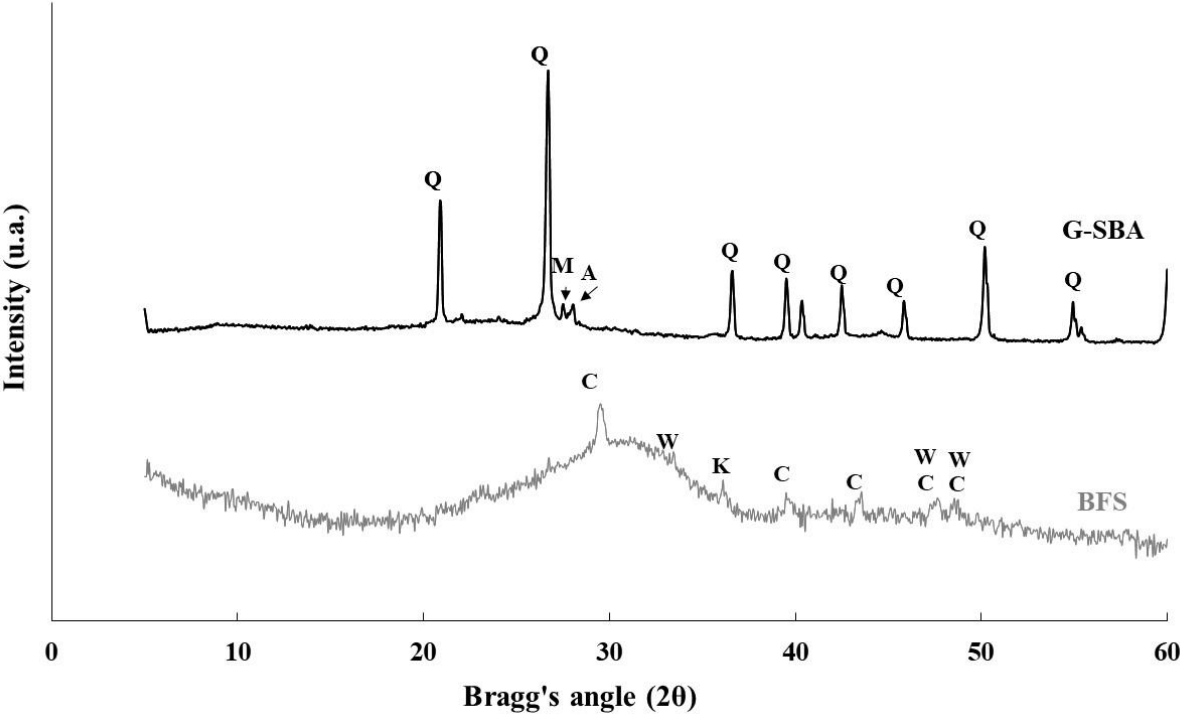
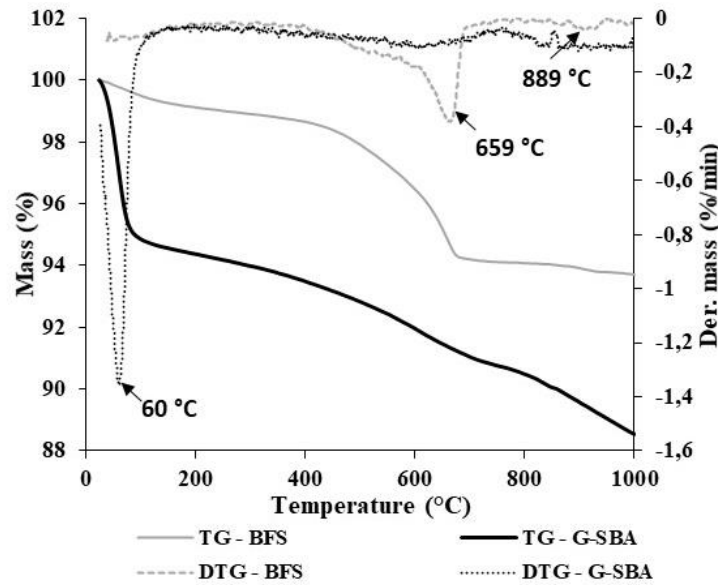


Figure 4 – Thermogravimetric analysis of BFS and SBA.



Flowability tests

Primarily, the feasibility to replace (in volume) 10, 20 and 30% of BFS by SBA was studied. At this stage, the consistency of the mixtures was assessed visually. The tests showed that mixtures with 20 and 30% of SBA showed a dry consistency and like “crumbs”, therefore these contents were discarded for the next tests. The mixtures with 10% showed a more suitable consistency, however the paste with $w/b = 0.28$ (S90A10-28) did not flow from the becker. Hence, the liquid admixtures were employed aimed to improve the consistency of the pastes, because even the paste with no slag (S100-28) presented a quick loss of flowability.

Then, the flowability of the pastes was analyzed utilizing the mini slump test. This is a quick and easy test to assay the consistence of fresh pastes and the influence of admixtures in the flowability (ROUSSEL; STEFANI; LEROY, 2005). It is commonly used as an alternative to the Marsh funnel test (LIN *et al.*, 2019; PALACIOS; PUERTAS, 2005), which uses a larger amount of material. The procedure adopted in this test was the same as the suggested by Aïtcin (2000) (AÏTCIN, 2000). Summary, pastes were prepared in a becker, and after the mixing was finished, the samples were casted in a mini-cone supported on a glass plate. After removing the mini-cone, the samples spread in a circular shape, and then the spreading diameter was measured. The final diameter was considered as the average of two perpendicular measurements.

The solution used for alkaline activation was a sodium silicate with silica modulus ($\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ ratio) = 1.7. The dosage used for silicate was “4NS”, used by Melo Neto; Cincotto; Repette (2008) (MELO NETO; CINCOTTO; REPETTE, 2008a), which sets the percentages of alkaline activator Na_2O and SiO_2 at 4.5% and 7.65%, respectively, relative to the total binder mass. Melo Neto (MELO NETO, 2002) described this dosage as the one that obtains the highest values of compressive strength aiming the alkaline activation of the slag with sodium silicate. Besides, this silicate dosage has been also used by Araújo Júnior (ARAÚJO JÚNIOR, 2019), which obtained concrete with compressive strength greater than 100 MPa. The total binder considered in the dosage was the sum of BFS, CBC, and the solids of the sodium silicate solution. Two water/binder ratios were selected: 0.28 and 0.40. The purpose of this choice was to obtain mortars with different classes of compressive strength.

Aiming to improve the flowability of the mixtures, two admixtures were tested: a polycarboxylate-based superplasticizer (SP) and a sulfated salt-based air-entraining (AE). The superplasticizers are widely employed in cement-based mortar and concrete; however, studies have divergent conclusions about their effect in alkali-activated mixes (BAKHAREV; SANJAYAN; CHENG, 2000; PALACIOS *et al.*, 2009; PALACIOS; BANFILL; PUERTAS, 2008; PALACIOS; PUERTAS, 2005). The AE admixture is employed mainly in cement-based mortars to increase the air-entrained content and improve the consistency of the mortars. Nevertheless, its effect is not well known in alkali-activated mixes. Due to the known quick loss of workability of alkali-activated mixtures, the hypothesis was that SP or AE could be used as a hydration retarder or as a flowability improver.

In cement-based materials, the dosage of superplasticizer is generally a maximum of 1% (the dosage of admixtures is presented as the percentage, in mass, of the total amount of binder). However, in preliminary tests, it was observed that this dosage has not any effect in alkali-activated mixtures. Therefore, dosages from 2% were used. In the other hand, the air-entraining admixture worked with dosages up to 1%, and then this dosage was used. The admixture with the better influence on flowability was selected for the preparation of pastes and mortars for the later tests.

At end, the variables were: the water/ratio (0.28 and 0.40), the type of admixture (SP and AE), the content of SBA (0 and 10%) and the dosage of admixture. In this last variable, the contents of admixture were: 0.5 and 1.0% for AE

and 2.0% for SP. In addition, a combination of 4.0% SP and 0.5% AE were tested to evaluate concomitantly the performance of these two admixtures and the over dosage of SP. The mixtures were named according to their content of BFS (S) and G-SBA (A) in volume, water binder ratio (28 for 0.28 and 40 for 0.40) and the type and content of admixture. For example, the mixture S90A10-40AE1.0 corresponds to a paste with 90% slag and 10% SBA, water/binder ratio 0.40 and 1.0% AE.

Hardened state tests

The variations on pastes and mortars mix design were the volume substitution content of BFS by G-SBA in 0 and 10% and the water/binder ratio at 0.28 and 0.40. The incorporation of air in 1.0% had the greatest influence on the fluidity of the paste and, therefore, this variation was included on the experimental program. Finally, eight pastes for X-ray diffraction (XRD), and eight mortar mixtures for compressive strength and ultrasound tests were prepared. The nomenclature type used was the same as for the mini-cone tests. Stoppage hydration employed submersion the samples in liquid nitrogen at the ages of 3 and 7 days of hydration. Subsequently, samples freeze-drying occurred at a temperature of -59 °C and then they were stored in a desiccator. Grinding of the pastes was performed by a laboratory mill, and the passing samples through sieve no. 200 were separated for the X-ray diffraction (XRD) test. The configuration of this test was the same as that used for the materials characterization.

Lastly, mortars were prepared for the compressive strength and ultrasound tests with the ratios of 1:1 (cement: sand) for $w/b = 0.28$ and 1:2 for $w/b = 0.40$. The compression test was performed on 5 x 10 cm cylindrical specimens, as prescribed by NBR 7215 (ABNT, 2019) ("Assoc. Bras. Nor. Técn., ABNT NBR 7215, 'Cimento Portland - determinação da resistência de corpos de prova cilíndricos'", 2019), at the ages of 3 and 7 days. The machine used was a Shimadzu AGX-V with maximum load capacity of 300 kN.

RESULTS AND DISCUSSION

Physical, chemical, and mineralogical properties of BFS and SBA

In general, the presented properties of BFS are similar to what is found in the literature (AİTCIN, 2000; OGIRIGBO; BLACK, 2016; PACHECO-TORGAL *et al.*,

2013). BFS alkalinity (A), according to the equation used by Pacheco-Torgal (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2013) (Eq. A), resulted in a value of 1.27, therefore, the BFS used in this research can be considered as basic. Regarding mineralogical composition, calcite (CaCO_3 , PDF # 03-089-1305), akermanite ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, PDF # 03-076-0841) and merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, PDF # 03-035-0591) are present, in addition to the characteristic amorphous halo. Merwinite is considered a non-hydraulic mineral (YOU *et al.*, 2019), however, its presence in up to 5% of the total slag composition is associated as a reactive slag with high compressive strength results (HUMAD; HABERMEHL-CWIRZEN; CWIRZEN, 2019; KURDOWSKI, 2014). Calcite is a product of slag carbonation, which mechanism is not yet well known, because unlike Portland cement-based products, calcium hydroxide (portlandite) hardly forms in the hydration reactions of activated slag. A problem with the appearance of calcite in XRD analysis in pastes is due to the position of its peak, around 29.6° (2θ), which generally coincides with the C-S-H peak. In the TGA (Figure 4), peaks are observed at 659°C and 889°C due to the presence of carbonates (EL-HASSAN; SHAO; GHOULEH, 2013b).

Through the characterization of SBAs, there was a noticeable increase in the fineness of the ash after grinding. In addition to the change in curves shown in Figure 2, the average diameter (d_{50}) decreased from $99.91\ \mu\text{m}$ to $7.49\ \mu\text{m}$ (Table I). The chemical composition (Table II) showed a loss on ignition of 35.87%, a value above the range of results found in the literature (CHUSILP; JATURAPITAKKUL; KIATTIKOMOL, 2009; CLARK *et al.*, 2017; FERNANDES *et al.*, 2015; MORALES *et al.*, 2009). This is an accurate indication of the incomplete burning of the SBA, which probably must have been burned in the boiler at a temperature in the lower level of the range of 300 to 900°C mentioned above. The results of density presented no significant difference between raw and ground SBA.

The mineralogical phases (Figure 3) identified in G-SBA were: quartz (SiO_2 , PDF # 03-085-0794), microcline (KAlSi_3O_8 , PDF # 03-019-0932) and albite ($(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$, PDF # 03-041-1480). The presence of quartz probably occurred due to contamination of sugarcane bagasse during the crop (FARIA; GURGEL; HOLANDA, 2012). For use in cementitious materials, quartz is undesirable because it reduces the content of materials with the ability to react and form resistant products, in addition to making grinding difficult, due to its high wear resistance (BOLONINI; GODOY, 2017). Another problem with quartz is the high intensity of its

peaks, which hinders the visualization of smaller peaks. The amorphous content measured by the software DIFFRAC.EVA 4.5 showed the amounts of 40.1% in G-SBA and 86.1% in BFS.

TGA results (Figure 4) showed an intense loss of mass peaking at 60 °C, due to the loss of water from organic matter. The calcination of the organic matter is clear due to the loss of mass almost constant from 100 to 1000 °C. Small variations in loss or mass gain during calcination also occur due to the oxidation and volatilization reactions of organic matter (CASTALDELLI *et al.*, 2013).

Fresh state - flowability tests

In the minislump tests, the first measurement was performed 5 minutes after the start of mixing, and the subsequent measurements were performed every 5 or 10 minutes. It was considered as “zero” when the paste did not have enough fluidity to flow from the becker. The results with the ratio $w/b = 0.28$ (Figure 5) show that the superplasticizer admixture had no effect on the mixture with superplasticizers, even using levels of 2.0 and 4.0%, which would be considered excessive in Portland cement-based mixtures. This occurred due to the lack of chemical stability of polymeric compounds based on polycarboxylate in alkaline medium. (PALACIOS *et al.*, 2009; PALACIOS; PUERTAS, 2005). AE admixture showed a similar behavior to the others when dosed at 0.5% of the binder mass, however, at 1.0% it caused a slight increase in the consistency of the paste. The incorporation of 10% of SBA (S90A10-28) resulted in a considerable decrease in the consistency of the pastes, making it impossible to perform the test with $w/b = 0.28$ due to the high viscosity. However, when the air-entraining is added, there was an increase in fluidity, even though initially the spreading values were below the other mixtures in the first 5 minutes.

Considering the $w/b = 0.40$ (Figure 6), a small increase in time was observed with 1.0% of AEA. The use of 2.0% superplasticizer also led to a similar behavior. One hypothesis for this phenomenon may have been an increase in the w/b ratio, which resulted in a decrease in the alkalinity of the solution. The addition of SBA without additive led to a decrease in open time because of its intense water absorption. As observed in the chemical composition, SBA has a high content of organic matter, which is responsible for retaining a high moisture content, a fact that is observed by the intense peak at 60 °C in the TGA.

Figure 5 – Results from minislump tests of pastes with water/binder ratio = 0.28

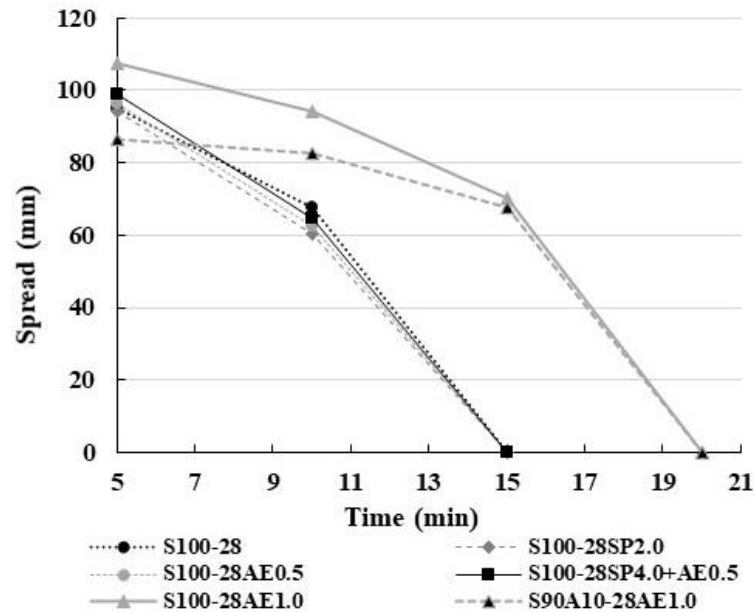
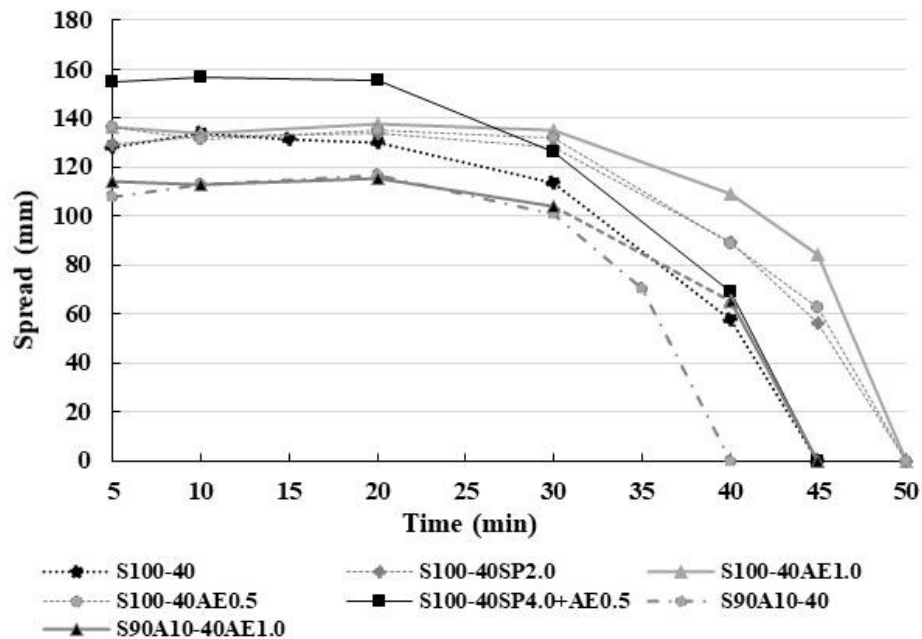


Figure 6 – Results from minislump test with water/binder ratio = 0.40



Hardened state tests

X-ray diffraction

The X-ray diffraction allowed to analyze the influence of the incorporation of 10% of SBA and the use of AE admixture in the formation of hydrated products in alkali-activated pastes. In addition to checking if there could be any changes in hydrated products, it was also analyzed whether there was any significant change in the delay in the production of these products. As seen in Figures 7 and 8, the mineralogical phases formed by the hydration of the activated slag pastes were

calcite and calcium silicate hydrate ($\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, PDF #03-033-0306). At 29.5° (2θ), an overlap of the C-S-H and calcite peak is observed, which increases in intensity from 3 (Figure 7) to 7 days (Figure 8). At 7 days, an appearance of a "shoulder" around 28.3° was also observed, which corresponds to the presence of C-A-S-H, indexed as a high-aluminum tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{Al}(\text{OH})\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PDF #03-019-0052) (WALKLEY *et al.*, 2016, 2018). No change in the mineralogical composition was observed due to the AEA, as for the appearance of new hydrated products or for the delay in the production of C-S-H, which could be demonstrated by a decrease in the intensity of the peaks. The presence of quartz in the SBA resulted in the presence of this mineral in the diffractograms of the pastes. There was also no delay in the hydration chemical reactions.

Figure 7 – Diffractograms of 3 days old pastes. Legend: Q = quartz; C-S-H = calcium silicate hydrate; C = calcite.

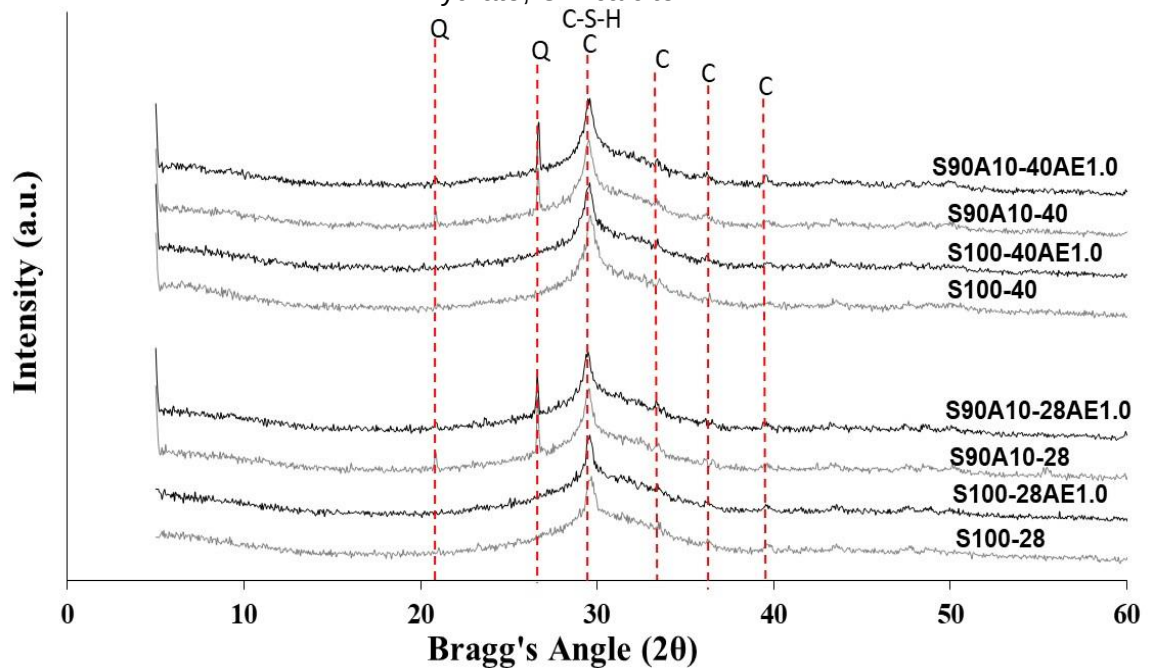
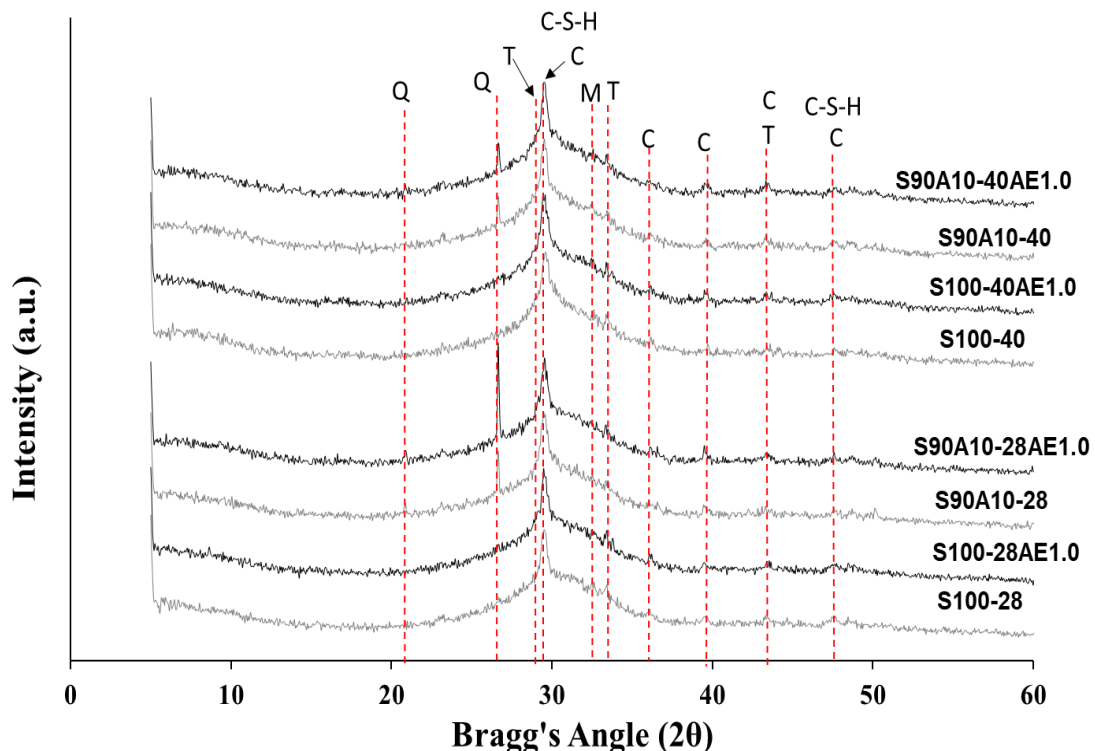


Figure 8 – Diffractograms of 7 days old pastes. Legend: Q = quartz; T = aluminum tobermorite (C-A-S-H); C-S-H: calcium silicate hydrate; C = calcite; M = merwinite.



Compressive strength

The results of compressive strength tests are presented in Table III. The highest values were of reference mixtures (without SBA and EA) and were 86.25 and 69.28 MPa at 7 days for water/binder ratios 0.28 and 0.40, respectively. Compressive strength was a property notably affected by the incorporation of G-SBA and AE. The latter was responsible for a notable decrease of the compressive strength in paste without G-SBA, due to the increase in internal porosity with the production of air bubbles. The high water absorption of G-SBA resulted in a decrease in the fluidity of the mortars, mainly in the ratio $w/b = 0.28$ (S90A10-28), which harmed the compaction of the mortar in the mold and it was responsible for the 27% decrease in strength at 7 days. With the addition of AE, however, the S90A10-28AE1.0 mixture showed better cohesion. As a result, unexpectedly, its compressive strength increased from 50 to 59 MPa, in comparison to the analog mixture without AE (S90A10-28). Some theories can explain reasonably this phenomenon. The improve in compaction has been crucial to allow a better compaction, and consequently it reached a suitable consistency to expel the air bubbles. It is known that in dry mixtures, the compaction must employ a greater energy to decrease the mixture

porosity. Besides, the AE admixture is composed of approximately 50% water, thus it increased the total amount of water in the mixture.

Considering $w/b = 0.40$ ratio, the effect of SBA on the compressive strength followed the behavior. However, AE presented a different behavior. In this case, the mixtures had a higher fluidity, and therefore G-SBA did not influence the compaction as much as in the other case. Regarding the $w/b = 0.40$, the mixtures, even with G-SBA, presented a sufficient consistency to allow the AE admixture to form the air-bubbles, leading to an increase in the porosity and a decrease in the compressive strength. In general, the high fineness of ash (filler effect) did not compensate for its lack of reactivity and its high potential of water absorption. Regarding the resistance gain from 3 to 7 days, no significant influence was observed, since the percentage of compressive strength gain varied between 22 and 28%. Researchers (CASTALDELLI *et al.*, 2013, 2016; PEREIRA *et al.*, 2015) showed that the incorporation of ash with low organic matter content (LOI <5%) can stabilize or even increase the compressive strength of mortar and concrete.

Table III – Compressive strength results of mortars.

Name	w/b ratio	Comp. strength - 3 days		Comp. Strength - 7 days	
		Mean (MPa)	Stand. deviation (MPa)	Mean (MPa)	Stand. deviation (MPa)
S100-28	0.28	70.50	0.77	86.25	2.87
S100-28AE1.0		50.09	1.98	61.43	1.35
S90A10-28		50.11	3.30	62.43	5.53
S90A10-28AE1.0		59.80	0.54	74.86	3.71
S100-40	0.40	54.47	1.13	69.28	1.06
S100-40AE1.0		36.69	0.59	46.89	0.17
S90A10-40		44.53	0.77	56.37	2.82
S90A10-40AE1.0		41.26	1.02	53.00	1.37

Ultrasound

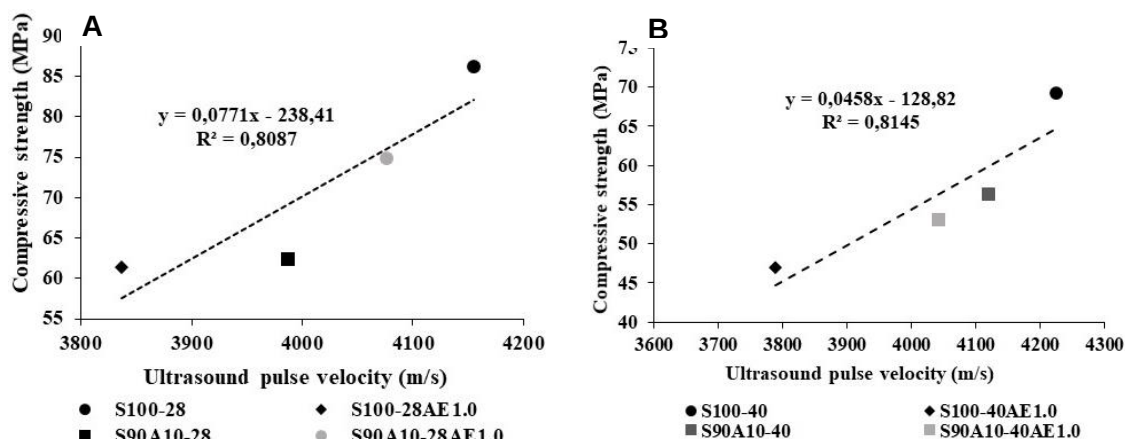
The ultrasound test is often approached in the literature as a reasonable tool to estimate the compressive strength of concrete. However, the velocity of the ultrasonic pulse is closely linked to the porosity, which is not always directly linked to the compressive strength (ESTOLANO *et al.*, 2018). In this work, the velocity of the ultrasonic wave explained satisfactorily ($R^2 > 0.8$) the results of compressive strength. The highest values of compressive strength corresponded exactly to the highest values of wave velocity. This occurs because when there is less porosity, and

consequently less air for the wave to travel, the velocity that it passes through the specimen is higher.

It can be seen in Figure 9 (left) that, despite having close compressive strength values, the S90A10-40 and S100-40AE1.0 mixtures presented values of ultrasound pulse velocity with a significant difference (160 m/s) between them. A reasonable explanation for this phenomenon is attributed to the filler effect and resistance of SBA. Even with impaired compaction, the high fineness of SBA helped in closing the pores. However, it was not enough to increase or maintain the compressive strength, as the SBA particles are rich in organic matter and consequently have a low resistance to compression (CORDEIRO; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016).

Particularly, the ultrasound test allowed a better understanding of the effect of AE in S90A10-28AE1.0 mixture. As seen in the Figure 9 (left), this mixture presented a lower value than the analog mixture without AE agent. As the ultrasound test is directly related to the porosity, it can be concluded that AE admixture did not produce air bubbles, likely due to the unsuitable consistency of the mixture. On the other hand, it is markable that the mixture with $w/b = 0.40$, the AE worked more effectively, producing air-bubbles, and decreasing the porosity and the values of ultrasound pulse velocity.

Figure 9 – Results of ultrasonic pulse velocity vs compressive strength at 7 days in mortars with water/binder ratio equal to 0.28 (A) and 0.40 (B).



CONCLUSIONS

From the results presented, it can be concluded that:

- Mixtures with a content higher than 10% of G-SBA proved to be unfeasible at w/b ratios of 0.28 and 0.40 due to the dry consistency of the mixtures, caused by the intense water absorption capacity of SBA.
- The use of a polycarboxylate-based superplasticizer did not cause significantly effect in the alkali-activated mixtures. On the other hand, the air-entraining agent had a slight effect on enhancing the flowability of the mixtures. This showed that the air-entraining agent has a greater chemical stability than the polycarboxylate superplasticizer.
- No change in the mineralogical composition of the hydrated products of the pastes with the incorporation of SBA and AEA was observed.
- Unexpectedly, the air-entraining admixture led to an increase in the compressive strength of the mixture with 10% G-SBA and w/b = 0.28. This occurred probably due to presence of water in the admixture, which could enhance the compaction and allowed the expelling of voids.
- The air-entraining agent reduces the compressive strength in mixtures which presented sufficient consistency to allow this admixture to work and produce air bubbles.
- G-SBA causes a 20 to 28% decrease in the compressive strength of mixtures. The use of AE agent can be combined with ash, as it only causes a drop in resistance when the mixture is highly fluid.
- The low potential of SBA as a filler is associated with a high content of organic matter, because even helping to close the pores, the organic particles have low resistance.

In the end, it is possible to suggest the test of the incorporation of SBA with high content of organic matter in contents below 10%, considering the probable decrease on compressive strength. The employment of an air-entraining admixture can allow a better flowability if the mix presents a dry consistency.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank PROPESQ (UFPE) and CAPES for the financial support, and the companies Mizu Cimentos, Usina Petribu S/A and Pernambuco Química S/A for providing the materials for this research.

5 ARTIGO 2: CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS SEM CBC E DEFINIÇÃO DAS DOSAGENS ÓTIMAS DE ÓXIDO DE SÓDIO

Este artigo teve o objetivo de caracterizar as misturas de escória álcali-ativadas do ponto de vista físico, químico, mecânico e microestrutural, comparando as dosagens de 3,0, 4,5, 6,0 e 7,5 % de Na_2O . Além disso, buscou-se comparar índices de emissões de CO_2 e custos entre as dosagens a fim de escolher duas dosagens para a última da pesquisa, que envolve a caracterização das misturas com CBC. Como principal conclusão, este artigo indicou que os ativadores alcalinos com 4,5% e 6,0% de Na_2O apresentavam melhores condições para a adição da CBC na matriz de escória álcali-ativada nas etapas posteriores. O artigo foi publicado na revista *Construction and Building Materials* com ISSN 0950-0618 e doi <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128185>. A comprovação da publicação se encontra no Anexo B.

Optimizing the concentration of Na_2O in alkaline activators to improve mechanical properties and reduce costs and CO_2 emissions in alkali-activated mixtures.

Victor M. E. Lima^{1*}, Priscila A. Basto¹, Mariana A. Henrique², Yeda M. B. Almeida³, Antonio A. de Melo Neto¹

¹Federal University of Pernambuco, Department of Civil and Environmental Engineering, LabTag, Av. da Arquitetura, Recife, Brazil.

²Federal University of Pernambuco, Postgraduate Program in Materials Science, Av. Jorn. Aníbal Fernandes, Recife, Brazil.

³Federal University of Pernambuco, Institute for Petroleum and Energy Research, LITPEG, Petrochemical Laboratory, Av. da Arquitetura, Recife, Brazil.

*Corresponding author: victor.estolano@ufpe.br

ABSTRACT

This article evaluates the influence of Na_2O concentration from sodium silicate and metasilicate activators on the physical, mechanical, and chemical/mineralogical

properties of blast furnace slag alkali-activated mixtures. The mixtures were prepared with Na₂O dosages of 3, 4.5, 6, and 7.5%. Compressive strength results showed that the maximum values were found for the dosages of 6 and 7.5% at 28 days, while in the flexural strength, the optimal dosages were between 4.5 and 6%. Through thermogravimetry, X-ray diffraction, and infrared tests, it was possible to evaluate the C-S-H production, which occurred more intensely at Na₂O concentrations of 6 and 7.5%. However, at the dosage of 7.5%, it was observed utilizing scanning electron microscopy that excessive cracking exerts a preponderant influence on the mechanical properties, especially on the tensile strength. Finally, an assessment of the sustainability of the mixtures was carried out by calculating the CO₂ emission efficiency and costs. In this analysis, it was concluded that the mixtures with 4.5% and 6% Na₂O were more efficient in these aspects. It was concluded that in addition to increasing the amount of microcracks and decreasing the production of C-S-H, excess alkali increases the costs and CO₂ emissions of alkali-activated materials.

Keywords: alkali-activated slag; sodium silicate; sodium metasilicate; calcium silicate hydrate; CO₂ emissions.

1. INTRODUCTION

Though alkali-activated binders (AAB) have been reported since 1940 (PURDON, 1940), this type of binder has been thoroughly studied in the last two decades. Its employment has increased owing to its lower carbon footprint than the Ordinary Portland Cement (OPC), though the raw material of the activation solution is composed of remarkable releasers of greenhouse gases (CUNNINGHAM; MILLER, 2020; MCLELLAN *et al.*, 2011a; MEHTA; SIDDIQUE, 2018). Also, AAB has presented satisfactory mechanical performance and durability (AL-OTAIBI, 2008; ARBI GHANMI *et al.*, 2016; HOSSAIN *et al.*, 2015, 2020).

Several precursors can be used for alkali activation, such as blast furnace slag, metakaolin, and fly ash. The main advantage of using GBFS is that its latent alkalinity enables a less caustic and, therefore, less dangerous activator solution. Furthermore, activating metakaolin or fly ash may demand thermal activation, which reduces the feasibility of a large-scale application. Regarding the activators, sodium silicate and sodium hydroxide are the most employed, with sodium silicate presenting better mechanical for blast furnace slag. Some practical problems related to AAB include quick setting, intense shrinkage, and efflorescence (DURAN ATIŞ *et al.*,

2009a; MASTALI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 1995). Even though it is noticeable that this type of binder has a strong potential to replace Portland cement in several applications, including structural blends (SUI *et al.*, 2019).

Concerning the use of sodium silicate to activate BFS, a study conducted by Puertas *et al.* (2018) showed that, at similar conditions (same water/binder ratios), GBFS activated with sodium silicate gives compressive strength results three times greater than when activated with only sodium hydroxide. In this same study, the mixture with sodium silicate also obtained mechanical performance to analogous mixtures with Portland cement. It occurs because despite NaOH having alkalinity to dissolve GBFS and promote hydration reactions, the pore refinement only takes place in the presence of the amorphous silica from the waterglass (MELO NETO; CINCOTTO; REPETTE, 2008b). Araújo Júnior *et al.* (2021) obtained a 28-day compressive strength of 105 MPa in the concrete of sodium silicate activated slag.

Alternatively, researchers have studied the use of metasilicate as an activator for GBFS and other precursors. Metasilicate is a solid form of sodium silicate, allowing a slower dissolution in water than waterglass. In this study, the term “sodium silicate” alone means the waterglass solution. Generally, metasilicate is commercially available depending on its chemically combined water content, being anhydrous (no chemical bound water), pentahydrate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), or nonahydrate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). The literature (MA *et al.*, 2018b; NEMATOLLAHI; SANJAYAN; SHAIKH, 2015) has reported that higher compressive strength values are obtained using anhydrous metasilicate, while activation with pentahydrate presents lower results.

Currently, there is no consensus on including the bound water as part of the total water of the activated mixtures. Some authors understand that it is not necessary since the contribution of the bound water is only 1-5% of the total water (LUUKKONEN *et al.*, 2020). In another study, however, the authors considered the bound water part of the total water because the metasilicate can release it during dissolution (DONG; ELCHALAKANI; KARRECH, 2020). This divergence is because metasilicate releases its alkalis and bound water over days and not immediately when mixed with water. Nevertheless, including the bound water as total water seems to be a reasonable choice.

Nowadays, research on alkali-activated blends has used only sodium hydroxide or a solution including sodium hydroxide, sodium silicate, or a silica source

from incinerated waste to activate GBFS. Although the use of waste as silicate brings a remarkable environmental contribution, large-scale applications may be unfeasible due to a lack of material scalability. Here, only alkaline activators collected straight from a chemical company located in the metropolitan area of Recife were used: sodium silicate and metasilicate, without any incorporation of sodium hydroxide to accelerate the dissolution of the slag. This way, the authors intend to facilitate the development of local ready-to-mix alkali-activated products. Also, there is a lack of data on metasilicate as an activator. Therefore, this study brings a contribution on the study of the influence of Na_2O concentration on the mechanical and microstructural properties of alkali-activated mixtures.

2. MATERIALS

The precursor used was blast furnace slag (BFS), processed by Mizu Cimentos S.A. The locally produced alkaline activators were a sodium silicate (SS) with R_m (molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio) = 1.75 and 45.25 % solid content and a sodium metasilicate pentahydrate (SMP) with R_m = 1.01 57.56 % of solid content. Both were commercially produced by Pernambuco Química S/A.

The physical characterization of BFS employed density (ASTM C204-18e1), fineness analysis (Blaine, laser granulometry), and chemical-mineralogical characterization through X-ray fluorescence (XRF), thermogravimetric analysis (TA), and X-ray diffraction (XRD). BFS presented the following physical characteristics: density of 2.79 g/cm^3 , and Blaine fineness of $485 \text{ m}^2/\text{kg}$. XRF fluorescence showed that BFS is composed of SiO_2 (37.73%), CaO (42.00%), Al_2O_3 (10.91%), MgO (6.04%), and other compounds with content under 1%, such as Fe_2O_3 , TiO_2 e SO_3 . The loss on ignition was 1.24%. Through XRD (Figure 1), it was observed that BFS is essentially amorphous (70.2%) but also presented crystalline phases such as calcite, merwinite, and akermanite. The thermogravimetric analysis showed the presence of carbonates and hydrated phases (Figure 2).

The fine aggregate used to produce mortar was quartz sand with a maximum diameter size equal to 2.4 mm, with a 2.00 fineness modulus.

Figure 1 – X-ray diffraction of BFS used in this research

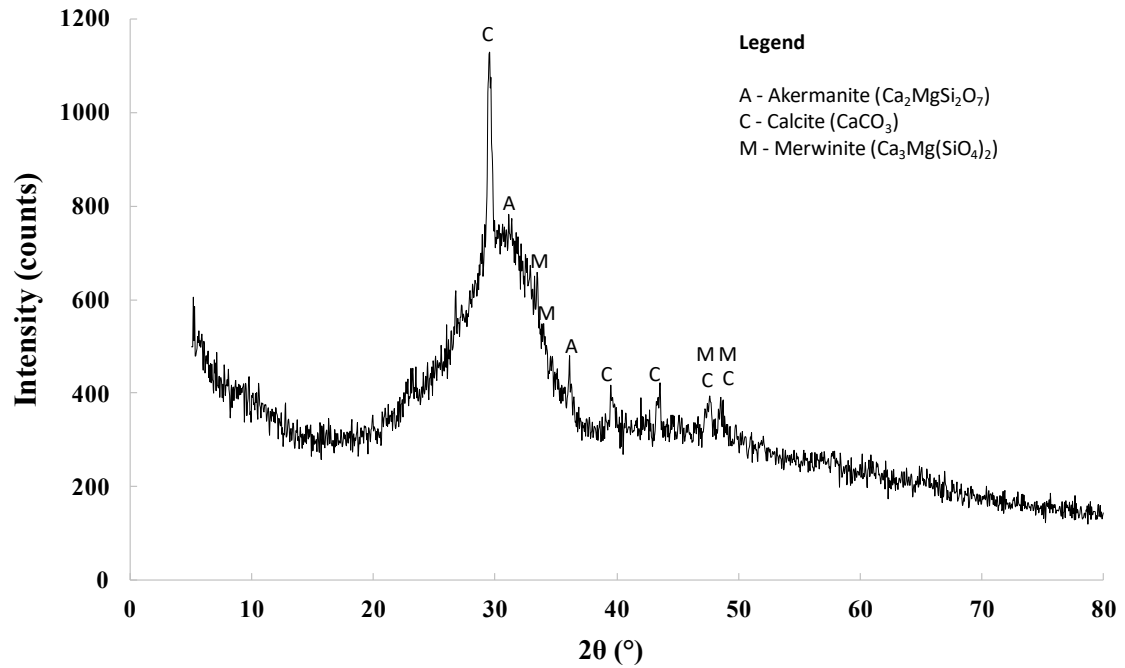
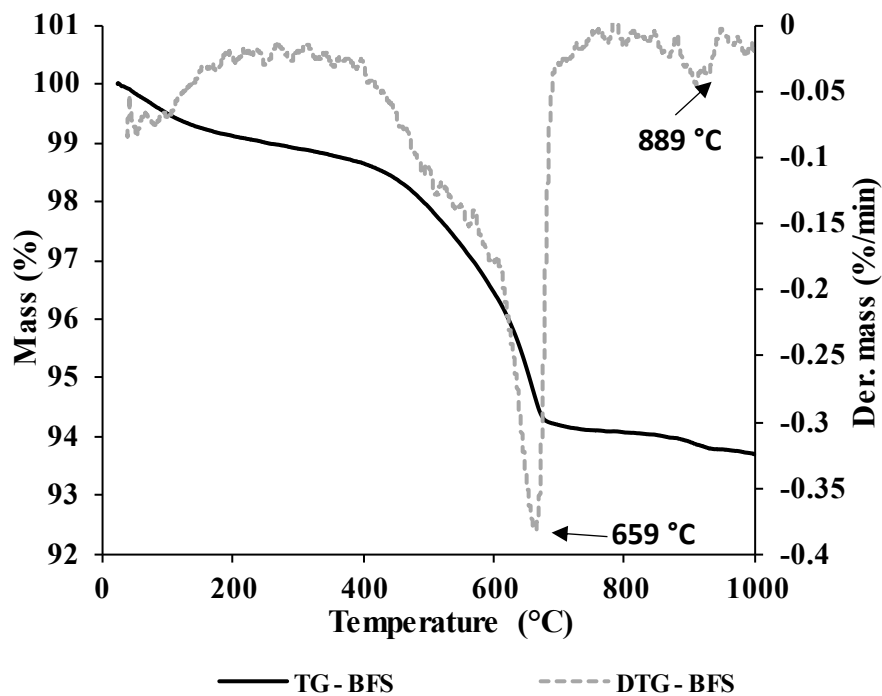


Figure 2 – Thermogravimetric analysis of the blast furnace slag utilized in this research



3. METHODS

3.1 Mix design

Initially, it is important to mention that some considerations were made for the definition of the experimental program. First, the solid activators (SiO_2 and Na_2O)

were considered as participants of the hydration reactions and, consequently, as part of binders. Therefore, the alkalis content (% Na₂O) was calculated as:

$$Na_2O (\%) = \frac{Na_2O}{total\ binder} \times 100\% = \frac{Na_2O}{Na_2O+SiO_2+slag} \times 100\% \quad (1)$$

Hence, the water/binder ratio was defined as:

$$water/binder = \frac{w_{activator}+w_{additional}}{Na_2O+SiO_2+slag} \quad (2)$$

Where: $w_{activator}$ is the water from the alkaline activator and $w_{additional}$ is the deionized water added to achieve the defined water/binder ratios.

As mentioned previously, this study comprehends that chemically bound water participates in the hydration reaction, so it was included in total water. Furthermore, previous studies showed that the hydrates from metasilicate had a remarkable influence on the water/binder ratio. Aiming to evaluate the influence of alkalis concentration on the physical, mechanical, and mineralogical properties of alkali-activated slag blends, four Na₂O (%) contents were defined (3.0, 4.5, 6.0, and 7.5%). Also, three water/binder ratios were selected: 0.45, 0.55 and 0.65. The mortars were prepared with the proportion binder:sand equal to 1:2. Table 1 displays the mix designs of the mixtures.

3.2 Mortars casting and curing

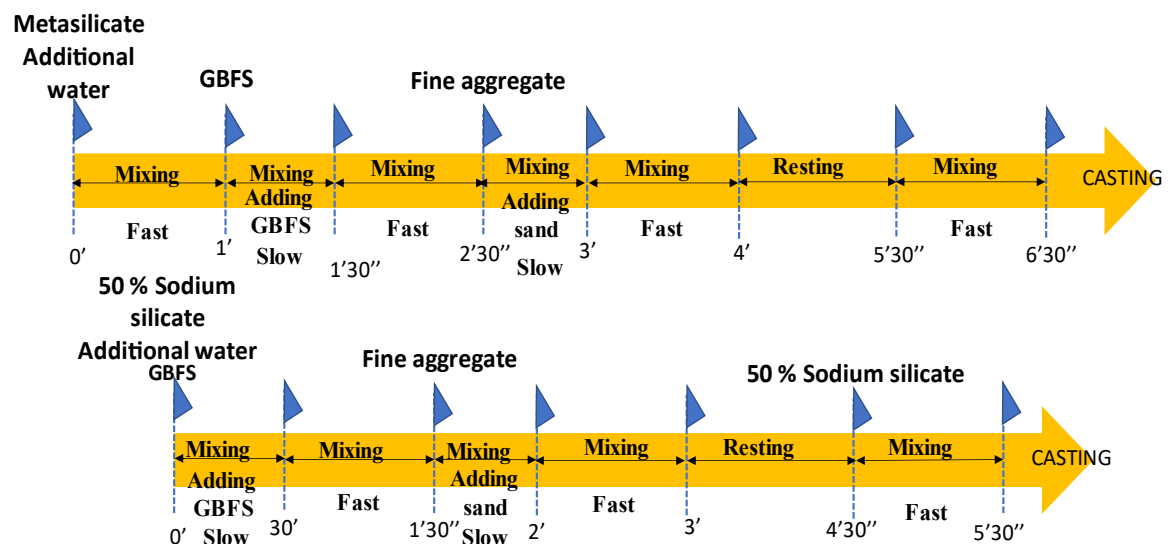
The mortars were prepared following the protocol exposed in Figure 3. Initially, SMP was mixed with the additional water for 1 min, allowing an initial dissolution of Na₂O and SiO₂ in water. Although sodium metasilicate has been used for one-part alkali-activated binders, conducting a previous dissolution before inserting the precursor in the mixing does not dismiss the idea of producing a ready-mix binder. For the mixtures with SS, the first step was to insert half the sodium silicate and all the additional water and then add GBFS gradually over 30 s. The remaining SS was only added in the last 60 s to increase the workable time of the mixture. After being removed from the molds, the specimens were submerged in water until the test date.

Table 1 - Mix designs of mortar mixtures

	Na ₂ O (%)	Type of activator	w/b	GBFS (kg/m ³)	Solid activator (kg/m ³)	Total water (kg/m ³)	Fine aggregate (kg/m ³)
1	3.0	SMP	0.45	603.70	38.12	288.82	1283.66
2	3.0	SMP	0.55	567.29	35.83	331.71	1206.24
3	3.0	SMP	0.65	535.02	33.79	369.73	1137.62
4	4.5	SMP	0.45	585.60	57.28	289.29	1285.75
5	4.5	SMP	0.55	550.22	53.82	332.22	1208.09

6	4.5	SMP	0.65	518.88	50.75	370.26	1139.27
7	6.0	SMP	0.45	567.43	76.50	289.77	1287.86
8	6.0	SMP	0.55	533.10	71.87	332.74	1209.95
9	6.0	SMP	0.65	502.69	67.77	370.80	1140.93
10	7.5	SMP	0.45	549.21	95.78	290.24	1289.98
11	7.5	SMP	0.55	515.93	89.98	333.25	1211.81
12	7.5	SMP	0.65	486.46	84.84	371.34	1142.58
13	3.0	SS	0.45	591.73	48.43	293.47	1287.76
14	3.0	SS	0.55	555.93	45.50	336.21	1209.86
15	3.0	SS	0.65	524.22	42.91	374.07	1140.85
16	4.5	SS	0.45	567.49	72.88	296.29	1291.94
17	4.5	SS	0.55	533.05	68.46	338.99	1213.55
18	4.5	SS	0.65	502.56	64.54	376.80	1144.13
19	6.0	SS	0.45	543.09	97.49	299.13	1296.15
20	6.0	SS	0.55	510.03	91.56	341.79	1217.26
21	6.0	SS	0.65	481.19	87.43	378.83	1148.42
22	7.5	SS	0.45	519.16	123.90	300.87	1301.98
23	7.5	SS	0.55	487.43	116.32	343.61	1222.40
24	7.5	SS	0.65	459.36	109.62	381.41	1151.99

Figure 3 – Mix protocols for mixtures with SMP (top) and SS (bottom).



3.3 Tests on mortars

Flow table tests were conducted to evaluate the fresh state of the mortars. The physical and mechanical properties of the pastes were assessed through tests of compressive and flexural strength, and water absorption.

The fresh state of the mortars was assessed through the flow table test, which was conducted in compliance with ASTM C1437-20 (2020).

Compressive strength tests were performed on cylindrical specimens having 50 mm-diameter and 100 mm-height at 3, 7, and 28 curing days. The speed load was set at 0.25 MPa.s^{-1} . For the flexural strength tests, prismatic specimens with 40 mm-width, 40 mm-height and 160 mm-length were used, and the speed load was set at

50 N.s⁻¹. In this test, samples were assessed at 28 days. Both tests were conducted on a Shimadzu AGX-V load machine.

Water absorption tests were performed according to ASTM C642-21 (2021) at 28 days of curing. The results were obtained after immersing the specimens in water.

Table 2 - Variables and tests performed on mortars and pastes

		Na ₂ O(%)				w/b ratio			Age (days)		
		3.0	4.5	6.0	7.5	0.45	0.55	0.65	3	7	28
Compressive strength	Mortar	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Flexural strength	Mortar	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓
Water absorption	Mortar	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓
XRD	Paste	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
TGA	Paste	✓	✓	✓	✓	✓					✓
FT-IR	Paste	✓	✓	✓	✓	✓					✓

3.4 Preparation of the pastes

The pastes were prepared with the same proportions applied in the mortars, excluding the sand. After being cast in cylindrical vessels, the samples were stored in a vacuum environment until the selected day of hydration (3 and 28 days). For the hydration stoppage, it was used net nitrogen and freeze-drying. Further, the samples were reinserted in a vacuum environment until the testing day. Silica gel and barium hydroxide were used to avoid humidity and carbonates.

3.5 Tests on pastes

X-ray diffraction (XRD) was carried out using a Bruker D2 Phaser diffractometer. The parameters were set at 0.05° increment, 5.1°.min⁻¹ scan speed, 5 – 80° (2θ) scan range, 15 rpm goniometer speed, 10 mA current, and 30 kV voltage with a Cu tube and Kα radiation. Thermogravimetric analysis (TA) was conducted through Mettler Toledo equipment. The samples were inserted in a nitrogen atmosphere at 40 mL.min⁻¹. The temperature range was 30 to 1000 °C. Fourier transformed infrared spectrometry (FT-IR) tests were performed in a PerkinElmer Spectrum 400 equipment at the range of 500-4000 cm⁻¹ with 16 scans. This test is usually conducted with 32 or 64 scans; however, previous tests showed that the resolution of the bands did not enhance significantly after 16 scans. Scanning electronic microscopy (SEM) was carried out through a TESCAN Mira3 microscope from Oxford Instruments.

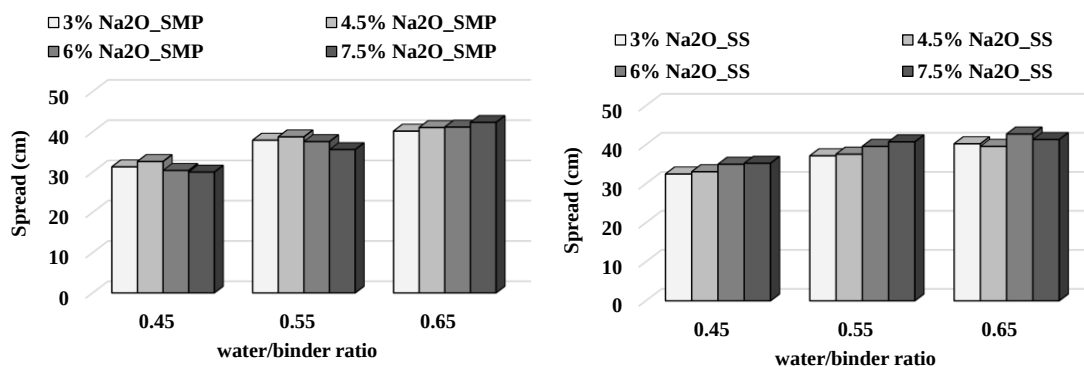
4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1 FLOW TABLE

Flow table results are displayed in Figure 4. As expected, there was an increase in the spread as the w/b ratio increased, even though it was not noticed a large increase among mixtures with w/b = 0.55 and 0.65.

No trend was observed for mixtures activated with SMP, probably because SMP takes a while to dissolve in the water. Since it does not cause major changes in pH and consistency immediately after mixing is complete. In the case of the liquid activator (SS), the opposite occurs because the reaction is almost instantaneous after mixing is complete. Therefore, SS does not decrease consistency as expected and acts as a lubricant, increasing mixtures' fluid as the SS amount increases. No significant differences were observed when comparing the effect of the types of activators.

Figure 4 – Flow table results of mixtures alkali-activated with SMP (left) and SS (right).



4.2 COMPRESSIVE STRENGTH

The compressive strength results of SMP-activated mixtures are displayed in Table 3. It is noticeable that the activator content strongly influences the growth of compressive strength. Mixtures with the lowest amount of Na₂O (%) presented the lowest compressive strength values, and for w/b = 0.55 and 0.65, the 28-day compressive strength did not exceed 5 MPa. The mixtures with Na₂O (%) = 4.5 present a similar behavior for these same w/b ratios, though the mixture with w/b = 0.55 has reached 16.7 MPa at 28 days. However, focusing on w/b = 0.45, the mixtures with 4.5% Na₂O presented a remarkable increase in compressive strength compared to mixtures activated with 3.0% Na₂O. At 28 days, 4.5% Na₂O mixtures

achieved almost 50 MPa of compressive strength, which is an interest level for structural applications.

The optimum Na₂O (%) dosage for w/b = 0.45 proved to be 6.0%, which presented the highest compressive strength at 28 days (60.2 MPa). For w/b = 0.55 and 0.65, 6% Na₂O was sufficient to activate the slag and develop strength at 3 days, which did not occur with 4.5% and 3.0% Na₂O dosages. When the Na₂O % content increases to 7.5%, the 3-day compressive strength values are the highest, probably because those high alkalis content led to a quick gain of compressive strength at early ages. This happens because when the alkalis content increases, pH also increases, accelerating the dissolution of the slag. For the early strength applications, the behavior seems to be interesting. There is a decrease in compressive strength at 28 days (60.2 to 55.4 MPa) when the w/b = 0.45 is used. Although reaching a significant compressive strength at 3 days, it is observed that an increase in the amount of sodium incurs a lower strength gain at 7 and 28 days. Despite this difference in means, it is worth mentioning that the ANOVA p-value obtained from the comparison between mixtures with 6.0% and 7.5% Na₂O was 0.07 (> 0.05), suggesting that the samples have no statistical differences.

Compared to other research, Ma *et al.* (2018) obtained compressive strength near 54 MPa for a mixture activated with a metasilicate pentahydrate at 28 curing days. In this study, the water/binder ratio used was 0.35, including the chemically bound water from metasilicate, and the activator content was 312.8 kg/m³. In another study, Luukkonen *et al.* (2020) found compressive strength values over 100 MPa using an anhydrous metasilicate with $R_m = 0.9$ and close to 80 MPa for a dihydrate metasilicate with $R_m = 2.1$. However, the compressive strength dramatically decreased when trihydrate metasilicate ($R_m = 2.1$ or 3.4) was employed. These results demonstrate how the compressive strength results can vary widely, but, in general, the best compressive strength results are given using metasilicates with $R_m = 0.9$ to 1.0. Winnefeld *et al.* (2014) studied the activation of different slags with a pentahydrate metasilicate and observed that the compressive strength at 28 days varied tremendously between 30 and 70 MPa owing to the chemical and mineralogical composition of the slags.

Regarding the mixtures activated by SS (Table 3), there were some similarities with the behavior of mixtures activated with SMP. The 3% Na₂O content presented the lowest compressive strengths and did not surpass 5 MPa when the w/b = 0.55

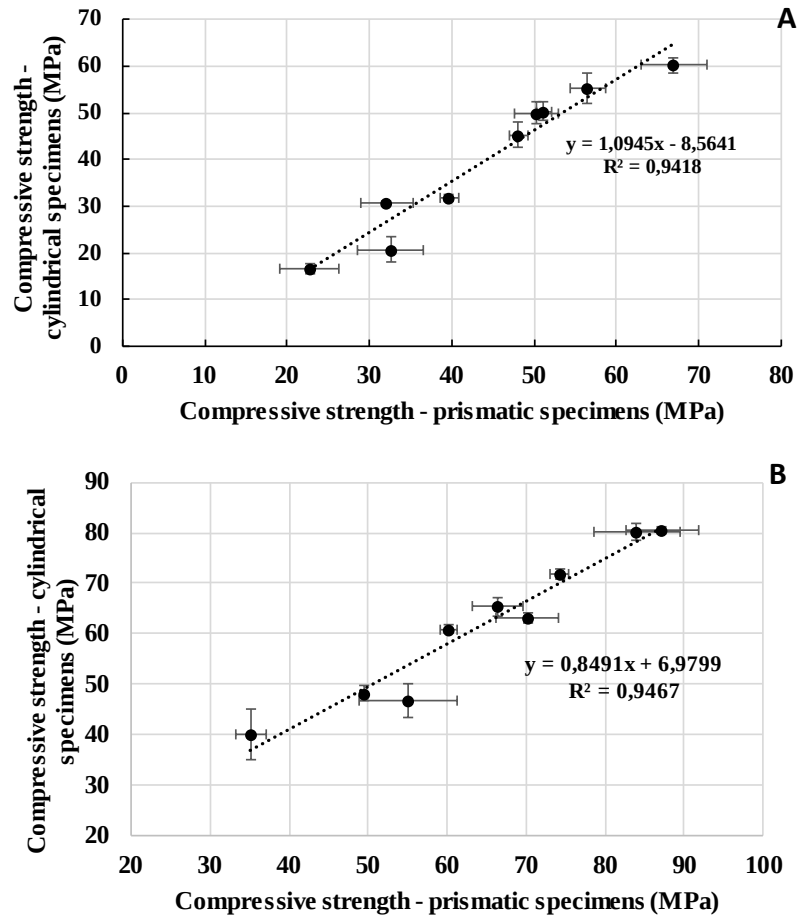
and 0.65 were used. The 4.5% Na₂O content presented superior compressive strength to mixtures with 3% Na₂O. In this case, for all ages (3, 7, and 28), the samples with 6.0% and 7.5% Na₂O content presented similar means and high ANOVA p-values (0.23, 0.70, and 0.72 for 3, 7, and 28 days, respectively), showing that the samples were similar. For w/b = 0.55, the behaviour was similar to the samples with w/b = 0.45. Though 7.5% Na₂O content had the higher compressive strength, the ANOVA analysis confirmed that this dosage did not show significant differences to the mixtures with 6% Na₂O. Here, the 3-day compressive strength of mixtures with 4.5% Na₂O presented 2.09 MPa, and for 7 days, the compressive strength grew to 29.92 MPa.

The great difference in compressive strength growth among SMP and SS mixtures was observed in w/b = 0.65. There was an unexpected decrease in compressive strength from 6.0 to 7.5 Na₂O %. A reasonable explanation for this fact relates to the chemical stability of SS. Waterglass solutions produced with SiO₂/Na₂O ratio under 2.0 are metastable owing to the possibility of polymerization and gel formation (gelation) (HAMOUDA; AMIRI, 2014). This gel reduces the dissolution of Na and Si ions in the solution and consequently decreases the effectiveness of the alkaline activator. A factor that accelerates the gelation is an increase in Na₂O (%) content (HAMOUDA; AMIRI, 2014). Another aspect discussed posteriorly is the content of C-S-H produced by the hydration reactions.

In another study, Ouyang *et al.* (2019) found compressive strengths over 80 MPa at 28 days for slag mixtures activated by SS with R_m = 1.0, 1.5, and 2.0. Tran and Kwon (2018) studied the effect of high temperatures on slag mixtures activated by sodium silicate with different Na₂O concentrations (4 – 10 %). The authors noticed that the compressive strength increased as the Na₂O concentration increased, reaching 70 MPa for 10% Na₂O (%) and 35 MPa for 4% Na₂O (%).

A relationship between compressive strength data of prismatic and cylindrical specimens can be seen in Figure 5, with a strong correlation between the data ($R^2 > 0.90$). The compressive strength results in cylindrical specimens showed slight lower values than the prismatic specimens. This can be attributed to the buckling stress in the cylindrical specimens (KAMPMANN, 2012). This effect was more pronounced in specimens with metasilicate and may be associated, as will be analyzed later, with the greater volume of voids left by metasilicate particles.

Figure 5 – Relationship of compressive strength between prismatic and cylindrical specimens for mixtures with w/b = 0.45. Figure A refers to mixtures activated with SMP, while Figure B refers to activation with SS.



4.3 FLEXURAL STRENGTH

The results of flexural strength are also displayed in Table 3. It is noticeable the effect of alkalis content on flexural strength. Both in the mixtures activated with SMP and SS, a high concentration of alkalis (7.5 Na₂O %) resulted in a decrease in flexural strength, despite high compressive strength values obtained. A possible explanation for this behavior is a gelling that occurs at high content of Na₂O, forming preferential zones of weakness for flexural rupture. Another factor is the formation of cracks in a high content of Na₂O (DURAN ATIŞ *et al.*, 2009b), which was later investigated by scanning electron microscopy.

For mixtures activated with SMP, the highest values of flexural strength were obtained by 4.5 (8.07 MPa) and 6.0 (8.13 MPa) Na₂O (%) for w/b = 0.45. For w/b = 0.55 and 0.65, 6% Na₂O (%) clearly presented the highest values (7.63 and 6.51 MPa, respectively). In general, mixtures activated with SS presented higher values of compressive strength than SMP ones. The highest strength was 10.83 MPa,

obtained by the mixtures with $w/b = 0.45$ and 4.5% Na_2O . For the others w/b ratios, the highest strengths were 7.93 ($w/b = 0.55$ and 4.5% Na_2O) and 6.51 MPa ($w/b = 0.65$ and 6% Na_2O).

The results found here were similar to the findings of Tran and Kwon (TRAN; KWON, 2018), which noticed that contrary to the compressive strength results, the highest flexural strength occurred in the mixture with 6% Na_2O , which reached a value significantly higher than the mixtures with Na_2O contents of 8 and 10%.

4.4 DENSITY AND WATER ABSORPTION

The dry density results at 28 curing days are shown in Table 3, and it aims to understand the behavior of the influence of the alkalis content on the macrostructural matrix of the mortars. Therefore, these results are limited to a microstructural perspective, and presumable microstructural voids and cracks may not be counted.

Analyzing the mixtures activated with SMP, 6% Na_2O dosage presented the highest dry density values. This corroborates understanding of the compressive strength results at $w/b = 0.45$, which showed the highest values for mixtures with 6% Na_2O . However, for $w/b = 0.55$ and 0.65, the greatest compressive strengths were found for 7.5% Na_2O , although the values were close, and the deviation bars showed that the difference was not remarkable. Nevertheless, the dry density behavior did not correlate with increased compressive strengths, probably due to the excess of activator quantity.

Table 3

Results of compressive and flexural strength, water absorption, and dry density for slag mixtures activated with SMP and SS.

	Na ₂ O (%)	Type of activator	w/b	Compressive strength (MPa)						Flexural strength (MPa)		Water absorption (%)		Dry density (g/cm ³)	
				3 days		7 days		28 days		28 days		28 days		28 days	
				Mean (MPa)	Deviation (MPa)	Mean (MPa)	Deviation (MPa)	Mean (MPa)	Deviation (MPa)	Mean (MPa)	Deviation (MPa)	Mean (%)	Deviation (%)	Mean (g/cm ³)	Deviation (g/cm ³)
1	3.0	SMP	0.45	0.00	0.00	1.25	0.31	30.60	0.43	3.64	0.32	13.20	0.31	1.96	0.015
2	3.0	SMP	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	2.75	0.36	0.05	0.00	16.39	0.44	1.88	0.010
3	3.0	SMP	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	19.78	1.12	1.77	0.035
4	4.5	SMP	0.45	9.07	0.96	26.34	1.29	50.01	2.25	8.07	1.14	10.41	0.44	2.02	0.004
5	4.5	SMP	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	16.69	1.06	4.42	0.34	14.71	1.31	1.89	0.036
6	4.5	SMP	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.02	17.70	0.15	1.83	0.006
7	6.0	SMP	0.45	33.66	0.60	49.87	2.56	60.22	1.62	8.13	0.68	8.99	0.22	2.04	0.010
8	6.0	SMP	0.55	5.25	2.37	29.69	3.18	45.31	2.55	6.36	0.87	12.34	0.24	1.93	0.008
9	6.0	SMP	0.65	4.69	3.70	8.35	3.24	20.73	2.54	5.28	0.49	14.29	1.48	1.91	0.011
10	7.5	SMP	0.45	40.45	0.67	48.45	1.20	55.38	3.28	6.42	1.05	9.86	0.30	2.00	0.015
11	7.5	SMP	0.55	23.58	1.45	33.06	5.20	50.37	1.94	5.62	0.15	14.52	1.03	1.91	0.028
12	7.5	SMP	0.65	18.23	2.54	26.22	2.06	31.76	0.65	4.46	1.00	14.99	0.19	1.89	0.005
13	3.0	SS	0.45	0.83	0.08	3.80	2.92	40.06	4.95	5.01	0.48	12.94	1.71	2.00	0.051
14	3.0	SS	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	1.65	0.36	0.23	0.12	18.53	0.90	1.85	0.026
15	3.0	SS	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.14	19.90	0.86	1.79	0.034
16	4.5	SS	0.45	25.47	1.02	46.40	1.46	71.76	1.05	10.83	1.10	8.41	0.05	2.04	0.001
17	4.5	SS	0.55	2.09	0.73	29.92	2.84	46.75	3.23	7.93	0.97	11.34	0.31	1.95	0.009
18	4.5	SS	0.65	0.00	0.00	0.68	0.00	1.18	0.12	2.59	0.45	17.16	0.18	1.81	0.011
19	6.0	SS	0.45	46.60	2.88	58.24	1.55	80.63	0.67	9.54	0.80	10.21	0.31	2.03	0.009
20	6.0	SS	0.55	29.76	0.63	46.10	1.41	63.07	1.01	7.63	0.65	13.00	0.36	1.93	0.007
21	6.0	SS	0.65	27.28	1.27	44.42	0.96	60.88	0.89	6.51	0.60	14.89	0.86	1.90	0.030
22	7.5	SS	0.45	49.15	1.30	58.31	1.17	80.21	1.76	6.59	0.20	12.20	0.09	1.98	0.020
23	7.5	SS	0.55	37.69	1.11	48.83	3.16	65.36	1.91	5.43	0.07	13.36	0.26	1.96	0.009
24	7.5	SS	0.65	22.55	2.35	36.63	1.11	48.16	1.46	4.97	0.81	14.89	0.24	1.90	0.007

Towards the activation using SS, the higher values also strongly depended on the w/b ratios. At w/b = 0.45, the dosage of 4.5% was the greater, whereas for w/b = 0.55 and 0.65, this did not occur. Following the behavior of SMP, at a high w/b ratio (0.65), the alkalis content had to be higher than 6% to achieve a dry density near 1900 kg/m³. As in the mixtures with SMP, some divergences in the correlation between compressive strength and dry density were found. A strong relationship was found for 3% Na₂O mixtures, presenting the lowest values for dry density and compressive strength. The low Na₂O content was insufficient to activate BFS and refine the pores. In a study with blast furnace slag activated by NaOH, Marvila *et al.* (2021) concluded that the dry density decreased as the Na₂O content increased, and dry density values did not correlate with compressive strength data. This behavior was opposite to the results obtained in this research since the dry density reached a maximum value of around 6% Na₂O, but there was a decrease when the percentage increased to 7.5% Na₂O. Furthermore, despite the coefficient for determining the correlation between compressive strength being 0.68 ($R^2 = 0.68$), it is noted that the tendency of dry density to follow compressive strength occurs.

Another important parameter to evaluate the alkali-activated matrixes from a macrostructural perspective is an observation of water absorption. Although usually, water absorption shows a high correlation with dry density, mixtures with 4.5% Na₂O (SS) presented the lowest values at w/b = 0.45 and 0.55. In this scenario, while the difference between 4.5 and 6.0% Na₂O in dry density was slight, the water absorption and compressive strength values presented remarkable differences. The results indicate that although increasing the alkalis content can increase compressive strength, other parameters such as water absorption cannot follow the same behavior.

4.5 X-RAY DIFFRACTION (XRD)

Through XRD assessment, it was possible to identify the mineralogical phases in the pastes at 3 and 28 days. Figure 6 presents the diffractograms of the pastes activated with SMP, whereupon the main phases identified were: magnesian calcite ($\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CO}_3$), two types of C-S-H, A ($\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) and B ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), gismondine ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), faujasite ($\text{Na}_2\text{CaAl}_4\text{Si}_{10}\text{O}_{28} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$), tobermorite 9Å ($\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$), calcium aluminum hydroxide ($\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$), alumohydrocalcite ($\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), and C-A-S-H ($\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{Al}(\text{OH})\text{O}_{17.5}\text{H}_2\text{O}$).

The presence of calcite has been identified previously in the anhydrous slag, and its main peak is positioned at 29.5° (2θ). Due to the proximity with C-S-H and tobermorite peak (29.7°), an overlap was observed in most cases. Due to this overlap, the region near 29.5° was studied separately (Figure 8 and Figure 9).

It can be noticed in the diffractograms that the amorphous content from BFS was employed for producing crystalline hydrates. The use of 6% Na_2O promoted the production of different calcium silicate hydrates, including the zeolites faujasite and mordenite ($\text{Na-Al-Si-O-H}_2\text{O}$). The presence of zeolites in alkali-activated BFS pastes is predicted in every phase diagram for alkali-activated binders (MYERS *et al.*, 2015). Unlike the mixtures with SMP, the phases identified on pastes activated by SS were only C-S-H, C-A-S-H, and calcite (Figure 7). No zeolite-like phases were identified because, in this type of activation, only amorphous C-(A)-S-H is formed with a refined structure of pores (MELO NETO; CINCOTTO; REPETTE, 2008c).

Towards the region at 29.5° (2θ) (Figure 8), there was an expected growth of the peaks from 3 to 28 hydration days. Comparing the Na_2O (%) dosage, a relationship between the mechanical properties and the peak intensity was not observed. As previously stated, an overlap was observed in most cases, making a more accurate estimation of C-S-H production impossible. In another study, the authors found an overlap at 29° due to the presence of calcite and tobermorite (SHI *et al.*, 2018). Nevertheless, an enlargement of the peak as the C-S-H production can be clearly noticed. This enlargement shows that the amorphous chain formers of BFS, silicon and aluminum ions became participants of the nanocrystalline structure of C-(A)-S-H (GARDNER *et al.*, 2020). This phenomenon occurred mainly in the mixtures with 6 and 7.5% Na_2O . Similar behavior was found in the mixtures activated with SS (Figure 9). The mixtures with Na_2O (%) = 3.0 and 4.5 presented a more crystalline structure, while the peak became large to the presence of nanocrystalline/amorphous C-(A)-S-H.

No relation was found between the water/binder ratio and the intensity of the C-S-H peaks. It would be expected that as the w/b ratio increases, the volume of voids in the matrix increases, so there is a decrease in C-S-H content. However, the intensity measured by a diffractometer depends on several factors such as crystal symmetry, atomic density, lattice parameters, and others (DE AZEVEDO BASTO; ESTOLANO DE LIMA; DE MELO NETO, 2022). Since the structure of C-S-H is

poorly crystalline and there is an overlap with calcite at 29.5°, quantitative or even semiquantitative analyses are unfeasible for this sort of material.

Figure 6 – X-ray diffractograms for pastes activated with SMP.

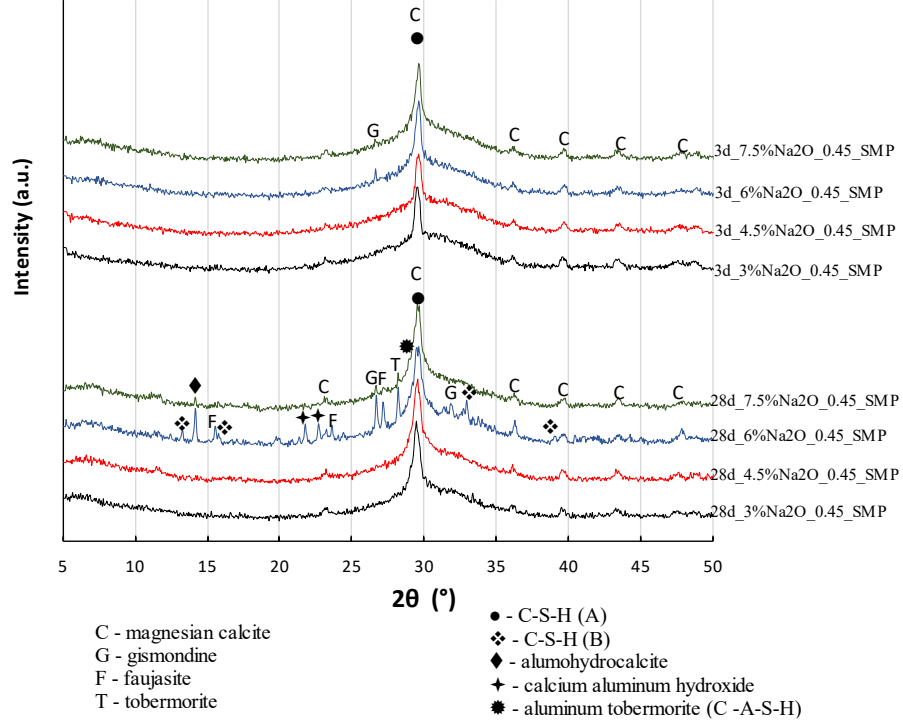


Figure 7 – Diffractograms of BFS pastes activated with SS.

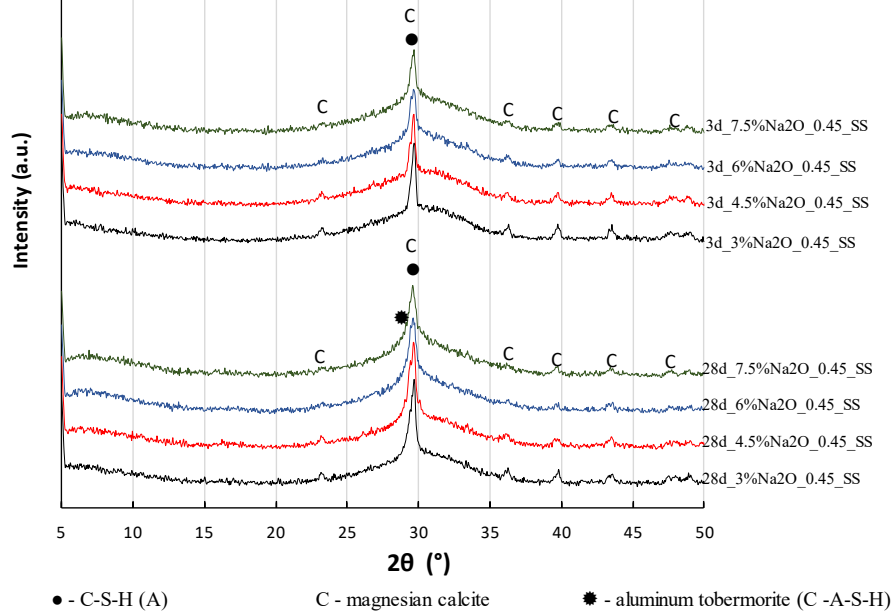


Figure 8 – Peak between 28.5 and 30.5° (2 θ) at 3 and 28-curing days for pastes activated with SMP. The phases highlighted are tobermorite (T) and C-A-S-H (*).

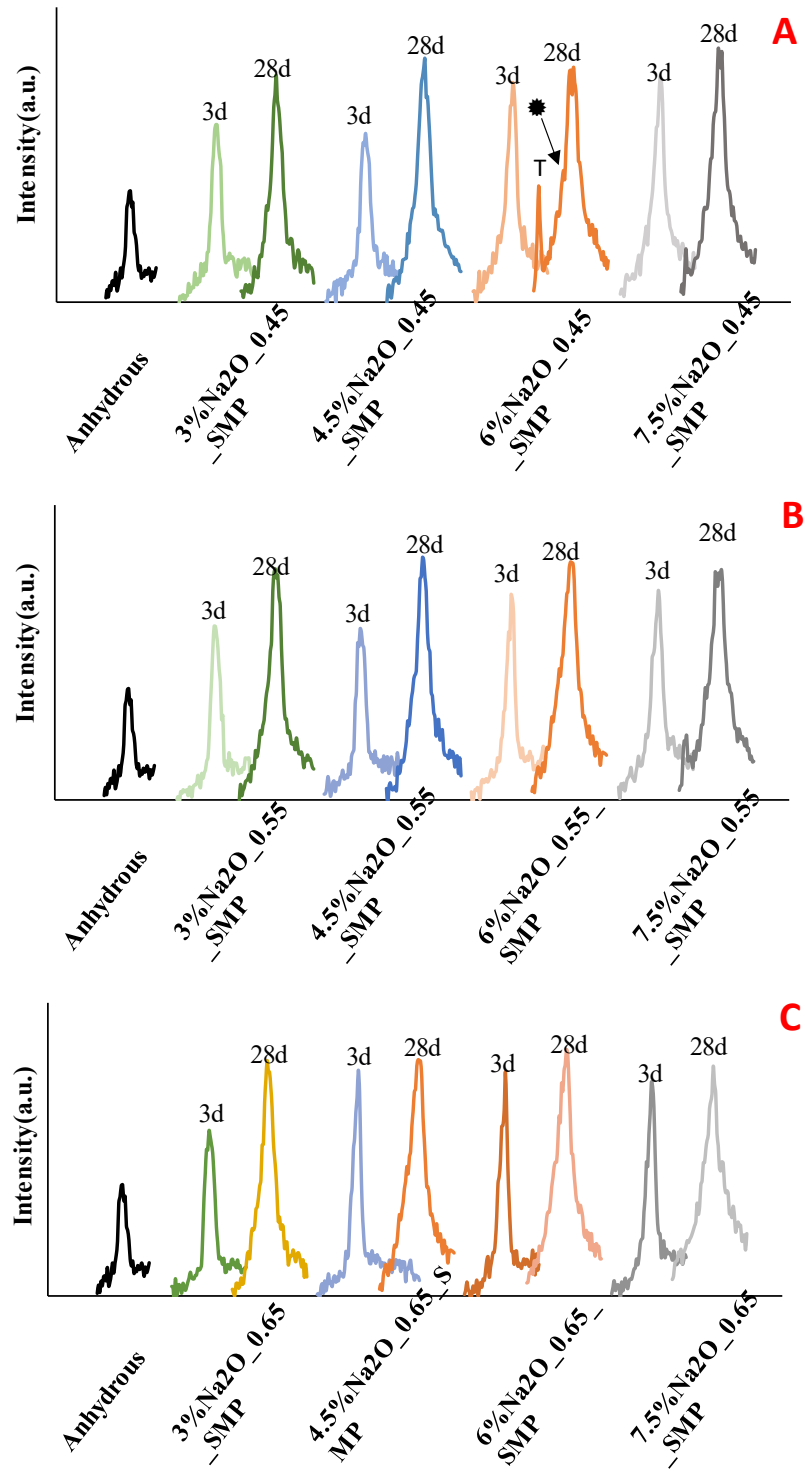
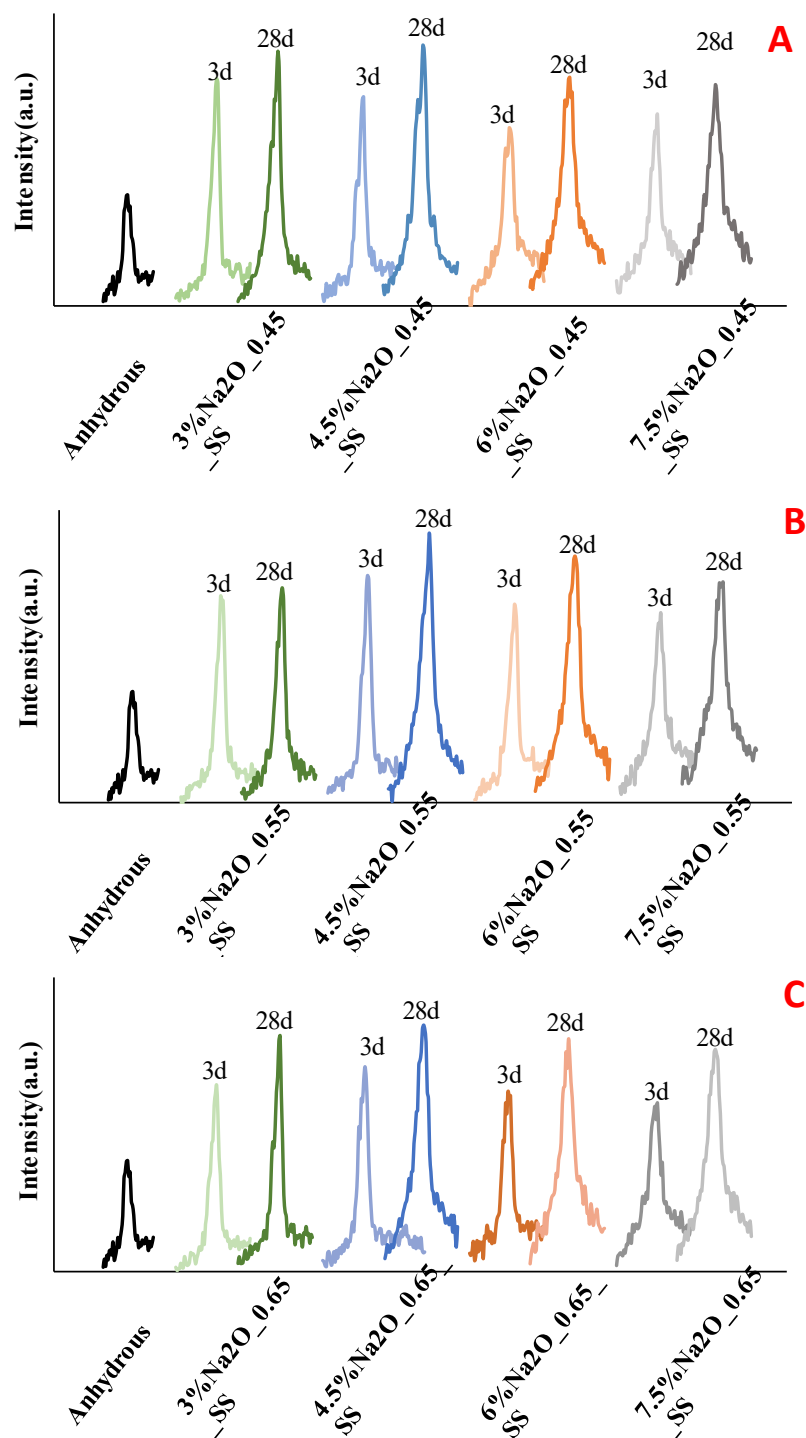


Figure 9 – Peak between 28.5 and 30.5° (2 θ) at 3 and 28-curing days for pastes activated with SS.



4.6 THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TA)

The thermogravimetric is an important technique that can complement the analysis from XRD. Figures 10 and 11 show the differentiated mass losses of pastes activated with SMP and SS. Regarding SMP (Figure 10), the pastes showed the highest mass losses between 50 and 200°C were found for 6.0 and 7.5% Na₂O(%).

This is a typical mass loss owing to the dehydration of C-S-H. For pastes with SS (Figure 11), the mixtures with 6% Na₂O presented the highest mass loss value when in the pastes with 3% Na₂O presented the lower values for this range. The other peak at 615°C occurs due to the decarbonation of carbonate phases, such as calcite found by XRD. Interestingly, mass loss due to the decarbonation reduced as Na₂O content increased.

Figure 10 – Differential thermogravimetric curves for pastes activated by SMP with w/b = 0.45 and 28-curing days.

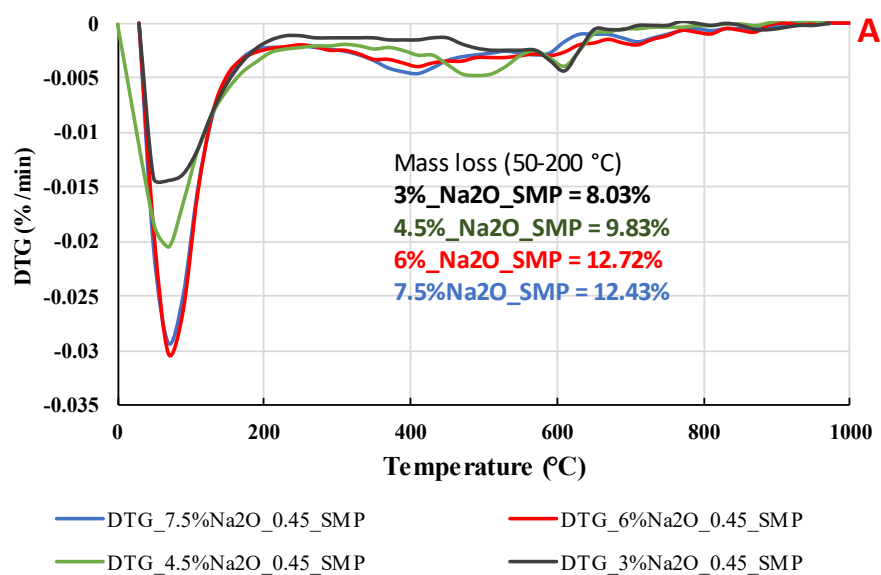
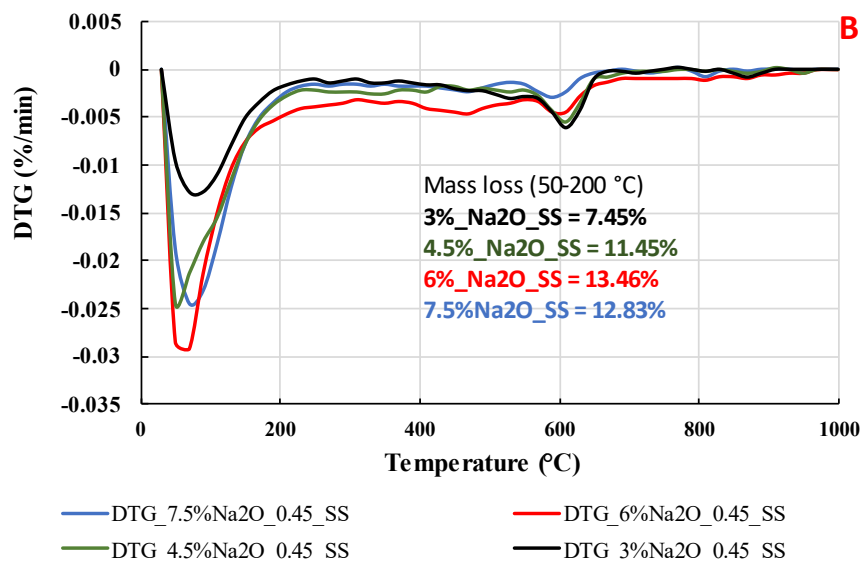
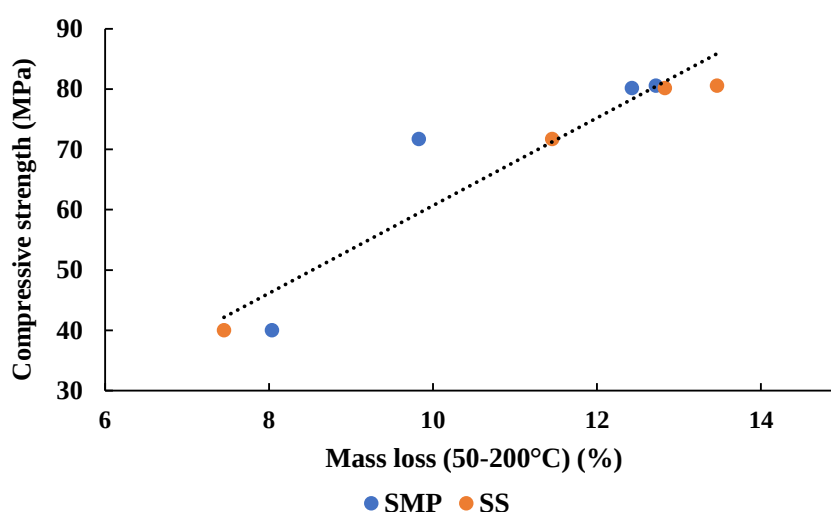


Figure 11 - Differential thermogravimetric curves for pastes activated by SMP with w/b = 0.45 and 28-curing days.



The mass losses calculated in the thermogravimetric analysis are correlated with the compressive strength values, as shown in Figure 12. The increase in C-S-H content contributes to strengthening the alkali-activated matrix, leading to increased compressive strength. It mainly occurred for the pastes activated with 6% Na₂O, presenting higher compressive strengths at 28 days and w/b = 0.45. The 7.5% Na₂O pastes presented mass losses and compressive strength slightly inferior compared to 6% Na₂O pastes. Nevertheless, the intrinsic effects caused by the high pH and Na₂O content cannot be discarded, such as gelation and cracking, as previously stated.

Figure 12 – Relationship between mass loss between 50 and 200°C due to the dehydration of C-S-H phases and compressive strength in pastes with w/b = 0.45 cured for 28 days.



4.7 FOURIER TRANSFORMED INFRARED SPECTROMETRY (FTIR)

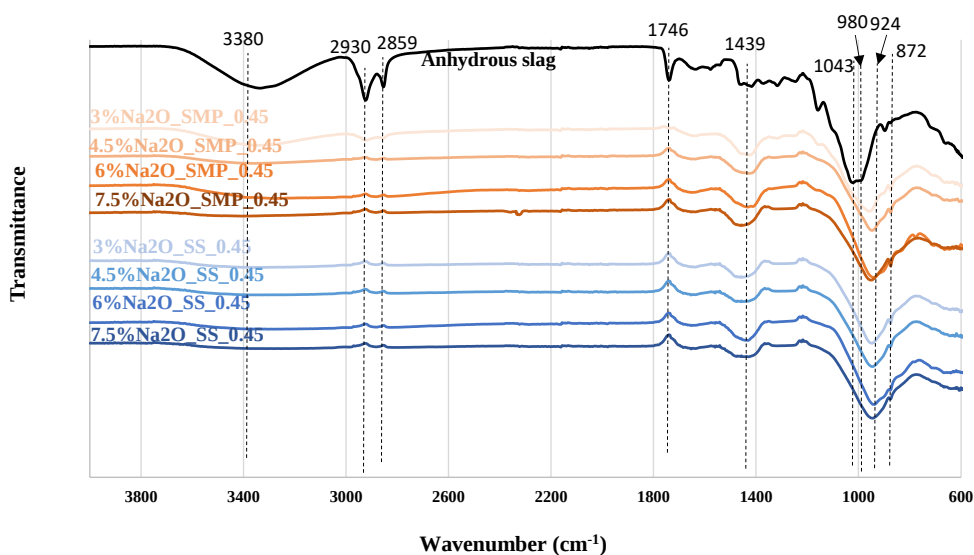
FTIR was employed to characterize the polymerized structure of the hydration products. The infrared transmittance spectra showed bands at 3380, 2930, 2859, 1746, 1439, 1043, 980, 924, and 872 cm⁻¹ (Figure 13). All alkali-activated samples presented stretching at approximately 924 and 980 cm⁻¹, which represents symmetric Si-O-T (T is tetrahedral Si or Al) stretching and indicates a structural ordering of C-(A)-S-(H) gel because of the hydration reactions (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2011; WALKLEY *et al.*, 2017). A slight overlap may occur due to stretching vibrations at 967 cm⁻¹ (PUERTAS *et al.*, 2011) by the presence of the SiO₄ tetrahedra from the sodium silicate and metasilicate activators. As seen in Figure 18, the band between 872 and 980 cm⁻¹ is more prominent for the mixtures with 6 and 7.5% Na₂O for SMP and SS activators. These results corroborate with the previously-mentioned

microstructural results as the formation of C-(A)-S-H that occurs in a higher intensity for the Na₂O (%) dosages of 6 and 7.5%.

Although, in the anhydrous slag, the band is located at 1050 cm⁻¹ and is slightly displaced to the right. Probably, this behavior happens due to the amorphous nature of BFS that appears in the spectrogram due to the asymmetric stretching of Si-O-Si (SiQ² sites) (HOYOS-MONTILLA *et al.*, 2021). As the hydration reactions occurred, this peak disappeared and the band 872 – 980 cm⁻¹ appeared.

The bands at 1439 cm⁻¹ and 1746 cm⁻¹ correspond to the presence of O-C-O (PIRES *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2017) and C=O (HAGEMANN *et al.*, 2019; RAMOS *et al.*, 2022) bonds from carbonates originally found in BFS. The peaks at 2930 and 2859 cm⁻¹ occurred due to unsymmetrical and symmetrical stretching vibrations of C-H bonds (LANZÓN *et al.*, 2015; VALENTE *et al.*, 2022). The large band at approximately 3380 cm⁻¹ can be associated with -OH bonds of water molecules (HAGEMANN *et al.*, 2019; PUERTAS *et al.*, 2011; ROBAYO; GUTIÉRREZ; GORDILLO, 2016).

Figure 13 – FTIR spectra for alkali-activated slag pastes activated by SMP and SS cured at 28 days and w/b = 0.45.



4.8 SCANNING ELECTRONIC MICROSCOPY

The scanning electronic microscopy was carried out on mixtures activated by SMP with 6 and 7.5% Na₂O dosages. This analysis aimed to comprehend the morphology and chemical composition of these mixtures.

Figure 14 shows that microcracks and voids were found in the alkali-activated slag matrix with 6% Na_2O . The microcracks are a consequence of the processes of autogenous shrinkage (COLLINS; SANJAYAN, 2001) and the dissolution of metasilicate, which leaves voids that exert internal pressures on the matrix. The voids show that the metasilicate dissolved completely. Since the chemically combined water from the metasilicate ends up dissolving and forming part of the mixture, the decision to include the metasilicate water in the water/binder ratio was appropriate and according to the conclusions obtained by Dong *et al.* (2020).

Regarding the paste activated by 7.5% Na_2O dosage, as seen in Figure 15, a higher number of microcracks were found whose widths were also larger than the mixtures with 6.0% Na_2O . As SMP content increases, the gain of compressive strength and then the production of C-S-H are greater at early ages, causing a more intense autogenous shrinkage (MELO NETO; CINCOTTO; REPETTE, 2008c). Also, the excess of metasilicate particles in the environment caused a larger number of voids, contributing to the appearance of cracks and explaining the noticeable decrease in flexural strength results observed.

Figure 14 – SEM analysis on alkali-activated slag paste activated with 6% Na_2O SMP. The (a) magnification were 200x (a) and 1000x (b).

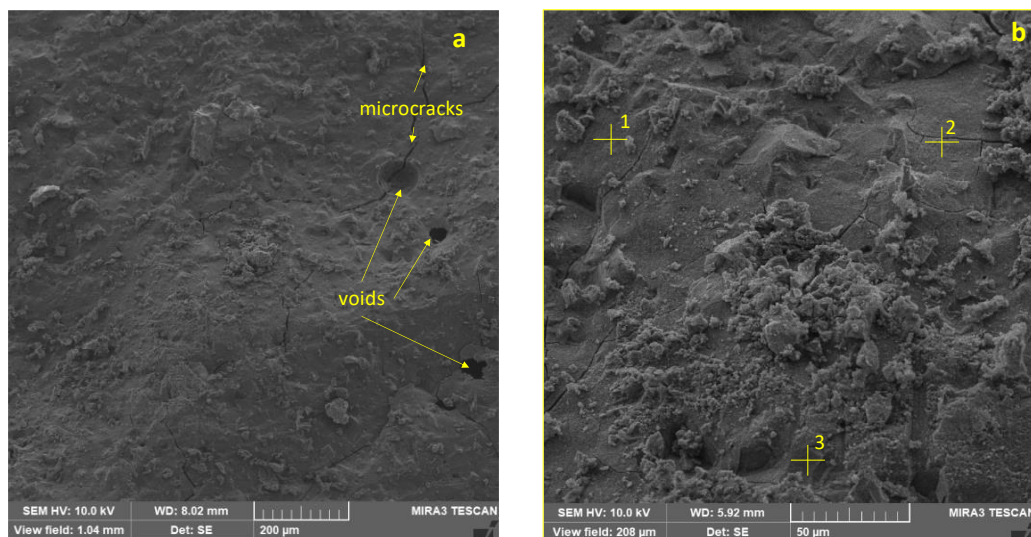
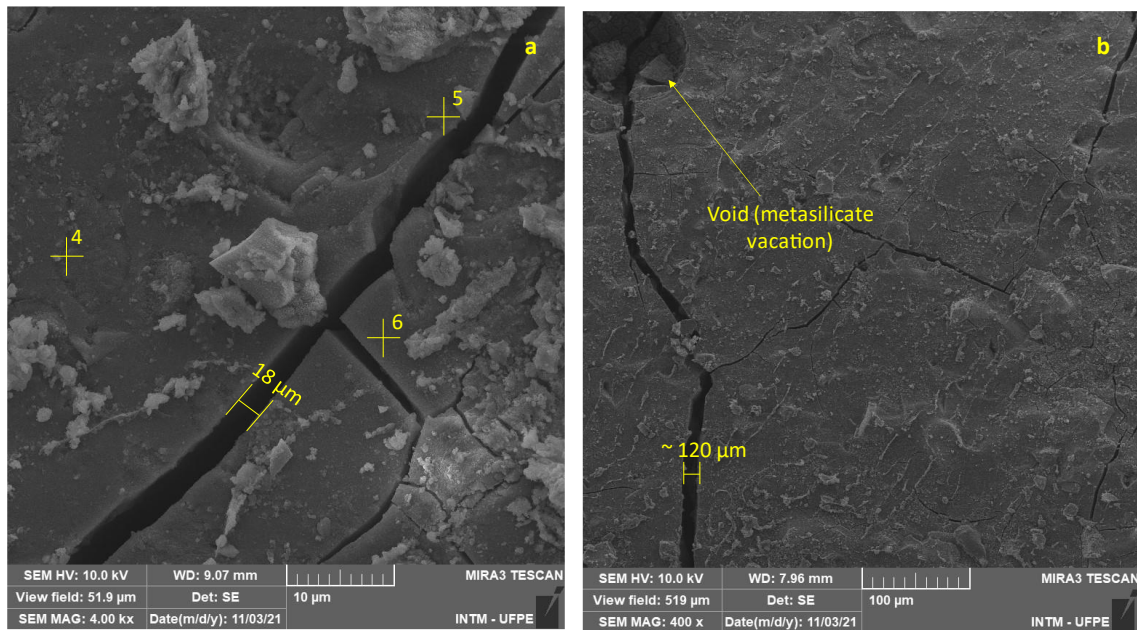
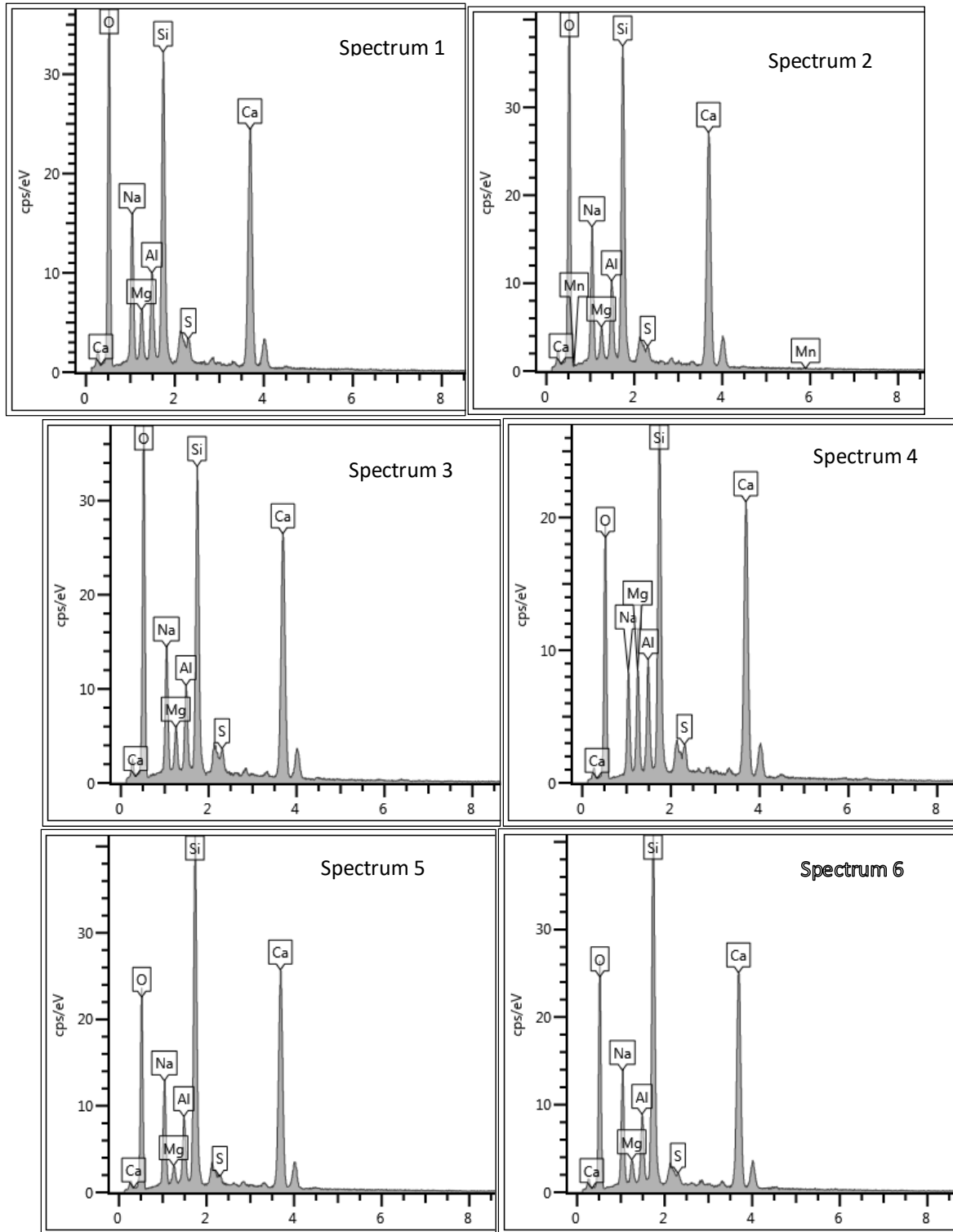


Figure 15 – SEM analysis on alkali-activated slag paste activated with 7.5% Na_2O SMP. The (a) magnification were 5000x (a) and 400x (b).



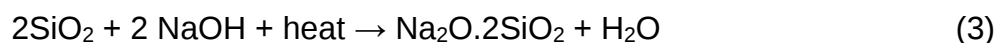
Regarding the chemical composition of the matrix, Figure 16 presents the EDS measurements conducted at points throughout the alkali-activated matrix. The ranges of the Ca/Si and Si/Al measurements for the Na_2O (%) = 6.0 were 1.28-1.35 and 3.12-3.60, whereas for Na_2O (%) = 7.5 were 1.07-1.29 and 2.98-4.66, respectively. The increase in pH due to a high alkalis content can increase the Si content in C-(A)-S-H because of the dissolution of the silica, which can participate in the formation of the C-(A)-S-H chain (YAN *et al.*, 2022b). Regarding the mechanical properties, Kunther *et al.* (2017) reported that low Ca/Si ratios lead to the formation of longer chain lengths, increasing the compressive strength. However, even if there is greater geopolymerization in the case of alkali-activated materials, the synergistic effects of cracking caused by excess Na_2O and dissolution of metasilicate cause a decrease in the mechanical properties of mixtures with 7.5% Na_2O . Concerning the content of Al in C-A-S-H, Oh *et al.* (2011) concluded that there was no significant difference in the mechanical properties owing to the variation of Al content in C-A-S-H gel.

Figure 16 – EDS measurements on the points marked on Figures 14 and 15.



5. ENVIRONMENTAL AND ECONOMIC DISCUSSION

The Na₂O concentration of alkaline activators has a remarkable influence on the environmental impacts, especially concerning the greenhouse gases. In this research, there were two industrial processes to obtain sodium silicate and metasilicate: hydrothermal and by direct fusion. In the first one, NaOH is mixed with SiO₂ (sand) at 300°C producing sodium silicate and water (Eq. 5). The molar ratio (R_m) of sodium silicate and metasilicate depends on the number of moles of SiO₂ used, which is fixed as 2.0 for the equations below. Natural gas (99% CH₄) is usually employed to produce heat, and the oxidation of CH₄ produces CO₂, as displayed in Eq. 6. Regarding the direct fusion, sodium carbonate (barilla) is used instead of caustic soda, which is also mixed with SiO₂ (quartz sand) to produce SS and CO₂ (Eq. 7). Nevertheless, this chemical reaction occurs by heat at 1070°C, thus requiring natural gas.



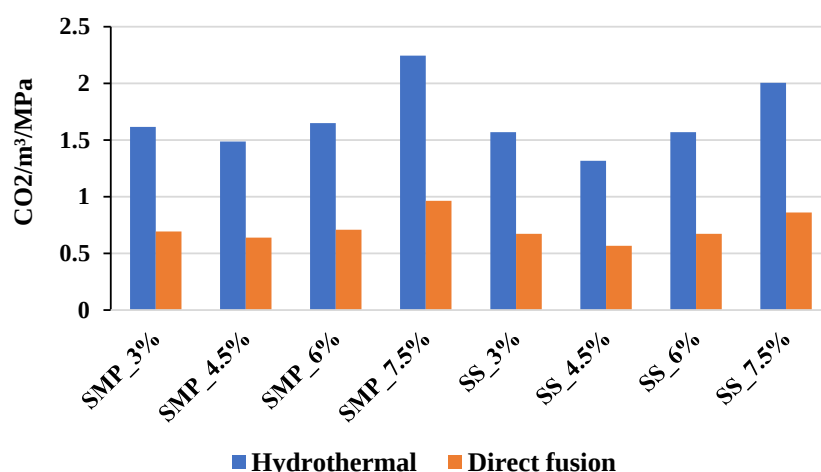
The calculated amount of CO₂ generated in the hydrothermal process is 31.4 kg CO₂/ton SS considering the consumption of natural gas of 16 Nm³/ton. On the other hand, the direct melting process, in addition to generating 120 kg CO₂/ton of silicate directly, this process requires 95 Nm³/ton of natural gas, accounting for 186.4 kg CO₂/ton SS. In the end, it is estimated that this process generates 306.4 kg CO₂/ton SS. At first glance, the hydrothermal process generates a lower amount of CO₂ compared to the direct fusion process. However, the generation of CO₂ from the raw materials used must be considered. The production of caustic soda and sodium carbonate generates 632.9 kg CO₂/ton NaOH and 250 kg CO₂/ton Na₂CO₃, respectively (THANNIMALAY; YUSOFF; ZAWAWI, 2013). Therefore, the production of SS by hydrothermal and direct fusion processes can generate approximately 1300 and 560 kg CO₂/ton SS, respectively. It is worth mentioning that these calculations do not include non-industrial processes such as transportation.

Nevertheless, these results are applied for anhydrous silicates. These materials are diluted in water to form the sodium silicate solution. Considering a solution of 45.25% solids and 54.75% water in a SS with R_m = 1.75, the amount of CO₂ generated by sodium silicate solution varies between 588.25 and 253.40 kg CO₂/ton SS for hydrothermal and direct fusion processes, respectively. For SMP,

considering the sample used in this research, those values vary between 748.28 and 322.34 kg CO₂/ton SMP. The values found here are consistent with other studies (FAWER; CONCANNON; RIEBER, 1999; MCLELLAN *et al.*, 2011b).

Therefore, it is obvious that as the consumption of alkaline activator increases, the generation of CO₂ also increases. To assess the sustainability of the mixes used in this study, the index CO₂ generation/compressive strength (28 days) (kg CO₂/m³/MPa) was used. Figure 17 shows that the dosage of 4.5% Na₂O presented the lowest values of CO₂/m³/MPa ratios. The activators with 3 and 6% Na₂O displayed close values between them, being 1.62 and 1.65 CO₂/m³/MPa for SMP, and 1.57 and 1.57 CO₂/m³/MPa for SS, respectively. Alkaline activators with 7.5% clearly showed the worst index of efficiency in CO₂ emission, because the increase in Na₂O concentration did not lead to an increase in compressive strength at 28 days.

Figure 17 – Efficiency index of CO₂ emission for SMP and SS activators. The value of compressive strength was considered at 28 days. This assessment was conducted on the

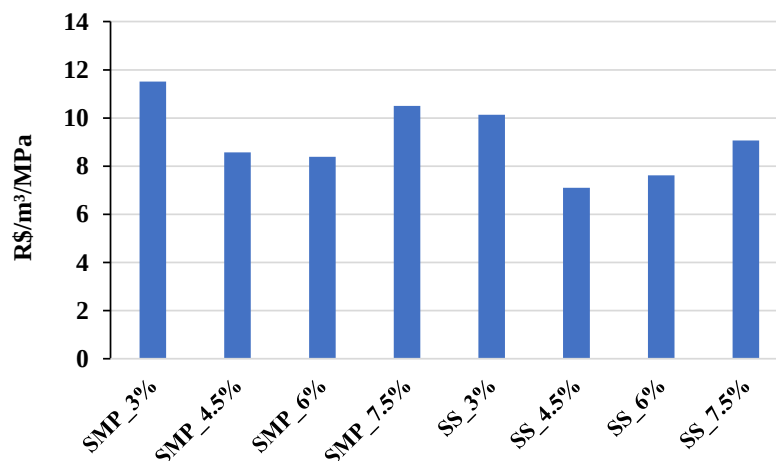


mixtures with w/b = 0.45.

Regarding the economic efficiency, the values are exposed in Figure 18 as R\$/m³/MPa ratio. A price survey was conducted to compose the cost amount regional and national values. In the end, the estimated values were R\$ 2000 and R\$ 2400/m³ for SS and SMP, respectively, R\$ 55/m³ for sand, R\$ 7/m³ for company water, and R\$ 200/m³ for slag. The economic efficiency index values varied between 7.62 and 11.81 R\$/m³/MPa. Because of the high cost of the activators, the concentration of Na₂O exerts a notable influence on the final price of the mortar. Therefore, it is expected that mixtures with high Na₂O concentration are more expensive, which is the case with the mortars with 7.5% Na₂O. On the other hand, mixes with 4.5 and 6% Na₂O present the lowest values, which also occurred with the efficiency index of CO₂

emissions. However, for the mixture with 3% Na_2O , despite this formulation using a low amount of activator, the low compressive strength values increased the costs, presenting values higher than the dosage of 7.5% Na_2O .

Figure 18 – Economic efficiency of alkali-activated slag mixtures with SMP and SS. The compressive strength was considered at 28 days and $w/b = 0.45$.



6. CONCLUSIONS

This research assessed the effect of the Na_2O (%) content from sodium silicate and metasilicate on the physical, mechanical, and microstructural properties of blast furnace slag alkali-activated blends. The activators employed were two products currently fabricated from a chemical industry in the metropolitan area of Recife. From the results, the following conclusions are drawn:

- The increase in Na_2O (%) accelerated the gain of compressive strength in early ages, which was clearly noticed for the mixtures with 7.5% Na_2O . However, considering the $w/b = 0.45$, there was a frontier in compressive strength of 60 MPa for the activation with SMP and 80 MPa for the mixtures with SS. Therefore, aiming at practical applications, unless the objective is to obtain significant initial strengths, a strength of 6.0% may be sufficient to achieve maximum compressive strength.
- The employment of Na_2O (%) dosages over 6% requires greater attention to flexural strength. The results showed a significant drop in strength when the Na_2O concentration increased to 7.5%, which reached 39% compared to the mixture with 4.5% Na_2O . The effects of microcracking and gelation are more damaging when the structure is subjected to bending.

- XRD measurements showed a C-(A)-S-H formation through its peak at approximately 29° (2θ) and, qualitatively, a broadening of the peak was observed in this region, which became clearer as the Na_2O concentration increased.
- Thermogravimetric analyses proved that there is also an optimal dosage to produce C-S-H, which is higher when the dosage is 6% for both SMP and SS mixtures.
- Infrared results showed the presence of symmetrical sites of Si-O-(Si, Al), whose signals were more intense for the dosages of 6 and 7.5% Na_2O .
- Electron microscopy analysis showed that the presence and size of microcracks were more pronounced in the mixture with 7.5% Na_2O . Despite differences in the Ca/Si and Si/Al ratios, microcracking due to excess alkali was the predominant factor in the mechanical properties observed.
- The environmental and economic assessment showed that the dosage of 7.5% Na_2O is the more inefficient concerning CO_2 emission and costs. The mixtures with 4.5% and 6.0% Na_2O were the more efficient in these aspects.

Finally, the employment of alkali-activated slag mixtures can be safe as long as the effect on physical, mechanical, and chemical properties is considered. Therefore, for the BFS used here, the optimum dosage suggested in this study is 6.0%. However, depending on the necessity of the application, such as high compressive strength at early ages, other alkalis dosages must be studied.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Brazilian agencies CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel) award number 88882.380324/2019-01 and FACEPE (Foundation for the Support of Science and Technology of the State of Pernambuco) award number BFD-0016-3.01/21 for the financial support for this research. We also thank Mizu Cimentos S/A and Pernambuco Química S/A for providing the materials for this study.

6 ARTIGO 3: RESULTADOS DO ULTRASSOM EM MISTURAS COM ESCÓRIA SEM CBC

Este artigo teve o objetivo de verificar se o ultrassom é capaz de avaliar os efeitos da dosagem de Na_2O dos ativadores alcalinos, correlacionando os dados de velocidade do pulso (UPV) com resultados de resistência à compressão e densidade. O artigo foi submetido na revista Journal of Materials in Civil Engineering com ISSN 0041-624X. O comprovante de submissão está no Apêndice C.

Assessing the effects of activator formulation on hardened properties of alkali-activated slag mortars using ultrasound pulse velocity (UPV) technique

Victor Marcelo Estolano de Lima¹, Daniella Carla Napoleão², Tiago Manoel da Silva Agra¹, Fernanda Wanderley Correa Araújo³, Antonio Acacio de Melo Neto¹

¹Federal University of Pernambuco, Department of Civil and Environmental Engineering, Laboratory of Binder Technology, LabTag, Av. da Arquitetura, Recife, Pernambuco, Brazil.

²Federal University of Pernambuco, Department of Chemical Engineering, Av. dos Economistas, Recife, Pernambuco, Brazil.

³Federal Rural University of Pernambuco, Department of Rural Technology, Rua Cento e Sessenta e Três, Cabo de Santo Agostinho, Pernambuco, Brazil.

ABSTRACT

UPV technique has been widely employed to predict the hardened properties of Portland cement mixtures. This article assesses the hardened properties of alkali-activated blast furnace slag mortars by comparing UPV measurements with compressive strength and dry density and calculating the dynamic modulus of elasticity from UPV results. The mixtures were prepared varying the type of activator (sodium metasilicate and sodium silicate), the content of Na_2O in the activators (3.0, 4.5, 6.0, and 7.5 %), and the water/binder ratio. The results showed that exponential models showed medium and high determination coefficients (R^2) which explained the correlation between UPV and hardened properties. Was observed a limitation on the measurements of UPV, which did not surpass 4.4 km/s, which made it difficult to predict compressive strength value above 50 MPa. The dynamic modulus of elasticity

calculated from UPV showed reliable results, even varying the Poisson's coefficient between 0.15 and 0.25. Lastly, it was also observed that a correlation between the content of C-S-H and UPV suggested that this technique can also be used to predict the evolution of the hydration products in alkali-activated slag mixtures.

Keywords: ultrasound pulse velocity; alkali-activated slag; compressive strength; alkaline activator.

1. INTRODUCTION

The use of alkali-activated binders (AAB) has been widely studied as an alternative to Portland cement (PC) as AAB can present similar mechanical behavior and low greenhouse gas emissions compared to PC (MCLELLAN *et al.*, 2011b; VAN DEVENTER *et al.*, 2010). In addition, the employment of AAB in a practical application has also increased in recent decades, despite the several limitations reported, such as supply chain deficit, high shrinkage of the hardened mixture, and variation of the slag composition, which still being barriers to be overcome to allow the large-scale application of AAB (AWOYERA; ADESINA, 2019). In addition, there is still a gap regarding test data with different types and concentrations of precursors and activators, especially with non-destructive tests, whose data can be easily found in the literature regarding Portland cement (AMANCIO *et al.*, 2019; GODINHO *et al.*, 2020; IRRIGARAY *et al.*, 2016; MOHAMMED; MAHMOOD, 2016; NEVILLE, 2011; SILVA *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2019). Therefore, there is a need for the development of research with data from non-destructive testing results in AAB.

The use of non-destructive tests is an alternative to destructive techniques, especially compressive strength and modulus of elasticity. Several non-destructive tests are utilized, such as ultrasound, rebound hammer (sclerometer test), and thermography, besides other methods that are commonly used in civil construction (BOLBOREA *et al.*, 2021).

The ultrasound test is a quick and friendly technique that instantly provides data on the pulse velocity (UPV) traveling through the specimen. With this data, it is possible to estimate concrete compressive strength and modulus of elasticity. Regarding the compressive strength (S), there are several ways to correlate this property with UPV. According to Trtnik *et al.* (2009), the most popular formula that establishes this relationship is

$$S = \alpha e^{\beta \times UPV} \quad (1)$$

where α and β are empirical parameters determined by the least square method after the linearization of the model. On the other hand, Neville (2011) states that there is no physical basis for correlating compressive strength and pulse velocity; however, as UPV relates to concrete density, an indirect and limited estimation can be performed to predict compressive strength. This limitation is also discussed in a study with recycled aggregate developed by Estolano *et al.* (2018), who showed that compressive strength might not correlate to ultrasound parameters depending on the situation analyzed.

In this context, an adequate manner of employing an ultrasound test is to predict the dynamic modulus of elasticity ($E_{c,d}$), as this property is physically linked to density. The most used formula to predict the modulus of elasticity from UPV is

$$E_{c,d} = \rho \times (UPV)^2 \times \frac{(1+\mu)(1-2\mu)}{(1-\mu)} \quad (2)$$

where ρ is the density and μ is the Poisson's ratio of the specimen. This formula (Eq. 2) is widely employed by standards worldwide, such as ASTM C597 (2016), EN 12504-4 (2021), and ABNT NBR 15630 (2022).

In alkali-activated binders, there are few research using ultrasound to predict hardened properties. Mahmood *et al.* (2022) employed the ultrasound pulse velocity technique to study the early-age properties of alkali-activated slag-fly ash mixtures. The authors compared the values with calorimetry data and observed that the determination coefficient between cumulative heat and UPV was higher than 0.95, showing a strong correlation. However, it was impossible to measure any pulse velocity in the first 24h owing to the natural limitation of the equipment. In another study employing only blast furnace slag, Mahmood *et al.* (2021) noticed that the high reaction rate associated with high silica modulus (M_s) of the activation solution allowed the identification of the increase in UPV on the first 24h, which was not possible to be identified in slag-fly ash mixtures. Assad *et al.* (2022) studied the properties of metakaolin-slag alkali-activated mixtures at 180 and 360 curing-days. In this paper, strong correlations were observed among UPV, compressive strength, and weight loss due to acid attack, and it was concluded that the mechanical behavior of the mortars increased as the slag content increased.

In this context, this article proposes to evaluate the employment of ultrasound as a tool to predict the compressive strength, modulus of elasticity, and other

hardened properties of alkali-activated slag mixtures. This study also aims to fill a gap in the literature regarding data on ultrasound parameters and mechanical properties of alkali-activated blends once the presenting formulas in standards are related to ordinary Portland cement products. Therefore, as the use of alkali-activated has been increasing worldwide, researchers must continue to develop studies on this topic to produce a specific standardization for alkali-activated binders.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. MATERIALS

The precursor employed was blast furnace slag (BFS) to produce the alkali-activated mixtures. The chemical composition of BFS was assessed by X-ray fluorescence (XRF) and featured the presence of CaO (42.00%), SiO₂ (37.73%), Al₂O₃ (10.91%), MgO (6.04%), TiO₂ (0.52%), K₂O (0.46%), Na₂O (0.40%), and Fe₂O₃ (0.38%). The mineralogical composition evaluated through X-ray diffraction (XRD) showed the presence of 70.2% amorphous material, and the mineralogical phases observed were calcite, merwinite, and akermanite. The presence of calcite was reinforced by the thermogravimetric analysis (TGA). Concerning the physical characteristics of BFS, the results of tests were: specific gravity = 2.79 g/cm³; Blaine fineness = 442.2 m²/kg; d₅₀ = 12.33 µm. The detailed characterization of BFS can be found in another study (LIMA; BARROS; MELO NETO, 2021).

The activators used were pentahydrate sodium metasilicate (PMS) (Na₂SiO₃·5H₂O) and sodium silicate (SS). PMS was provided as a solid and granular material, with silica modulus (M_s) (molar SiO₂/Na₂O ratio) = 1.01 and solid content = 57.56%. SS was acquired as a liquid solution with M_s = 1.75 and solid content = 45.25%.

The fine aggregate used to produce the mortars was quartz sand with the following parameters: maximum diameter size = 2.40 mm; fineness modulus = 2.00; d₁₀ = 0.169 mm; d₃₀ = 0.320 mm; d₅₀ = 0.446 mm; d₆₀ = 0.505 mm. According to these results, the aggregate was classified as fine well-graded sand.

2.2. MIX DESIGN

The mixtures were prepared varying the concentration of Na₂O (%) of the alkaline activators, the type of activator, and the water/binder ratio, totalizing 24 mixtures according to Table 1.

Table 1 - Variables used in the experimental program

Factors (1, 2, 3, 4...)	Levels (A, B, C, D...)
1 – Na ₂ O concentration (%)	A – 3.0 B – 4.5 C – 6.0 D – 7.5
2 – Water/binder ratio	A – 0.45 B – 0.55 C – 0.65
3 – Type of activator	A – PMS B – SS
Total of mixtures	4 x 3 x 2 = 24

The proportioning of the blends followed other studies published in the literature (ARAÚJO JÚNIOR et al., 2021; LIMA et al., 2022; MELO NETO; CINCOTTO; REPETTE, 2008). The content of Na₂O (%), defined as one of the variables, was calculated following Eq. 3:

$$Na_2O (\%) = \frac{Na_2O}{Na_2O + SiO_2 + BFS} \quad (3)$$

where Na₂O and SiO₂ are the masses of the respective components in the activators, and BFS is the mass of blast furnace slag. The sum of the denominator (Na₂O + SiO₂ + BFS) is the total mass of the binder in the mixtures; thus, in this research, the solids of the activators were also considered as binders.

After, the water/binder ratio was calculated according to Eq. 4:

$$water/binder = \frac{w_{activator} + w_{additional}}{Na_2O + SiO_2 + BFS} \quad (4)$$

where $w_{activator}$ is the water already counted from the alkaline activator and $w_{additional}$ is the added deionized water necessary to reach the target water/binder ratio.

Lastly, the proportion used to calculate the content of fine aggregate was 1:2 (total binder:sand).

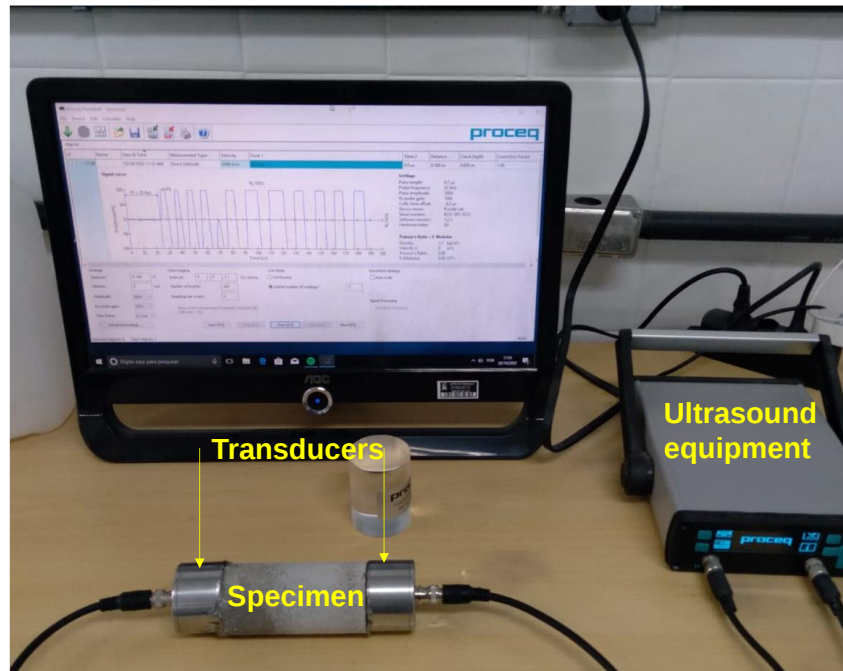
2.3 TESTING

2.3.1 Ultrasound pulse velocity

Ultrasound tests were conducted using Proceq Pundit Lab equipment. The ultrasonic pulse transmission occurred at a frequency of 54 kHz and a width of 9.3 μs. The time the pulse travels across the specimen was calculated. With this time,

the pulse speed (UPV) was obtained. The tests were conducted on cylindrical specimens, obtaining the pulse in the longitudinal direction. The conductive gel was employed to improve the electrical conductivity between the transducer and the specimen. Figure 1 shows the system assembled to measure UPV.

Figure 1 – Apparatus to measure UPV.



To calculate the dynamic modulus of elasticity (E_{cd}) is necessary the dry density (ρ), and the Poisson's coefficient (μ) (Eq.3). There are few investigations on the Poisson's coefficient of alkali-activated materials, and the studies were generally conducted in concrete and present a large variation of μ (0.13 to 0.22) (HOJATI; RADLIN, 2017; LI et al., 2019b; SAJAN et al., 2021; THOMAS; PEETHAMPARAN, 2015). Therefore, scenarios with μ varying from 0.15 to 0.25 were drawn for this study.

It is worth mentioning that the samples were tested in the saturated condition (saturated surface dry); that is, the analysis was carried out immediately after removing the specimen from the submerged curing, and it was slightly dried on its surface.

2.3.2 Compressive strength

The compressive strength test was performed in Shimadzu AGX-V load machine with a load rate of 0.25 MPa/s for the cylindrical specimens according to ABNT NBR 7215 (2019).

2.3.3 Dry density

The dry density test was obtained following the Brazilian standard ABNT NBR 9778 (2009). In this test, the specimens were subjected to saturation in water, and then the saturated mass (m_{sat}) and submerged (m_{sub}) in water were weighed using a hydrostatic balance. Then, the specimens were dried in an oven for 72 hours, and the dry mass (m_{sec}) was obtained. The formula to calculate the dry density (d_{dry}) is:

$$d_{dry} = \frac{m_{sec}}{m_{sat} - m_{sub}} \quad (5)$$

2.3.4 Thermogravimetric analysis

A discussion was conducted using data from the thermogravimetric analysis. This test measured the continuous mass loss of pastes prepared with the same mix design of the mortars (except the fine aggregate). This test was performed by a Mettler Toledo equipment, with a temperature range of 30 – 1000 °C, heat rate of 10 °C.min⁻¹, and purge N₂ gas equal to 45 mL.min⁻¹.

3. RESULTS

3.1 ULTRASONIC PULSE VELOCITY

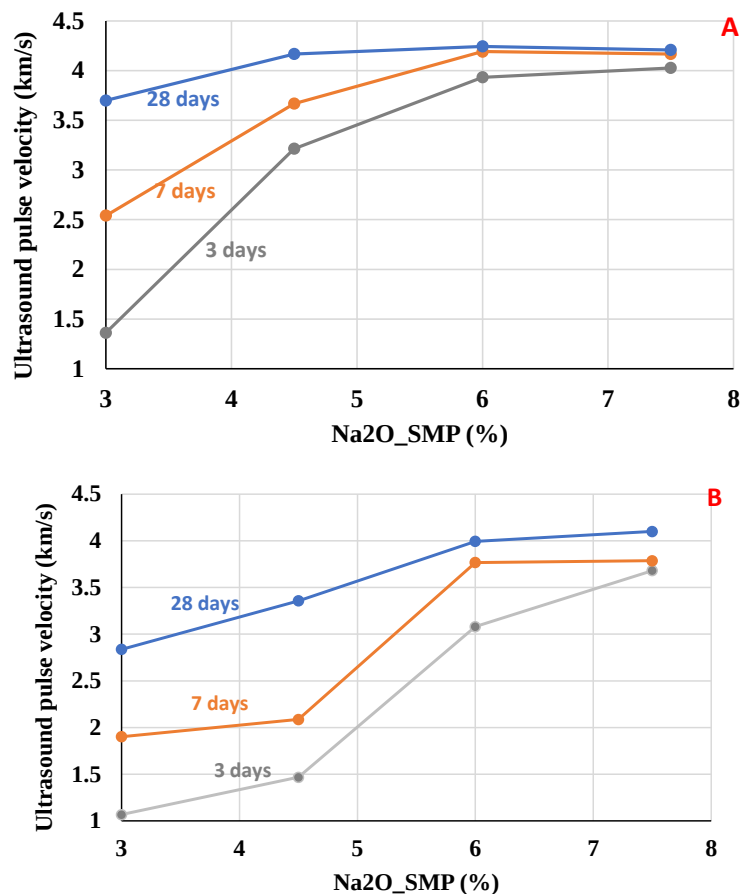
It can be observed in Figures 2 and 3 that the ultrasound pulse velocity (UPV) increased as the Na₂O content increased. Also, the influence of the water/binder ratio as UPV decreased as the water/binder ratio increased.

Toward the mixtures activated by SMP (Figure 2), the upper range value for UPV was 4.2 km/s. This value was reached by the mixtures with w/b = 0.45 and Na₂O dosages of 6.0 and 7.5%. This behavior agrees with microstructural data published in another paper (LIMA *et al.*, 2022), in which the high alkaline dosage accelerates the dissolution of BFS and, consequently, increases the hardening of the mixtures. Regarding the early ages, the influence of Na₂O (%) concentration of the alkaline activator is noticeable. The dosage of 7.5% Na₂O increased UPV at 3 days,

which reached values close to 7 and 28 days, which suggests that high alkalis dosages strongly accelerate the hardening at 3 days; however, at 28 days, UPV values are close between the dosages of 6.0% and 7.5%.

Similar conduct was found for the mixtures activated with SS (Figure 3). The samples reached a maximum of 4.4 km/s with the 7.5% Na_2O dosage. Especially with 4.5% Na_2O activator content, the velocities at 3 days are lower compared to mixtures with higher Na_2O content, but the results are close at 28 days for $w/b = 0.45$ and 0.55. In general, the values at 28 days were very close comparing the mixtures activated with 6.0 and 7.5% Na_2O (%), except for 3 days, in which the dosage of 7.5% led to higher UPV values.

Figure 2 – Ultrasound pulse velocities for mixtures activated with PMS with $w/b = 0.45$ (A), 0.55 (B), and 0.65 (C).



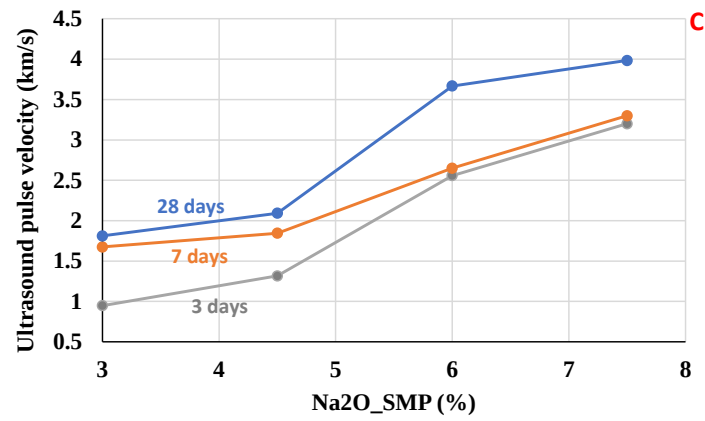
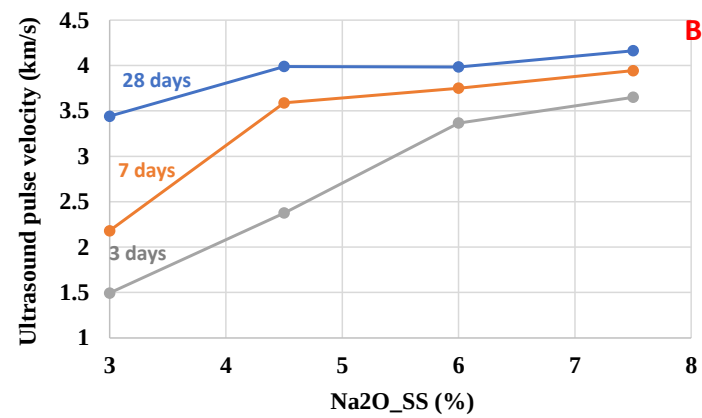
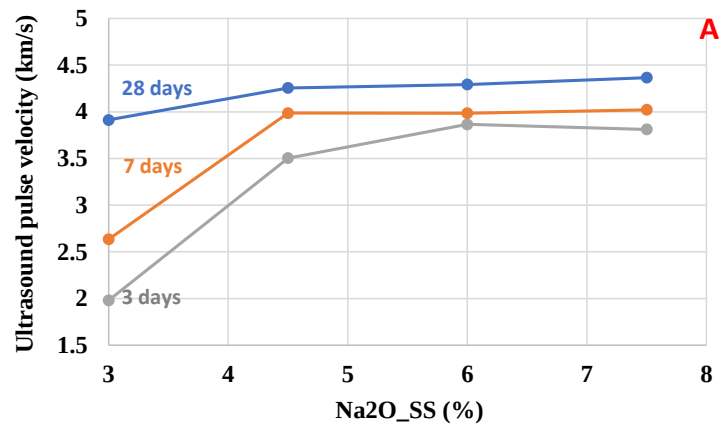
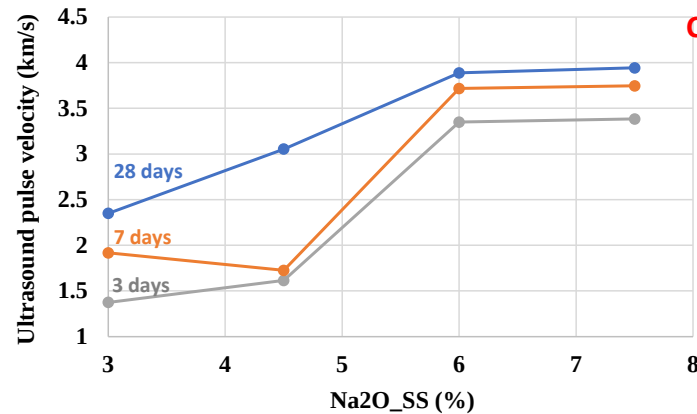


Figure 3 – Results of ultrasound pulse velocity for mixtures activated by SS with w/b = 0.45 (A), 0.55 (B), and 0.65 (C).

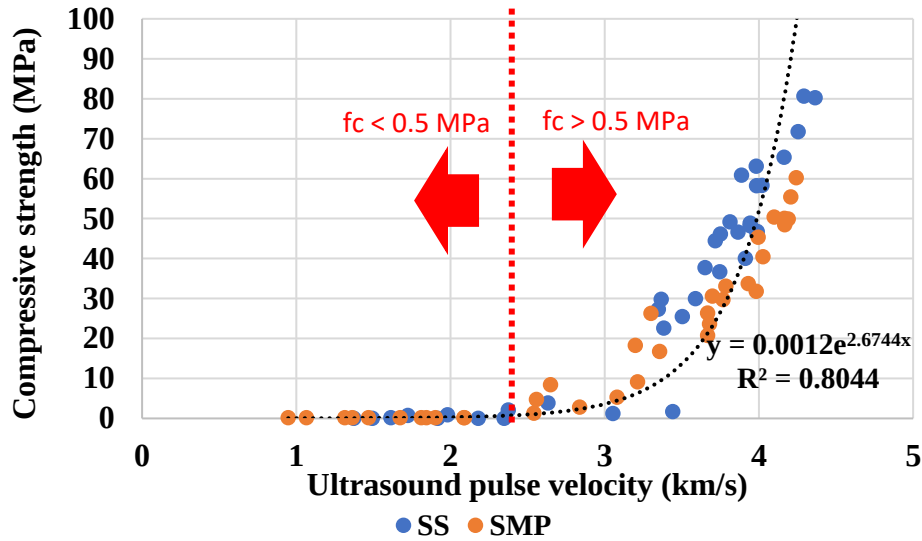




3.2. CORRELATION WITH COMPRESSIVE STRENGTH

The compressive strength, UPV, and dry density results can be checked in this paper's Appendix. The correlation between compressive strength and UPV is exposed in Figure 4. One of the questions raised by this paper concerns the ability of the ultrasound technique to predict the variations in the hardened properties caused by the difference in the alkali dosage of the activators. Figure 4 showed slight variations in compressive strength when the dosages of 6.0 and 7.5% were compared. Notwithstanding, it is possible to note the strength development due to the hydration reactions over time. Although limitations have been presented for the ultrasound test, Figure 4 shows an important correlation of this technique with the compressive strength data. An exponential correlation is presented, where two parts of the point cloud can be split. Up to approximately 2.1 km/s, compression results are zero. Even if some hydration reactions occur and the specimen presents some rigidity, it is still insufficient to gain strength. On the other hand, samples with a velocity greater than 2.2 km/s begin to show significant compressive strength, and the curve tends to a steep straight line. It can also be observed that the samples activated with SMP presented slightly higher velocities for an equivalent resistance with the samples with SS.

Figure 4 – Relationship between compressive strength and ultrasound pulse velocity.



The global equation with data of mixtures activated by SMP and SS was $f_c = 0.0012e^{2.6744UPV}$, according to Figure 4. Nevertheless, the samples activated by SMP and SS must be analyzed separately to predict the compressive strength more accurately. The equations found were $f_c = 0.0032e^{2.39UPV}$ ($R^2 = 0.92$) for mixtures with PMS and $f_c = 0.0021e^{2.55UPV}$ ($R^2 = 0.81$) for mixtures with SS. Analyzing the general equation (Eq. 1), in a study with concrete developed by Trtnik *et al.* (2009), the coefficients of the equation were distant from the equations found by the authors, which were 0.0312 and 1.4896 for α and β , respectively. In another study with paste and concrete, Irrigaray *et al.* (2016) found equations in the format $f_c = \alpha(UPV)^\beta$ and found the values of 3×10^{-14} and 4.2778 for α and β in the pastes, respectively, with $R^2 = 0.9766$. Compared to the mixtures of concretes, the determination coefficient of the correlation between UPV and compressive strength was higher when pastes were tested. Comparing this study with the literature is limited because the studies are usually conducted on concrete, which presents higher values for UPV owing to the presence of coarse aggregate. It is also worth mentioning that most studies that delve into the study of ultrasound are conducted on Portland cement, as is the case of the articles cited in the current paragraph. Furthermore, those equations did not consider that, until a specific UPV, the compressive strength of the specimens is near zero. Therefore, in those studies, the extrapolation of the curves can lead to errors in the prediction of compressive strength.

Another possibility with the employment of the ultrasound is to provide rapid information about the range of compressive strength that the sample is inserted. This way, the predicted compressive strength values were sorted into ranges, as shown in Table 2. It can be noticed that, as previously stated, specimens with UPV under approximately 2.1 km/s show compressive strength near zero. On the other hand, there is a limitation to identifying compressive strengths upper 50 MPa; thus, UPV values barely surpass 4.0 km/s.

Table 2 - Predicted compressive strength (f_c) ranges from ultrasound pulse velocity (UPV) measurements.

Predicted strength (MPa)	comp. range	UPV (km/s) (SMP)	measured UPV (km/s) (SS)	measured UPV (global equation)
< 0.5		< 2.11	< 2.14	< 2.12
$0.5 < f_c < 10$		$2.11 < \text{UPV} < 3.37$	$2.14 < \text{UPV} < 3.32$	$2.12 < \text{UPV} < 3.34$
$10 < f_c < 20$		$3.37 < \text{UPV} < 3.66$	$3.32 < \text{UPV} < 3.59$	$3.34 < \text{UPV} < 3.62$
$20 < f_c < 30$		$3.66 < \text{UPV} < 3.83$	$3.59 < \text{UPV} < 3.75$	$3.62 < \text{UPV} < 3.78$
$30 < f_c < 40$		$3.83 < \text{UPV} < 3.95$	$3.75 < \text{UPV} < 3.86$	$3.78 < \text{UPV} < 3.90$
$40 < f_c < 50$		$3.95 < \text{UPV} < 4.04$	$3.86 < \text{UPV} < 3.95$	$3.90 < \text{UPV} < 3.99$
$f_c > 50$		$\text{UPV} > 4.04$	$\text{UPV} > 3.95$	$\text{UPV} > 3.99$

3.3. CORRELATION WITH DRY DENSITY

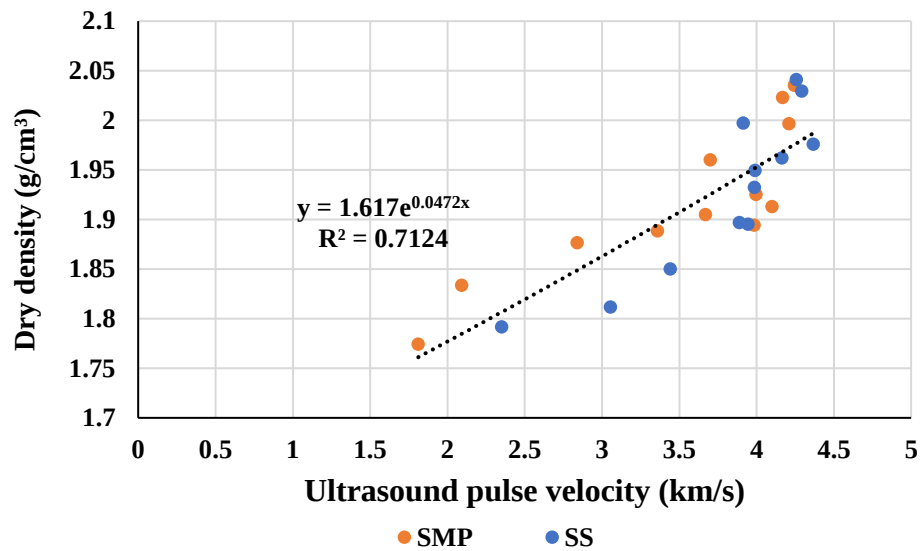
The correlation between dry density and UPV is shown in Figure 5. The global equation, including data of activation with SMP and SS, can be represented by an exponential relationship, with $\alpha = 1.6170$ and $\beta = 0.0472$, following the model of Eq. 1. Separating the data between the types of activators used, the coefficients were $\alpha = 1.6591$ and $\beta = 0.0412$ for mortars activated by SMP, and $\alpha = 1.5127$ and $\beta = 0.0635$ for mixtures active with SS.

Results of non-destructive tests usually correlate with hardened density because the ultrasonic pulse takes longer as the porosity of the specimen increases (LIMA *et al.*, 2021). Thereby, a high correlation between specimens is expected. Revilla-Cuesta *et al.* (2022) found Pearson coefficients varying between 0.80 and 0.82 since the correlation between density and UPV. In another study with recycled aggregate, Estolano *et al.* (2018) concluded that a linear equation can explain the correlation between dry density and dynamic modulus of elasticity with $R^2 = 0.94$.

Here, an exponential curve was chosen to explain the correlation between dry density and UPV following the same logic of Eq. 1. However, the coefficient of determination (R^2) showed a medium correlation (0.70-0.80), and some reasons may

explain this. First, as explained with the compressive strength results, the UPV technique shows some limitations in identifying cracks and microcracks caused by the excess of Na_2O dosage in the activators. Another possibility is the occurrence of gelling caused by the low silica modulus of SS, which the ultrasound may not capture. Even so, UPV can provide reliable estimative to predict dry density.

Figure 5 – Correlation between ultrasound pulse velocity and dry density.



3.4. PREDICTING DYNAMIC MODULUS OF ELASTICITY

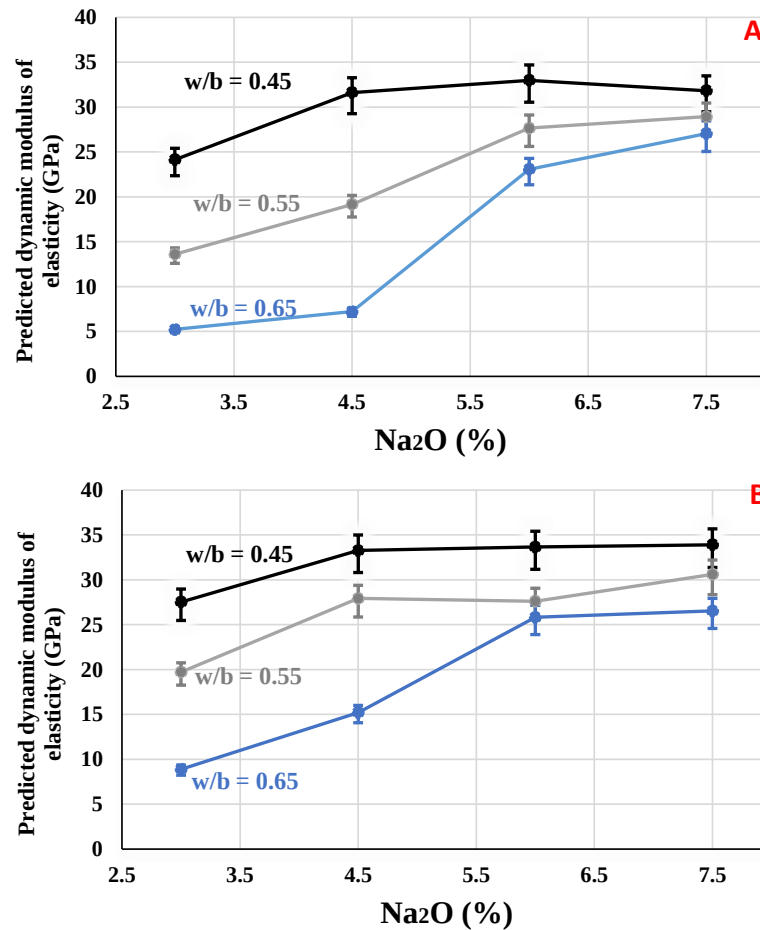
To predict the dynamic modulus of elasticity ($E_{c,d}$), Eq. 2 was utilized varying the Poisson's coefficient among 0.15, 0.20, and 0.25. Figure 6 shows these results, where the data using $\mu = 0.20$ corresponds to the spots, and the predicted values with $\mu = 0.15$ and 0.25 correspond to the superior and inferior bars, respectively.

The maximum value found for the slag mixtures activated by SMP with $w/b = 0.45$ was obtained for the mixture with 6.0% Na_2O , which was 32.98 GPa, varying between 34.71 and 30.54 GPa considering the variation of the Poisson's ratio. However, for the other water/binder ratios, the mixtures with 7.5% Na_2O presented the highest values for dynamic modulus of elasticity, following the behavior of the compressive strength results. Concerning the mixtures activated with SS, the mixtures with 4.5, 6.0, and 7.5% presented similar values, which were 33.27, 33.65, and 33.90, respectively, considering $\mu = 0.20$ and $w/b = 0.45$. The influence of Na_2O is more pronounced in the $w/b = 0.65$, in which $E_{c,d}$ was only 8.89 GPa for Na_2O

dosage = 3.0% and increased to 15.21 and 25.81 GPa when the Na₂O content increased to 4.5 and 6.0%, respectively.

Due to the difference in precursors, activators, and mix design methods, it is worth stating that the comparison among studies has several limitations. In a study with fly ash-based geopolymers, Alanazi *et al.* (2019) found that the dynamic modulus of elasticity was about 20 GPa for mixtures with compressive strengths varying between 40 and 50 MPa. In the same article, mixtures with Portland cement with the same compressive strength range presented a modulus of elasticity surpassing 30 GPa. This occurred because the process of hardening of geopolymers is essentially by geopolymerization. On the other hand, in the alkali-activated slag mixtures, the formation of the C-(A)-S-H matrix occurs by geopolymerization and hydration (HERRMANN; KOENIG; DEHN, 2018), leading to stiffer mixtures with a higher modulus of elasticity compared to geopolymers. Thus, the behavior of modulus of elasticity is similar between alkali-activated slag and ordinary Portland cement hardened blends. In the current paper, the modulus of elasticity varied between 25 and 33 GPa for mixtures with compressive strength in the range of 40 – 50 MPa, similar to the cement Portland mixtures of the referred study (ALANAZI; HU; KIM, 2019).

Figure 6 – Results of predicted dynamic modulus of elasticity for slag mixtures activated by SMP (A) and SS (B). The spots represent the results with $\mu = 0.20$; the superior and inferior bars show the results with $\mu = 0.15$ and 0.25 , respectively.



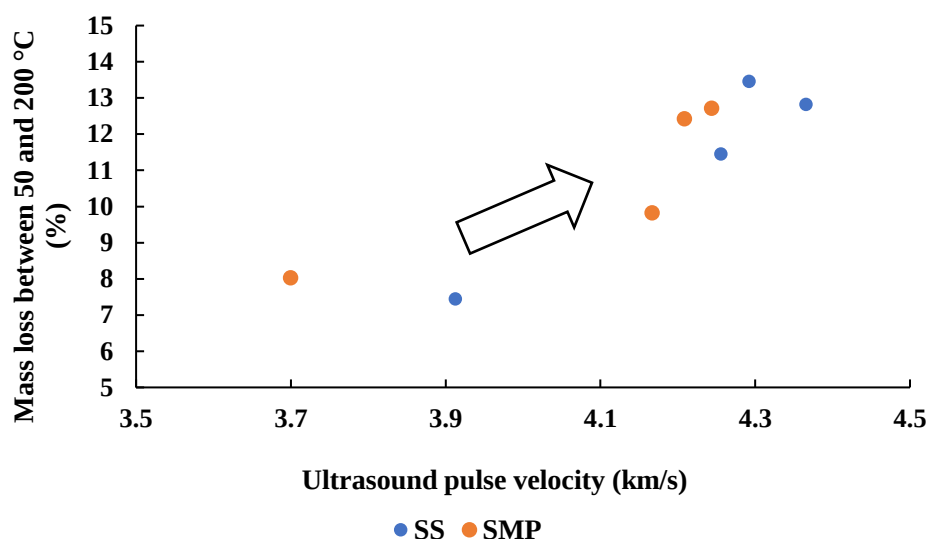
4. DISCUSSION

In this article, ultrasound was used to predict the hardened properties of alkali-activated slag mixtures, similarly as it has been conducted with ordinary Portland cement materials. However, when it comes to alkaline activation, the level of analysis complexity increases due to the parameters that are used in the dosage of alkali-activated materials. These parameters may vary depending on the type of dosage employed, being dosage engineering parameters, as in the case of this research, or essentially chemical parameters. In this case, the parameter used was essentially the Na₂O content used in the dosage of activators, which, as shown in this and other studies belonging to the same doctoral project, strongly influences the kinetics of the dissolution and hydration reactions of the alkali-activated slag, and consequently the hardening of these mixtures.

In the case of the ultrasound, the results showed that it could detect the evolution of hardening, as increasing UPV means a reduction in porosity and evolution of the modulus of elasticity and resistance. In alkali-activated slag mixtures, these phenomena are intrinsically linked to the production of C-(A)-S-H, which is basically the only hydrated product formed, unlike zeolites and other hydrated aluminosilicates generated in geopolymers.

In this context, Figure 7 shows the relationship between UPV and the mass loss between 50 and 200 °C attributed to the evaporation of free water of C-S-H obtained from the thermogravimetric analysis. The figure shows an increasing trend in mass loss with increasing UPV. This helps to explain that the increase in the rate of dissolution and kinetics of the reactions that lead to the formation of C-S-H, which occurred more intensely at the levels of 6.0 and 7.5% Na₂O, can be monitored by ultrasound. In the literature, there are already studies that prove the feasibility of ultrasound for analyzing the properties of mixtures at early ages, where it is possible to associate it with hydration products (BRESSAN, 2019; MAHMOOD *et al.*, 2021, 2022). However, specifically in alkali-activated mixtures, further studies are still needed due to the difference in this binder group in comparison to Portland cement.

Figure 7 – Relationship between UPV and mass loss between 50 and 200°C from the thermogravimetric analysis.



5. CONCLUSIONS

This article aimed to use the UPV technique to predict the hardened properties of alkali-activated slag mixtures. Thereby, the following conclusions are drawn:

- The ultrasound test proved to be a useful tool in predicting compressive strength ranges. A limit was detected for compressive strength values above 50 MPa. Furthermore, it was found that the hardening of the material is achieved when the pulse speed is above approximately 2.15 km/s.
- In general, the UPV values were close between the mixtures activated with SS and SMP. However, analyzing the compressive strength results, it is observed that the mixtures activated with SS showed higher values than the SMP. This was also due to the limitation of UPV increase from approximately 50 MPa of compressive strength.
- Mixtures with 3.0% Na₂O had the lowest UPV values due to the lack of sufficient alkalinity to activate the slag. From 4.5% Na₂O, a significant increase in UPV was observed compared to 3%, and it continued to increase less intensely until 6 and 7.5% Na₂O. The maximum limit in the UPV values was observed close to 6.0% Na₂O.
- There was a medium R² to explain the relationship between dry density and UPV. This can be explained as this velocity is an outcome of the pulse that crosses the length of the sample, so it does not seem capable of identifying the voids caused by the high alkalis content. The employment of 7.5% Na₂O dosage led to a decrease in compressive strength and dry density compared to lower Na₂O contents.
- The dynamic modulus of elasticity of alkali-activated mortars varied proportionally to UPV and compressive strength results. The mixtures obtained a maximum of 33.90 GPa for the mixture with 7.5% activated by SS and 32.98 for the mixture with 6.0% activated by SMP. Even varying the Poisson ratio between 0.15 and 0.25, small variations were observed, confirming that the interval shown was reliable in predicting the dynamic modulus of elasticity.
- Lastly, there was noticed that these measurements from UPV correlated with chemical data from the thermogravimetric analysis regarding the estimative of C-S-H content. This indicates that the UPV technique can also be employed to assess the evolution of the reaction hydration of the mixtures.

Therefore, although the usefulness of the UPV technique in estimating hardened properties of alkali-activated slag mixtures, care must be taken when measuring high-strength mixtures (> 50 MPa) as no significant differences can be observed from this strength level. To confirm this, a more detailed analysis is needed with the application of statistical tools to allow a reliable conclusion about the effectiveness of the use of ultrasound.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Brazilian agencies CAPES (Coordination for the Improvement of High Education Personnel) and FACEPE (Foundation for Supporting the Science and Technology of the State of Pernambuco) for their financial support. We also thank the companies Pernambuco Química S/A and Mizu Cimentos S/A for providing the materials for this research.

7 ARTIGO 4: CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS COM ESCÓRIA E CBC

Este artigo traz os resultados dos ensaios de caracterização das misturas álcali-ativadas com EAF e CBC. Este estudo contou com a realização de ensaios no estado fresco (mesa de consistência) e endurecido de argamassas (resistência à tração, resistência à flexão, densidade e massa específica) e pastas (difração de raios-X, termogravimetria, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura). O manuscrito foi submetido na revista *Sustainable Materials and Technologies* (ISSN 2214-9937) e se encontra em fase de revisão.

ALKALI-ACTIVATED ECO-FRIENDLY MIXTURES WITH UNGROUND SUGARCANE BAGASSE ASH—PHYSICAL, MECHANICAL, AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES

Victor Estolano de Lima¹, Amanda Marques Lopes Estolano², Yeda Medeiros Bastos de Almeida³, Mariana Alves Henrique², Fernanda Wanderley Corrêa de Araújo⁴, Antonio Acacio de Melo Neto¹

¹Federal University of Pernambuco, Department of Civil and Environmental Engineering, LabTag, Av. da Arquitetura, Recife, Brazil.

²Federal University of Pernambuco, Graduate Program in Materials Science, Av. Jorn. Aníbal Fernandes, Recife, Brazil.

³Federal University of Pernambuco, Institute for Petroleum and Energy Research, LITPEG, Petrochemical Laboratory, Av. da Arquitetura, Recife, Brazil.

⁴Federal Rural University of Pernambuco, Department of Rural Technology, Rua Cento e Sessenta e Três, Cabo de Santo Agostinho, Brazil.

HIGHLIGHTS

- The use of 10% unground SBA can increase the compressive strength values at early ages; however, these values decrease as the curing-age increases.
- The use of unground SBA in alkali-activated blast furnace mixtures activated with sodium silicate can favor the formation of zeolite phases.
- The Ca/Si ratio of C-(A)-S-H matrices decreases with the incorporation of 50% SBA, compared to the reference mixture.

- Uground SBA can be safely used in alkali-activated blast furnace slag matrices, reducing costs and saving energy.

ABSTRACT

This study proposed to development of eco-friendly alkali-activated mixtures blast furnace slag and unground sugarcane bagasse ash. The reason for not grinding the ash was the possibility of saving between 37 and 300 kWh of energy for grinding, reducing the value-added costs of the material and still achieving satisfactory mechanical performance for structural purposes. Net sodium silicate and solid metasilicate were used as activators to produce conventional and one-part alkali-activated mixtures, respectively. Two types of sugarcane bagasse ash were analyzed: raw (as-received) and calcined. The low number of proposed processes reduces the economic aggregate cost of recycled ash. Further, the blast furnace slag replacement ratios of raw and calcined sugarcane bagasse ash were 10%, 30%, 50%, and 70%. Mortars were prepared for the compressive and flexural strength tests, water absorption, and dry density. Alternatively, X-ray diffraction, thermogravimetry, infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy were used to assess the chemical, mineralogical, and microstructural properties of the prepared pastes. In addition, fresh test was performed using the flow table test, wherein the spread diameter decreased as the SBA content increased, primarily on the raw ash owing to its high organic material content. Moreover, compressive strength results showed that the compressive strength increased at 3 days for mixtures with 10% and 30% SBA. However, at 28 days, there was a decrease with increase in the SBA content. Similar behavior was observed in the flexural strength and water absorption tests. Tests on pastes verified the probable presence of alternative phases besides C-(A)-S-H, such as pectolite, brucite, hydrotalcite, and zeolites. In addition, through the combination of scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy techniques, the presence of preserved cellular structure was observed in the alkali-activated matrix, and Ca/Si and Si/Al ratios were calculated. It was concluded that the low reactivity of raw sugarcane bagasse ash and the low reactivity of both ashes significantly decreased mechanical performance. Furthermore, the use of sugarcane bagasse to produce alkali-activated materials is feasible considering the changes in the mechanical and microstructural properties.

Keywords: Sugarcane bagasse ash; Alkali-activated binder; Sodium metasilicate; Scanning electronic microscopy; Mechanical properties.

1. INTRODUCTION

1.1. ALKALI-ACTIVATED MATERIALS

Portland cement is the primary building material worldwide. Its manufacture involves the calcination of limestone, the chemical reaction of which ($CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$) results in the release of CO_2 into the atmosphere. Owing to its large global production, in 2018, the cement industry was responsible for releasing 7% of the CO_2 generated worldwide (ANDREW, 2018). Consequently, with the increasing concern of the world scientific community regarding the effects of CO_2 on air pollution and the consequences of the greenhouse effect, alternatives for reducing emissions have been studied for construction materials.

One of the studied solutions is the development of alternative binders to Portland cement, which can partially replace it in the case of pozzolanic additions, or totally, as occurs with alkali-activated materials. Studies have shown that the production process of alkali-activated materials is less polluting than that of Portland cement (CINCOTTO, 2019; MCLELLAN *et al.*, 2011b; PACHECO-TORGAL *et al.*, 2013; PACHECO-TORGAL; JALALI, 2010).

Aluminosilicate materials, such as blast furnace slag (BFS), does not have sufficient alkalinity to dissolve in water and start the reactions to produce silicate hydrates. However, the alkaline activation occurs when a properly dosed alkaline solution is added to the mixture. Several studies have focused on the alkaline activation of blast furnace slag (BFS), and solutions with sodium hydroxide (caustic soda) and sodium silicate have been used as alkaline activators. Activated BFS can achieve high compressive strength values and has less porosity and greater durability than Portland cement products (CARTWRIGHT; RAJABIPOUR; RADLIŃSKA, 2015; HU *et al.*, 2018; LUUKKONEN *et al.*, 2018a; PUERTAS *et al.*, 2018). However, it suffers from problems that hinder its structural application in certain situations, such as its rapid loss of workability and intense shrinkage. These problems are still being studied; however, no definitive solutions exist as of now. Consequently, although activated slag has been used in specific applications, such

as precast, it is still unable to replace Portland cement in bulk applications (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014).

Regarding BFS generation, it is estimated that for each 1 ton of pig iron produced, 330 kg of slag is generated (CESAR, 2008). The annual production of pig iron in the world has been increasing, and in 2017, it reached approximately 1.2 billion tons, representing slag production in the range of 350 million tons. In Brazil, pig iron production is approximately 25–35 million tons, resulting in the generation of 6–10 million tons of slag per year (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018). Although currently the Brazilian standard (ABNT NBR 16697: 2018) allows the use of up to 75% BFS in Portland cement, blast furnace cement is still little used in Brazil, opening an opportunity for the use of slag in other purposes, such as for example, in alkaline activation.

Moreover, it has been proven that alkali-activated matrices can incorporate hazardous (CARNEIRO *et al.*, 2022) and radioactive wastes (OUDA, 2021; ZHU *et al.*, 2022) and heavy metal-based products (EL-ESWED, 2020; TIAN *et al.*, 2021). Thus, it can be concluded that alkali-activated mixtures can contain various raw wastes, such as sugarcane bagasse ash (SBA).

1.2. SUGARCANE BAGASSE ASH

Brazil is the largest producer of sugarcane in the world. SBA is an agro-industrial residue that is not used within the sugarcane plantation cycle because of its low potential for use as a fertilizer (BEGA, 2014). Therefore, SBA can be found in a sanitary landfill or other forms of illegal disposal. In this context, studies on the use of SBA in other areas, such as civil construction, have been conducted.

The use of SBA as a supplementary binder for Portland cement has been well-documented in the literature (JAHANZAIB KHALIL; ASLAM; AHMAD, 2021; JITTIN; MINNU; BAHURUDEEN, 2021; THOMAS *et al.*, 2021; TORRES DE SANDE *et al.*, 2022; TRIPATHY; ACHARYA, 2022). After processing, SBA can be classified as a rich-SiO₂ pozzolan, although part of this silica may be found in crystalline phases such as quartz and cristobalite (TORRES *et al.*, 2020).

Despite the safety of using SBA as a pozzolan, practically implementation of this material as an admixture to cement or concrete remains challenging. One reason for this is the seasonality of sugarcane production, particularly in the Zona da Mata region of northeastern Brazil, whose harvest occurs between September and April.

Another reason is that processes, such as calcination and milling, render the final product more expensive, which impairs its viability. Therefore, a solution may be use SBA in natura, which has already been shown to be viable for Portland cement concrete (RÍOS-PARADA *et al.*, 2017).

Certain studies have analyzed the use of ground bagasse ash in alkali-activated matrices (CASTALDELLI *et al.*, 2013, 2016; LIMA; BARROS; MELO NETO, 2021; PEREIRA *et al.*, 2015). Castaldelli *et al.* (2013) investigated the effects of replacing 15% to 40% of SBA with blast furnace slag. The compressive strength values were similar up to 7 days; however, from 28 days onwards, the mixture without SBA showed a greater strength gain than the others. Regarding total porosity, an increase was observed with the incorporation of SBA. Pereira *et al.* (2015) studied the activation of blast-furnace slag mixtures with processed SBA using NaOH, KOH, and sodium silicate. The results showed that replacing 25% slag with SBA increased compressive strength compared to the reference blends. KOH was the activator with the highest compressive strength. Castaldelli *et al.* (2016) studied geopolymer production with ash and SBA. They concluded that, with increase in the SBA content, the compressive strength of the mixtures decreased because of the enlargement of the pores owing to the decrease in the production of aluminosilicate hydrates.

In a separate study, Lima *et al.* (2021) utilized a ground and non-calcined SBA, which presented 35% organic matter content. The replacement of 10% slag with SBA caused a 20% to 28% decrease in compressive strength of the blends activated by sodium silicate. In addition, a strong loss of consistency was observed for pastes with $w/b = 0.28$, which was considered low for incorporating SBA.

Therefore, there is a need for further research on the use of unground SBA in alkali-activated matrices. Thus, it is possible to obtain a safe, inexpensive, and sustainable destination for this residue. Usually, studies have used recycled SBA to be incorporate in cementitious materials using grinding and calcination to improve SBA performance. However, these processes increase the cost of recycled material, which may become unfeasible from a financial perspective. In Brazil, these are the barriers that prevent the use of SBA as a large-scale admixture. Also, as presented in the literature, alkali-activated matrices have a visible ability to safely contain various types of waste, including toxic and radioactive waste. Thus, this study focused on the

effects of unground SBA incorporation on the physical, mechanical, and microstructural properties of activated slag-based mixtures.

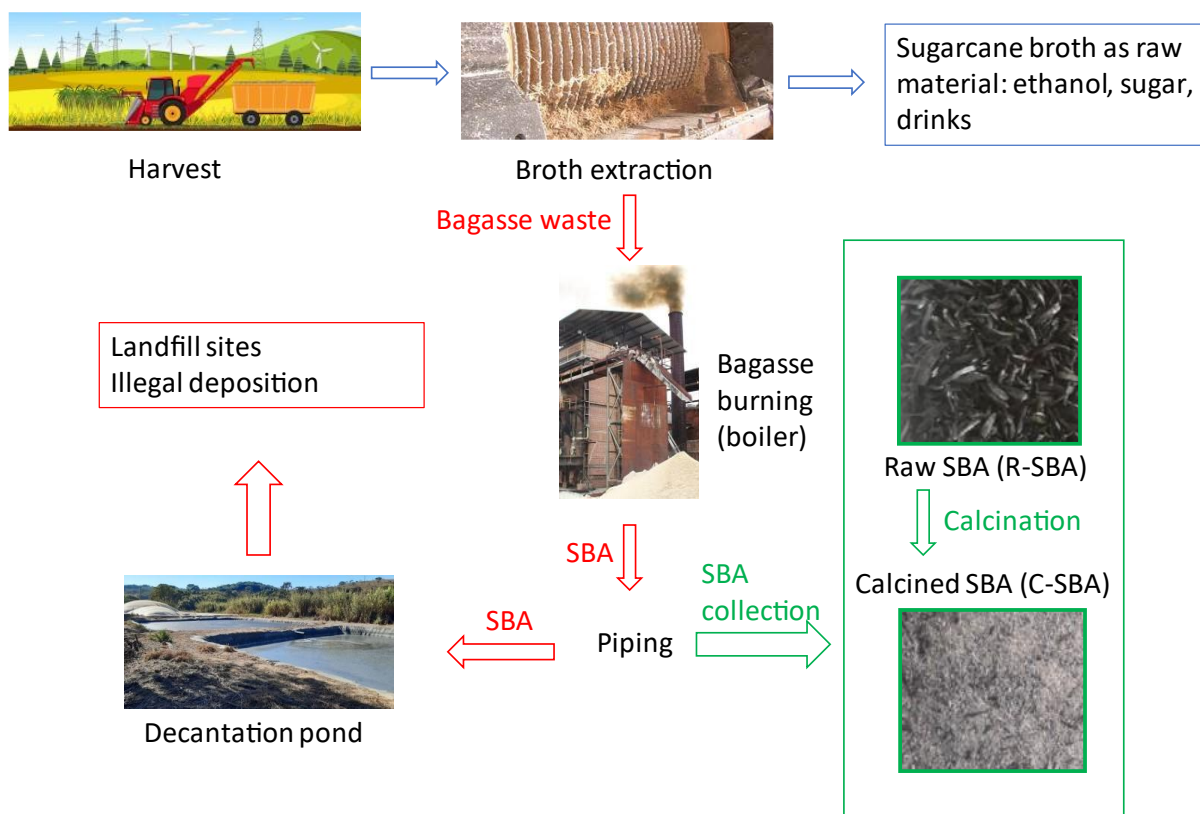
2. MATERIALS

The precursor used was BFS, which is a by-product provided by Mizu Cimentos S/A. SBA was collected from a sugarcane mill in Lagoa de Itaenga, Pernambuco, Brazil. As shown in Figure 1, after broth extraction, sugarcane bagasse was transferred to a boiler for burning. This burning occurred without controlling the temperature, which varied between 300 and 800 °C (CORDEIRO; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016). After burning bagasse, sample collection occurred through openings in the piping; therefore, the ash collected did not arrive in the decantation ponds.

The sugarcane bagasse ash used in the experimental program was as-received/raw (R-SBA) or calcined (C-SBA). The calcination was conducted in a Linn Electro Therm muffle at 600 °C for 3 hs. The temperature and grinding time were chosen based on the studies of Torres *et al.* (2020) and Silva *et al.* (2019). No grinding process was used since this study attempted to process SBA to the minimal extent possible and this process would increase costs, jeopardizing the feasibility of the practical implementation of this research. According to Cordeiro *et al.* (2009), the energy employed to grind SBA until it reaches an adequate fineness to be considered pozzolan can vary between 37 and 300 kWh/t depending on the type of mill and the required particle size.

The physical characterization of BFS and SBA employed density (ABNT NBR 16605: 2017) and particle size distribution tests (dry analysis, Mastersizer 2000). In addition, chemical-mineralogical characterization was performed using X-ray fluorescence (XRF), thermogravimetric analysis (TA), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). XRF was performed using a Rigaku RIX 3000 instrument. TA was performed using a Mettler Toledo instrument in the temperature range of 30–1000 °C, heating rate of 10 °C·min⁻¹, and 40 mL·min⁻¹ N₂ rate.

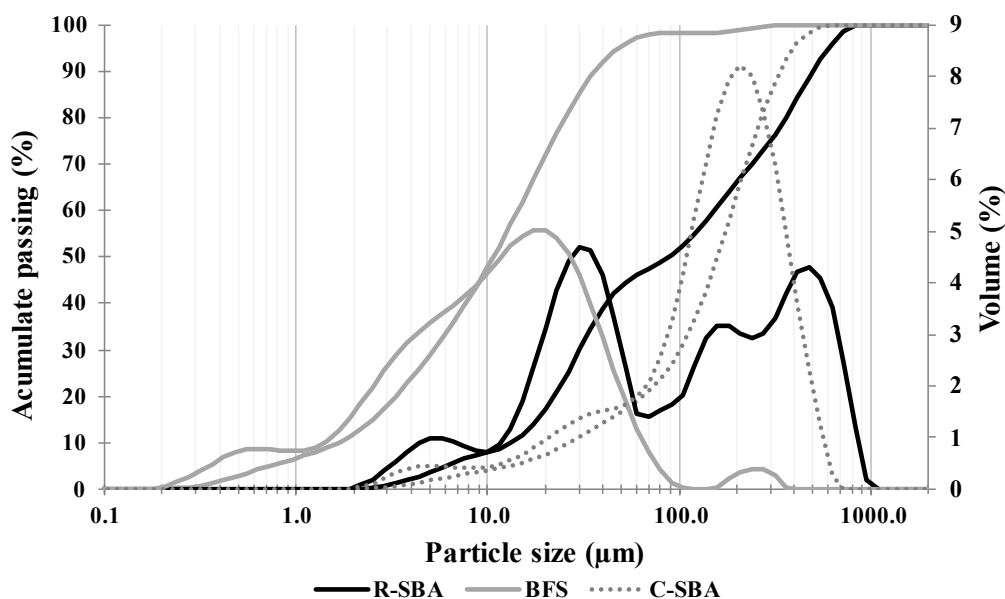
Figure 1 – Flowchart of the SBA collection.



For the XRD tests, a Bruker D2 Phaser was employed with the following settings: scan range of 5° – 80° (2θ) scan range, $5.1^{\circ}/\text{min}$ scan speed, angular increment of 0.05° , sample rotation speed of 15 rpm, current of 10 mA, and a tension of 30 kV. The software DIFFRAC.EVA v. 5.2 was utilized for the qualitative analysis. FTIR spectroscopy was performed using a PerkinElmer Spectrum 400 spectrometer in the range of 2000 – 500 cm^{-1} .

The particle-size distribution is shown in Figure 2. By analyzing the graph, it can be concluded that the BFS particles were smaller than the SBA particles. The d_{50} values were 6.07, 119.97, and $79.18\text{ }\mu\text{m}$ for BFS, R-SBA, and C-SBA, respectively. Following calcination, the particle size decreased because of destruction of the cellular material.

Figure 2 – Particle size distributions of BFS, R-SBA, and C-SBA.

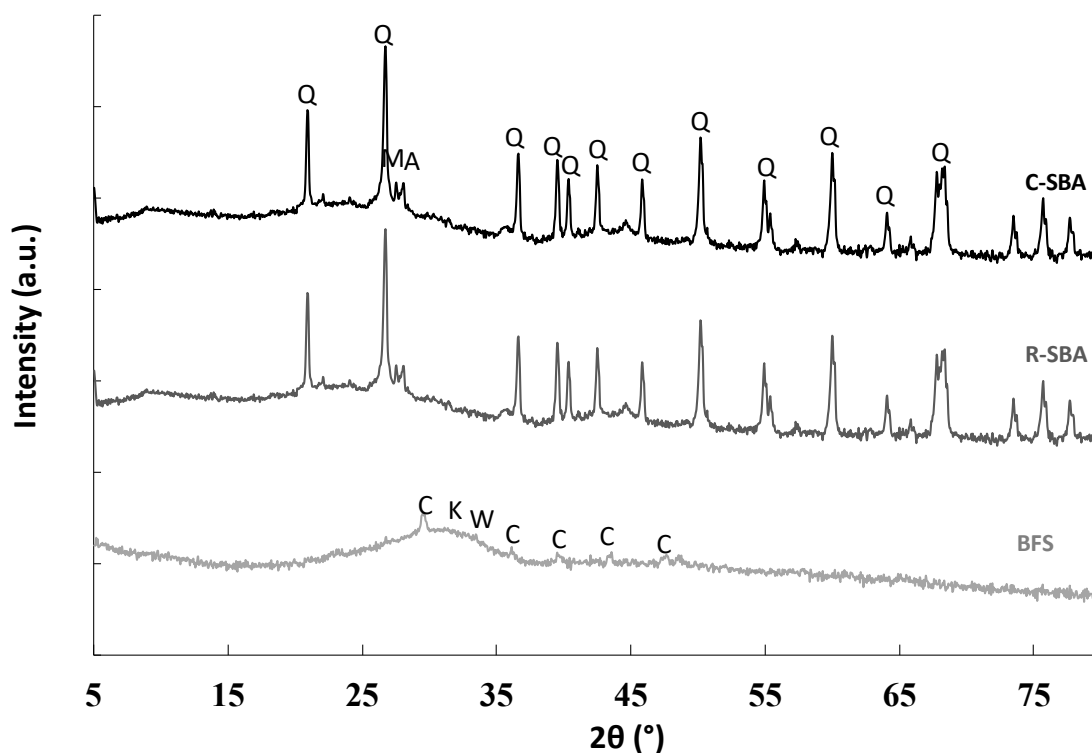


As reported in the literature, the main oxide in the chemical composition of the ashes was silica (SiO_2). The high silica content is an intrinsic characteristic of the vegetal ashes, and also, it is reported to contain minor amounts of K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , and Na_2O . The presence of K_2O can be attributed to the fertilizer applied to the soil. As evident from the XRD results (Figure 3), part of the silica is quartz. This occurred because of bagasse contamination of the soil during the harvest. BFS can be classified as basic according to the European Standard EN 197 -1 (2011) owing to the proportion $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ being equal to 1.27. In addition to the remarkable amorphous halo, the main mineralogical phases were calcite, merwinite, and akermanite.

Table 1 - Chemical composition of the anhydrous materials obtained by XRF.

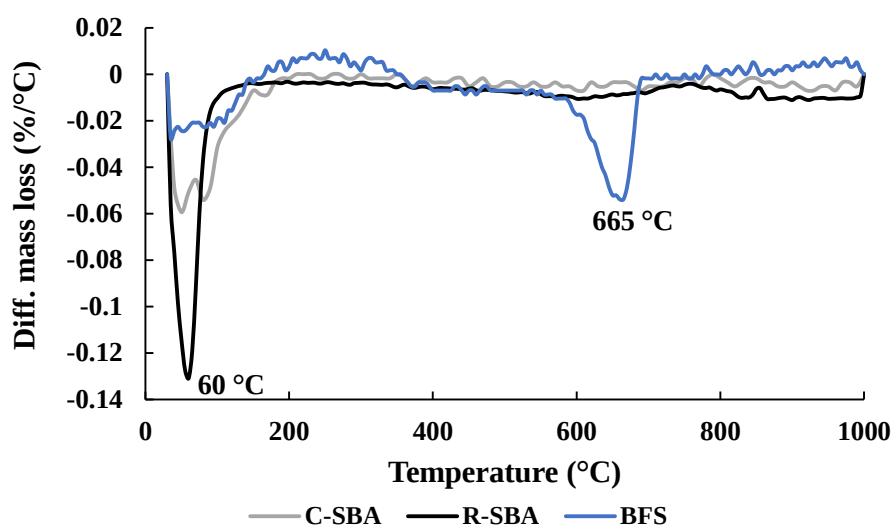
Oxides	BFS	R-SBA	C-SBA
SiO_2	37.73	56.42	84.29
Al_2O_3	10.91	1.96	3.45
Fe_2O_3	0.38	1.05	2.11
CaO	42.00	0.94	1.39
MgO	6.04	0.84	1.46
K_2O	0.46	1.62	2.51
Na_2O	0.10	0.56	1.26
TiO_2	0.52	0.21	0.29
SO_3	0.33	0.07	0.11
LOI	1.24	35.87	3.12

Figure 3 – XRD analysis for the materials employed in the experimental program. The phases identified were quartz (Q), microcline (M), albite (A), akermanite (K), calcite (C), and merwinite (W). To reduce distortions caused by the high intensity of quartz peaks, the values are displayed as the square root of the intensity.



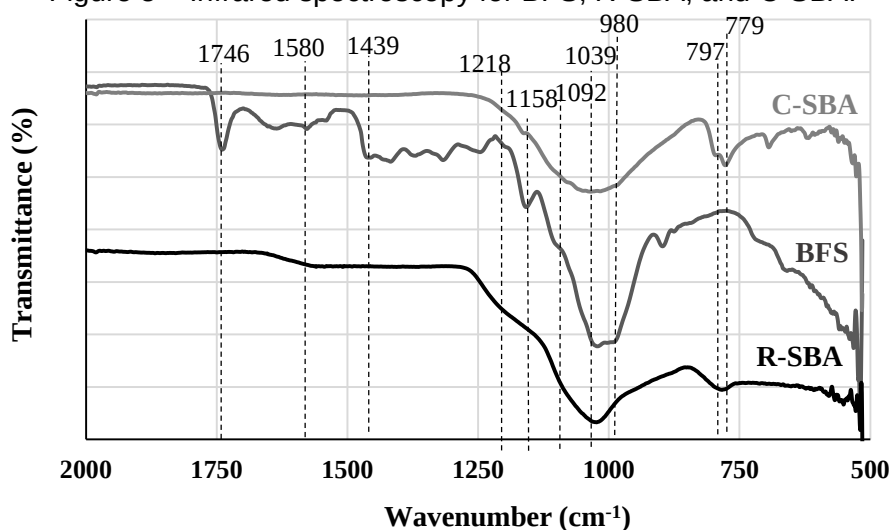
The TA results are shown in Figure 4 through the DTG curves. R-SBA exhibited a noticeable peak at 60 °C because of the hygroscopic humidity present in the organic matter. This peak decreased in intensity and also appeared in the C-SBA and BFS. The peak at 665 °C occurred in BFS owing to the presence of CaCO_3 .

Figure 4 – DTG curves for R-SBA, C-SBA, and BFS.



FTIR characterization showed the presence of chemical bonds in the anhydrous materials (Figure 5). Peaks at 779 and 797 cm^{-1} occurred in the SBA samples owing to the presence of quartz (ZHANG *et al.*, 2017). This band is more pronounced in C-SBA because a large part of the organic material was eliminated after calcination; thus, the percentage of quartz increases. The Si-O stretching vibrations and SiO_4 tetrahedra are associated with the peak at 980 cm^{-1} . The main band at 1039 cm^{-1} was attributed to the amorphous silica present in the precursors (TAMBARA JÚNIOR; CHERIAF; ROCHA, 2018). Further, vibrations at 1092 and 1158 cm^{-1} appeared because of the asymmetrical stretching of (Si,Al)-O-Si. The peaks indicate the presence of carbonates (asymmetric and symmetric COO^-) at 1439, 1580, and 1746 cm^{-1} (THAKUR; PAPPU; THAKUR, 2019; VALENTE *et al.*, 2022). Specifically, the vibration at approximately 1218 cm^{-1} occurred because of the C-O bonds from the organic matter of R-SBA.

Figure 5 – Infrared spectroscopy for BFS, R-SBA, and C-SBA.



Sodium silicate (SS) and Sodium metasilicate pentahydrate (SMP), both produced by Pernambuco Química S/A, were used as activators. The SS had an R_m (molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio) of 1.75 and 45.25% of solid content. In addition, the SMP had a $M_s = 0.98$ and 57.56% of solid content. The sand used for mortar production had a maximum diameter of 2.4 mm, 2.00 fineness modulus, and $d_{50} = 0.44$ mm.

3. METHODS

3.1 MIX DESIGN AND PREPARATION OF BLENDS

In this experimental program, two Na₂O concentrations were used: 4.5% and 6.0%. These values were chosen based on a previous study (LIMA *et al.*, 2022), which demonstrated that 4.5% and 6.0% Na₂O are the optimum concentrations for the indices of CO₂ emissions (kg CO₂/m³/MPa) and costs (R\$/m³/MPa). Therefore, these dosages combined high mechanical performance with economic and environmental sustainability.

The other parameters were fixed at a water/binder ratio of 0.45 and a sand/binder ratio of 2.0. Because of the significant difference in specific gravity between the samples, the replacement of BFS with SBA was conducted in volume. This study aimed to analyze the effects of SBA incorporation from low to high contents. Consequently, the percentages of replacement selected were 10%, 30%, 50%, and 70%. Therefore, the independent variables of the study are as follows:

- Na₂O concentration: 4.5% and 6.0%;
- type of alkaline activator: SMP and SS;
- type of SBA: raw (R-SBA) and calcined (C-SBA).
- replacement contents of BFS by SBA: 10%, 30%, 50%, and 70%.

Finally, considering the reference mixtures (REF) without SBA, 36 formulations were defined. The compositions of the formulations considered BFS, SBA, and the solid part of the activators as binders. Further, the total water of the mixtures was considered as the sum of the deionized water and the water from the activators. In the case of SMP (Na₂SiO₃·5H₂O), there exists no consensus on whether the chemically bound water from SMP should be considered water present in the mixture because it dissolves only partially. Nevertheless, it was decided to consider all chemically bound water as effective water in the mixture, as proposed by Ma *et al.* (2018) and Dong *et al.* (2020). This is because in previous tests, it was observed that not considering the bound water of the metasilicate resulted in misleading conclusions.

Although the mortars were cast for physical (dry density and water absorption) and mechanical tests (compressive and flexural strength), pastes were prepared for XRD, TA, infrared spectroscopy, and scanning electronic microscopy (SEM).

The mixing of the mortars followed different protocols for SMP and SS. SMP was added to water and mixed for 1 min. This procedure aimed to partially dissolve the SMP in water. Subsequently, SBA and BFS were added and mixed for 5 min 30 s for a total of 6 min 30 s. In the case of SS, the additional water was added to BFS, SBA, and 50% sodium silicate. Mixing occurred for 4 min 30 s, and then the remaining SS was added to the mixture. The blending occurred for more than 1 min, totaling 5 min 30 s. This mixing protocol was adapted from the Brazilian standard for preparing cement mortars for compressive strength tests (ABNT NBR 7215: 2019) and allowed the mixtures to have adequate consistency for compaction. Compacting occurred in four layers, each with 30 densification strokes. Further, the specimens were stored in molds for 24 h, demolded, and submerged in water for curing.

The pastes were prepared using a mixer and cast into plastic containers. Next, the blends were stored in vacuum until the preset day of hydration. The samples were then submerged in net nitrogen to stop hydration and inserted in a freeze dryer to remove water. Following freeze-drying, the samples were stored in a vacuum dissector with silica gel and barium hydroxide to avoid hydration and carbonation. In addition, for XRD, TG, and FTIR, the hardened pastes were ground using an analytical mill and screened using a 75 μm sieve.

3.2 TESTS ON MORTARS

The tests on the mortars investigated the consistency of the fresh state and the physical and mechanical properties of the hardened state. Before casting the specimens, the flowability of the mortar mixtures was evaluated using the flow table test. The diameter of the spread was measured after 30 taps. The compressive strength was measured on 5 $\times$ 10 cm (diameter $\times$ height) cylindrical specimens at 3, 7, and 28 days of curing. For the flexural strength test, 4 $\times$ 4 $\times$ 16 cm prismatic specimens were used, and the tests were performed at 28 days. The electronic load machine employed was a Shimadzu AGX-V, which operated at a 0.25 MPa/s load rate for compressive strength and 50 N/s for flexural strength, following the standards NBR 7215 (ABNT, 2019) and NBR 13279 (ABNT, 2005), respectively. Further, water absorption and dry density were measured according to the ASTM C642-21.

3.3 TESTS ON PASTES

The tests performed on the pastes aimed to investigate the chemical and mineralogical composition of the hydrated products. XRD, TA, and FTIR were performed using the same settings as the anhydrous materials. Although XRD analyses were performed on samples with 3 and 28 hydration days, the pastes used for TA and FTIR had their hydration stopped only at 28 days.

A TESCAN Mira3 microscope was used for SEM. In addition, energy-dispersive spectroscopy (EDS) was used to identify the chemical compounds in the samples. TG, FTIR, and SEM analyses were performed after 28 days.

4. RESULTS

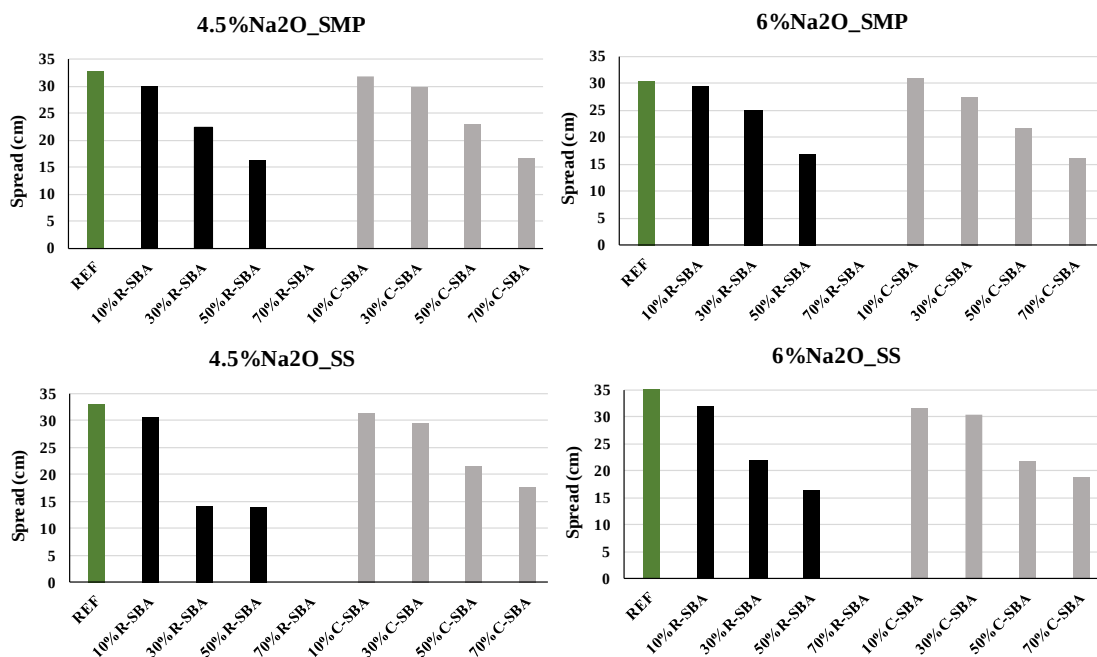
4.1 FLOWABILITY

The flowability was assessed using spread measurements from a flow table test. The results are shown in Figure 6. It is evident that the incorporation decreased the flowability of the mixes, resulting in a decrease in the spread diameter measured on the flow table test. This behavior can be explained by the higher fineness of the SBA samples than that of the BFS.

However, there are other reasons for this loss of workability. Particle size characterization by laser granulometry showed that C-SBA presents higher fineness albeit with higher spread diameters than R-SBA. In a study of SBA from the same source developed by Feitosa *et al.* (2022), micrographs of raw SBA showed an irregular and porous structure owing to the organic material, which favors the accumulation of water on the surface. Consequently, the effective water in the mixture was substantially decreased, followed by a decrease in the workability. In a separate study, Lima *et al.* (2021) found a remarkable decrease in the spread diameter with the incorporation of 10% ground SBA in a mini-cone test.

The presence of a large amount of organic material prohibited the conduction of the flow table test on the mixtures with 70% R-SBA, as they presented a no-slump (crumbly) consistency. In contrast, the calcination and elimination of organic material allowed the preparation of mixtures with 70% C-SBA with a minimum flowability.

Figure 6 – Flow table results of the mortar mixtures.



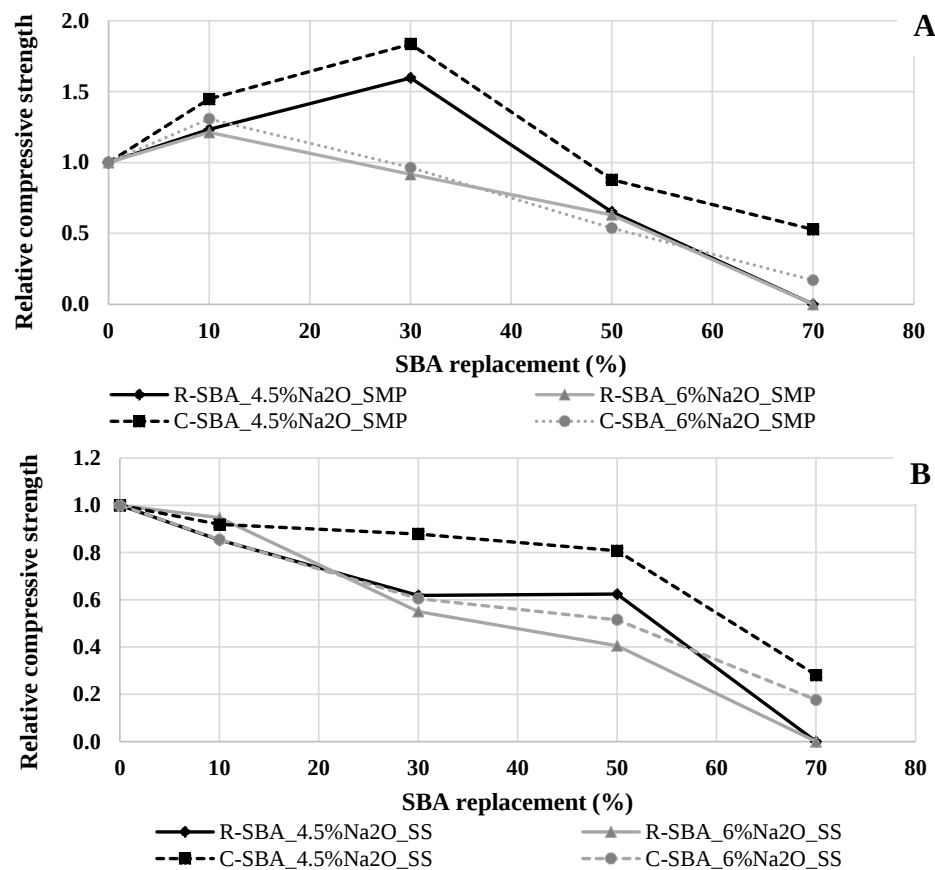
4.2 COMPRESSIVE STRENGTH

The compressive-strength results are listed in Table 2. In the mixtures with SMP, maximum compressive strengths at 28 days were 50.01 and 61.69 MPa for the mortars with 4.5% and 6.0% Na₂O, respectively. In the case of the mixtures with SS, the maximum values were 71.76 and 80.63 MPa for 4.5% and 6.0% Na₂O, respectively.

In general, there was a proportional decrease in the compressive strength at 28 days with increase in SBA. This behavior was also observed by Lima *et al.* (2021) and Castaldelli *et al.* (2013), who studied the incorporation of SBA into alkali-activated slag blends. This is attributable to the lower reactivity of SBA than that of BFS. For R-SBA, the decrease in compressive strength was also strongly affected by its organic material, which formed weak zones susceptible to cracking, and the increase in porosity owing to the morphology of R-SBA. However, the replacement of 10% slag by C-SBA increased the compressive strength from 60.22 (reference) to 61.69 MPa in the case of 6.0% Na₂O concentration using SMP as an activator. Further, through the application of ANOVA between these samples, no statistically significant differences were observed between them. Nevertheless, this behavior can be attributed to the amorphous silica present in the R-SBA, which increased its content after eliminating the carbonaceous material.

Regarding the earlier age (3 days), a different behavior was observed in the mixtures activated with SMP (Figure 7): the blends with 10% and 30% of R and C-SBA for 4.5% Na₂O and 10% of R and C-SBA for 6.0% Na₂O showed higher compressive strength values compared to the reference mixtures. This increment in compressive strength at 3 days was also reported by Castaldelli *et al.* (2013). A reasonable explanation for this phenomenon is the effective increase in the Na₂O concentration. Because of its low reactivity, SBA worked almost as an inert binder and did not react immediately with the activator. As SBA was considered a binder in the mix design, the part of the activator that did not react with SBA reacted with BFS; thus, there was an "effective increase" in the activator concentration that accelerated the hydration reactions. This gain of compressive strength at 3 days was accelerated for the posterior ages as the content of BFS decreased.

Figure 7 – Relative compressive strength for mixtures activated with metasilicate pentahydrate (A) and sodium silicate (B) at 3 days of curing.



Lima *et al.* (2021) employed ground R-SBAs (Blaine fineness = 1000 m²/kg) and lower water/binder ratios in their research. Similar decreases in compressive strength were observed compared with the respective reference mixtures. This shows that grinding did not significantly enhance the R-SBA reactivity in alkali-

activated mixtures. However, this is applicable to alkali-activated mixtures employed by the research group using batches of SBA and BFS from the same source. For example, this cannot be applied in pozzolanic activity tests conducted by the same research group, where the importance of milling for increasing the reactivity was clearly observed (TORRES *et al.*, 2020).

4.3 FLEXURAL STRENGTH

The mean and deviation results for the flexural strength are presented in Table 2. In the mixtures with SMP at 4.5% Na₂O, the highest value observed was 8.07 MPa for the reference mixture. The incorporation of SBA decreased the replacement content. However, for the dosage of 6.0% Na₂O, the reference mixture yielded flexural strength of 8.13 MPa, and there were other three mixtures with close values (> 8 MPa): 30% R-SBA (8.23 MPa), 10% C-SBA (8.14), and 30% C-SBA (8.01 MPa). For the mixes activated with SS, a clear decrease was observed with increase in the SBA content. In these cases, SBA contributed to the formation of weak zones that were susceptible to rupture.

4.4 WATER ABSORPTION AND DRY DENSITY

The water absorption and dry density results are listed in Table 2. In general, the values exhibited the same behavior as the compressive strength. Mixtures without SBA exhibited the lowest water absorption values. There was a small increase in absorption in the mixtures with 10% SBA, and the values increased considerably from the 30% substitution. Further, in the mixtures where it was possible to measure with 70% SBA, the increase in absorption reached more than 300% in mixtures with R-SBA and between 94% and 120% in mixtures with C-SBA, considering the group of the blends activated with SMP.

In case of the dry density results, a similar trend with water absorption was observed as the properties were correlated. In the group of the activation with SMP, there was no decrease in dry density with 10% C-SBA replacement. However, the incorporation of 10% R-SBA reduced the dry density to 3% and 4% for the mixes with 4.5% and 6% Na₂O, respectively. For the mixtures with SS, a similar behavior was observed, with the mixtures with R-SBA presenting greater reductions in dry density than those with C-SBA.

Table 2 - Mean and deviation values of compressive and flexural strength, water absorption, and dry density.

	Nomenclature	Compressive strength (MPa)						Flexural strength (MPa)		Water absorption (%)		Dry density (g/cm ³)	
		3 days		7 days		28 days		28 days		28 days		28 days	
		Mean	Deviation	Mean	Deviation	Mean	Deviation	Mean	Deviation	Mean	Deviation	Mean	Deviation
1	REF 4.5%Na ₂ O SMP	9.07	0.96	26.34	1.29	50.01	2.25	8.07	0.14	10.41	0.44	2.02	0.00
2	REF 6%Na ₂ O SMP	33.66	0.60	49.87	2.56	60.22	1.62	8.13	0.68	8.99	0.22	2.04	0.01
3	10%R-SBA 4.5%Na ₂ O SMP	11.19	0.84	31.13	1.72	47.53	0.26	6.87	0.91	10.79	0.60	1.96	0.01
4	10%R-SBA 6%Na ₂ O SMP	40.81	0.60	49.65	0.92	57.02	0.89	7.89	0.53	11.99	0.30	1.96	0.02
5	30%R-SBA 4.5%Na ₂ O SMP	14.49	0.91	28.94	1.81	37.07	3.39	5.65	0.16	14.49	0.66	1.87	0.02
6	30%R-SBA 6%Na ₂ O SMP	30.85	0.50	42.28	2.40	49.95	3.72	8.23	0.15	14.40	2.35	1.87	0.05
7	50%R-SBA 4.5%Na ₂ O SMP	5.92	0.70	20.69	2.55	37.90	4.12	6.50	0.37	16.22	1.26	1.77	0.02
8	50%R-SBA 6%Na ₂ O SMP	21.23	0.53	32.15	1.29	41.95	0.93	7.18	0.18	14.46	0.56	1.83	0.03
9	70%R-SBA 4.5%Na ₂ O SMP	0.00	0.00	0.00	0.00	2.23	0.18	-	-	-	-	-	-
10	70%R-SBA 6%Na ₂ O SMP	0.00	0.00	2.02	0.19	4.28	0.19	0.73	0.30	38.91	0.80	1.20	0.01
11	10%C-SBA 4.5%Na ₂ O SMP	13.14	0.86	38.29	0.48	48.79	2.04	7.87	0.58	10.50	0.35	2.02	0.05
12	10%C-SBA 6%Na ₂ O SMP	44.04	1.09	47.84	0.73	61.69	0.73	8.14	0.53	10.50	1.21	2.06	0.11
13	30%C-SBA 4.5%Na ₂ O SMP	16.66	1.28	27.22	1.45	41.03	0.33	7.55	0.11	13.50	0.52	1.90	0.09
14	30%C-SBA 6%Na ₂ O SMP	32.46	0.27	42.79	0.54	50.22	0.40	8.01	0.29	9.90	0.40	1.91	0.03
15	50%C-SBA 4.5%Na ₂ O SMP	7.98	0.69	23.16	2.39	41.20	0.50	6.89	0.38	15.20	0.68	1.81	0.10
16	50%C-SBA 6%Na ₂ O SMP	18.11	0.35	35.14	2.57	48.79	1.01	6.94	0.12	15.00	0.21	1.84	0.09
17	70%C-SBA 4.5%Na ₂ O SMP	4.80	0.34	14.76	0.21	22.29	0.23	2.96	0.49	20.20	0.85	1.52	0.09
18	70%C-SBA 6%Na ₂ O SMP	5.71	0.72	18.53	1.40	25.37	1.09	3.38	0.15	19.80	0.47	1.56	0.14
19	REF 4.5%Na ₂ O SS	25.47	1.02	46.40	1.46	71.76	1.05	10.83	1.10	8.40	0.05	2.04	0.00
20	REF 6%Na ₂ O SS	46.60	2.88	58.24	1.55	80.63	0.67	9.54	0.80	9.60	0.31	2.03	0.01
21	10%R-SBA 4.5%Na ₂ O SS	21.74	1.17	43.71	2.38	56.45	0.53	9.53	0.06	13.82	0.28	1.88	0.01
22	10%R-SBA 6%Na ₂ O SS	44.16	2.04	52.30	1.32	65.67	1.26	8.55	0.06	13.11	0.43	1.90	0.02
23	30%R-SBA 6%Na ₂ O SS	15.75	1.05	34.14	4.07	54.55	4.21	8.69	0.06	16.20	3.09	1.70	0.08
24	30%R-SBA 6%Na ₂ O SS	25.66	3.48	37.68	2.05	63.87	0.91	8.71	0.58	14.20	0.28	1.86	0.01
25	50%R-SBA 4.5%Na ₂ O SS	15.90	3.13	24.20	3.63	43.74	2.06	7.54	0.72	18.13	0.13	1.70	0.00
26	50%R-SBA 6%Na ₂ O SS	18.91	1.45	33.59	3.29	51.44	0.37	7.34	0.25	16.81	0.30	1.74	0.00
27	70%R-SBA 4.5%Na ₂ O SS	0.00	0.00	2.05	0.22	8.89	1.11	0.88	0.10	36.87	1.56	1.26	0.03
28	70%R-SBA 6%Na ₂ O SS	0.00	0.00	5.63	0.99	10.66	1.45	0.96	0.15	35.29	1.08	1.27	0.04
29	10%C-SBA 4.5%Na ₂ O SS	23.40	0.19	42.51	2.37	64.74	4.28	9.07	0.06	10.00	0.85	2.01	0.08
30	10%C-SBA 6%Na ₂ O SS	39.85	0.97	54.63	2.35	74.15	2.60	9.11	0.10	10.20	0.63	2.04	0.08
31	30%C-SBA 6%Na ₂ O SS	22.38	2.40	40.59	1.56	61.24	3.72	8.96	0.19	11.40	0.52	1.99	0.13
32	30%C-SBA 6%Na ₂ O SS	28.21	1.26	47.53	1.96	66.24	0.57	8.75	0.41	12.10	0.87	1.98	0.11
33	50%C-SBA 4.5%Na ₂ O SS	20.56	1.02	29.62	3.43	49.54	2.95	7.99	0.96	13.50	0.99	1.89	0.09
34	50%C-SBA 6%Na ₂ O SS	24.00	1.45	38.86	4.23	55.86	4.94	7.56	0.42	13.60	1.02	1.87	0.06
35	70%C-SBA 4.5%Na ₂ O SS	7.16	1.65	13.09	2.08	23.17	0.82	3.89	0.55	20.30	0.32	1.60	0.08

36	70%C-SBA_6%Na2O_SS	8.22	1.55	16.10	0.52	26.93	1.29	3.33	0.23	20.10	0.55	1.60	0.20
----	--------------------	------	------	-------	------	-------	------	------	------	-------	------	------	------

4.5 X-RAY DIFFRACTION (XRD)

The X-ray diffractograms of the alkali-activated pastes with SBA are shown in Figs. 8 and 9. The phases identified in the pastes were quartz (SiO_2), calcite (CaCO_3), calcium silicate hydrate, pectolite ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$), and Na-zeolite ($\text{Na}_{4.43}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\cdot 8.88\text{H}_2\text{O}$). Although the phase has been identified as typical C-S-H, it is known that alkali-activated slag produces calcium silicate hydrate with a significant Al/Si content. Therefore, it is more appropriate to refer to it as C-(A)-S-H.

In the diffractograms, the peak intensity at 29.5° (2θ) increased from 3 to 28 days because of an increase in the C-(A)-S-H content due to the hydration reactions. It was also observed that the peak intensity at 3 days decreased with increase in the SBA replacement content. In contrast, the peak intensities at 29.5° were similar at 28 days. The C-(A)-S-H is not only represented by the crystalline peaks once a portion of its structure is in the amorphous form. Therefore, the analysis of the presence of C-(A)-S-H using X-ray diffraction is appropriate only from a qualitative perspective. As expected, the quartz peak intensity increased with increase in the SBA content. However, a slight decrease in the peak intensities of the pastes activated with SMP was observed. The lower R_m value of the SMP increases its pH, which may dissolve part of the quartz.

The other phases identified were pectolite and sodium zeolite. Pectolite is a stable calcium-sodium silicate that can co-exist with other hydration products such as tobermorite (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). Zeolite (Z) was observed in the mixtures activated with SS, and its peak increased with increase in the SBA content, which can be attributed to the lower BFS content. The presence of zeolites in alkali-activated materials was discussed by Provis *et al.* (2005), who stated that sodium silicate hydrates can be presented as nanocrystalline zeolites in an amorphous N-A-S-H matrix.

Figure 8 – X-ray diffractograms for pastes activated with SMP. The slag was replaced by R-SBA (A) and C-SBA (B). The phases found were pectolite (❖), calcite (C), quartz (Q), and calcium silicate hydrate (●).

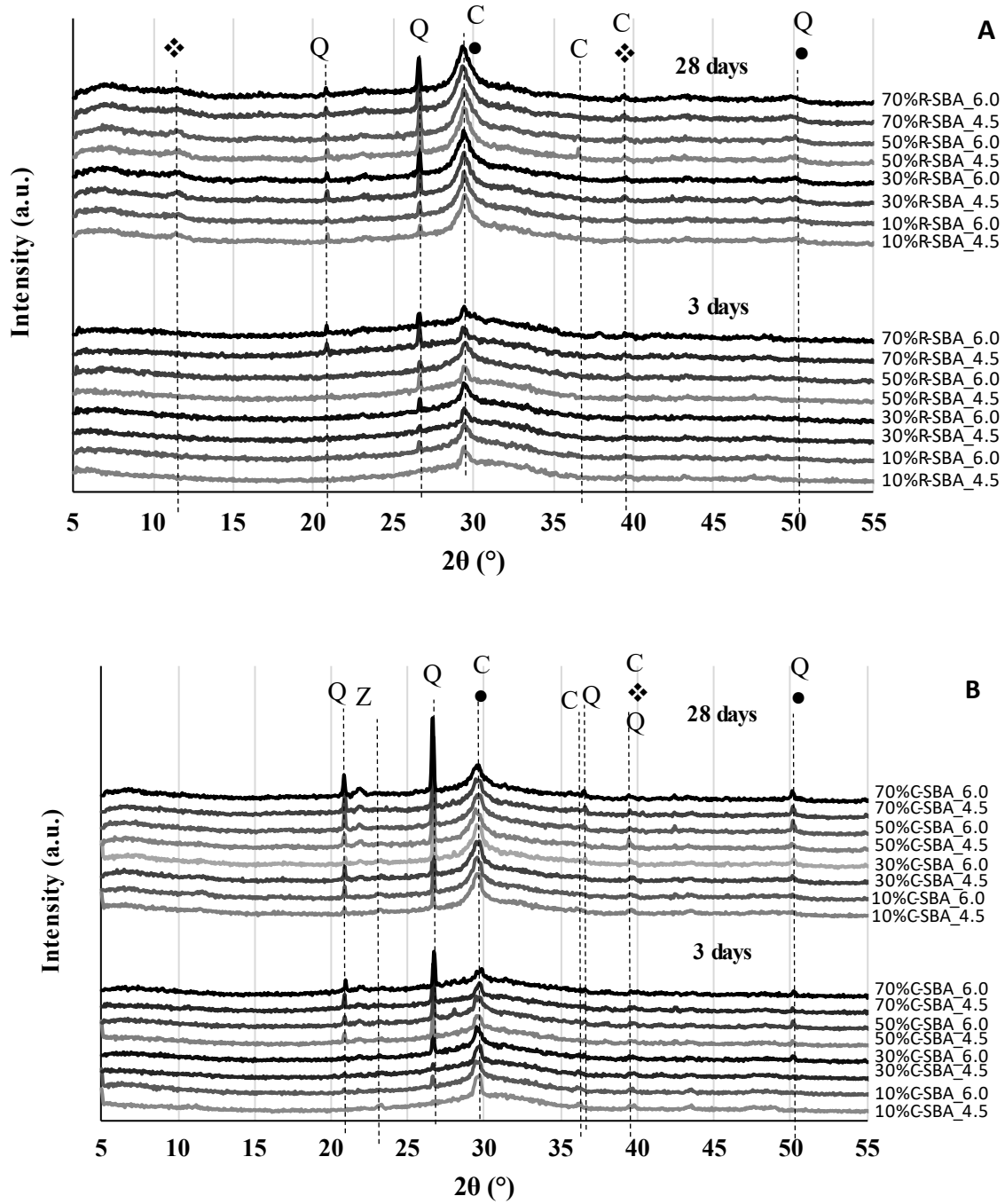
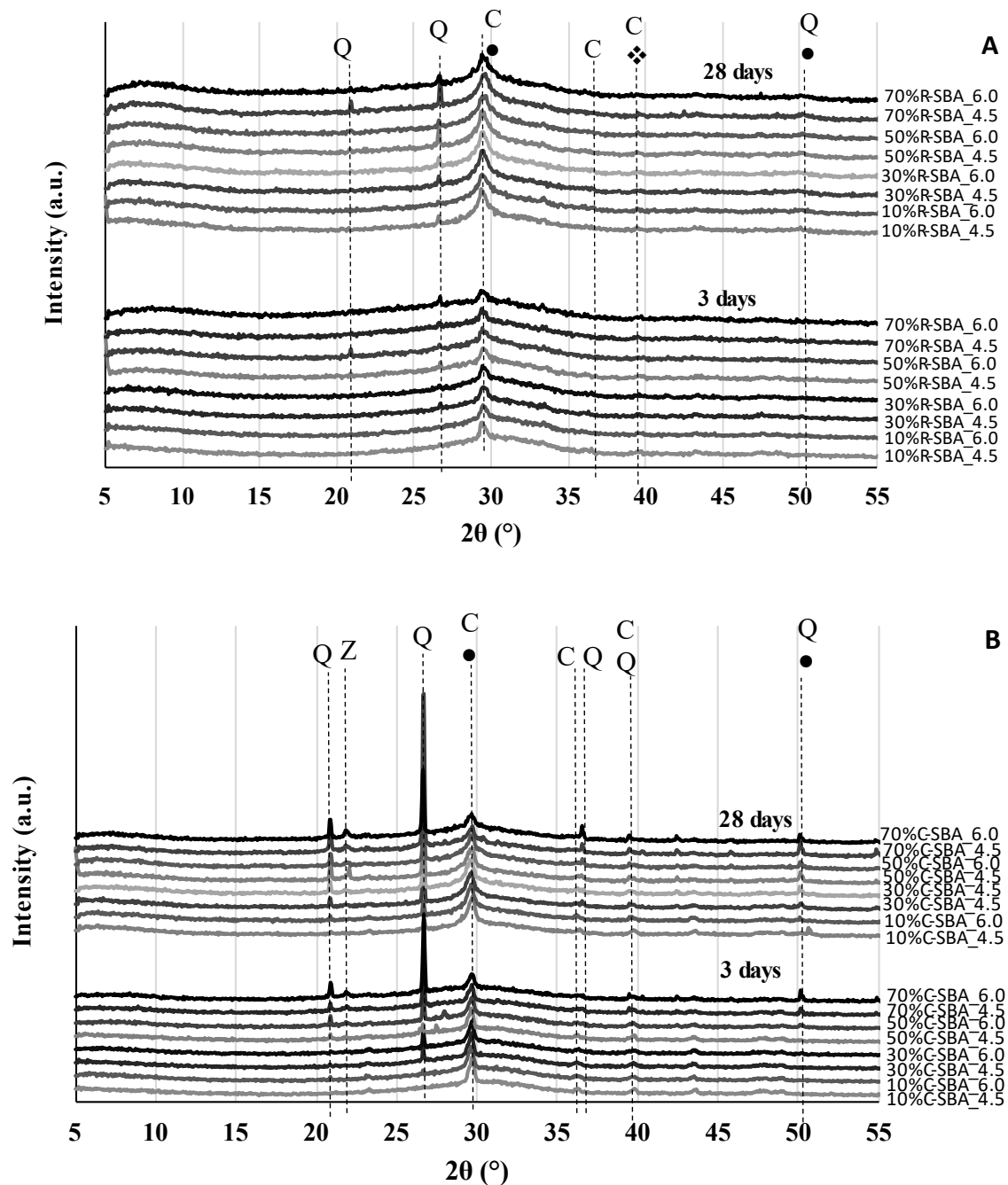


Figure 9 – X-ray diffractograms for pastes activated with SS. The slag was replaced by R-SBA (A) and C-SBA (B). The phases found were quartz (Q), Na-zeolite (Z), calcite (C), and calcium silicate hydrate (●).

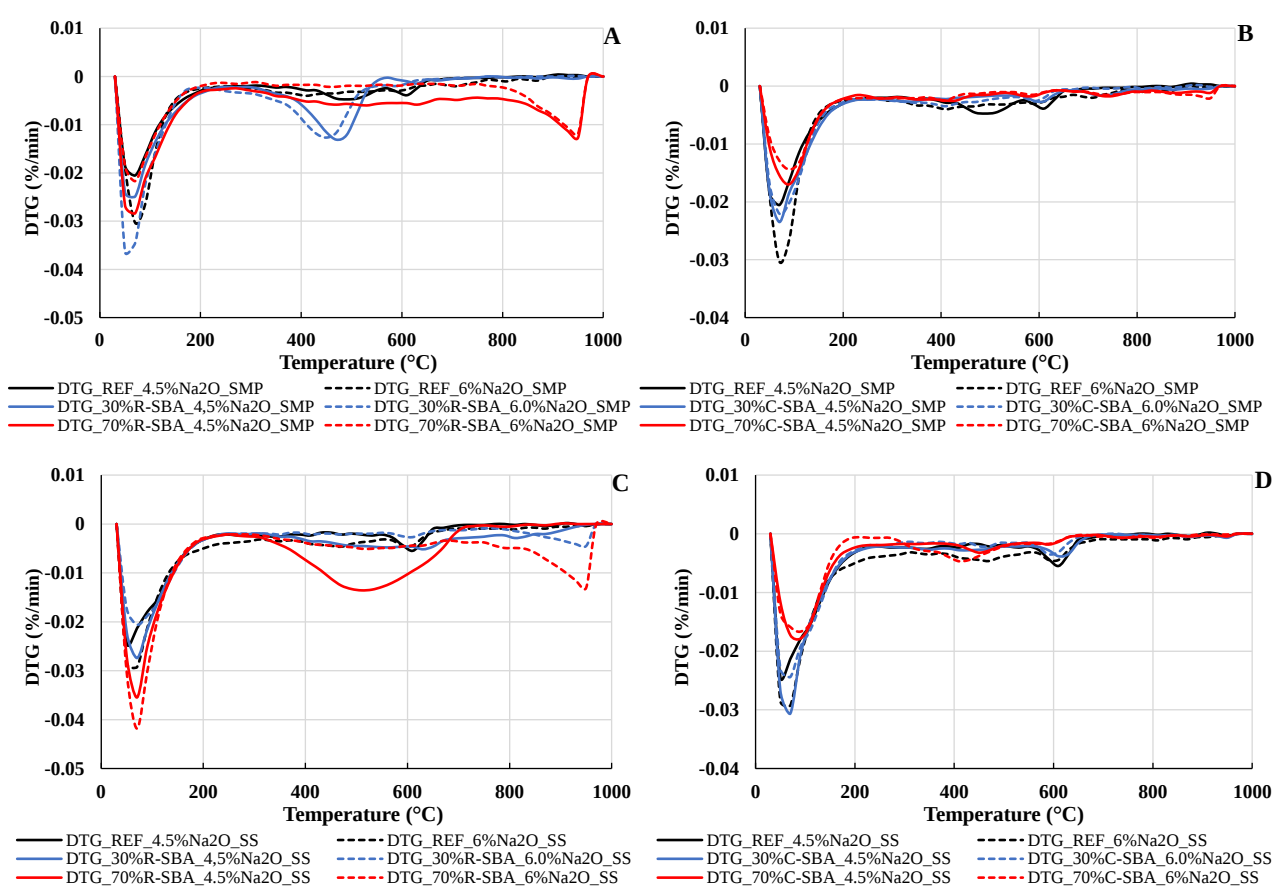


4.6 THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TA)

The TA results are shown in Figure 10. The mass loss between 30 and 100 °C occurred owing to the dehydration of C-(A)-S-H gel and SBA. As shown in Figure 4, R-SBA adsorbs a remarkable amount of water because of its organic material. Because of this peculiarity, quantifying the free and loosely bound water present in C-(A)-S-H in the range of 50–200 °C is unreliable. The other mass loss between 400

and 600 °C may be related to the presence of secondary phases, such as brucite or hydrotalcite (CASTALDELLI *et al.*, 2013; HAHN *et al.*, 2012a). This peak was more prominent in the pastes with 30% R-SBA and SMP and 50% R-SBA and SS. The mass loss at approximately 600 °C represents calcite and other carbonate phases. Unexpectedly, certain pastes with 70% R-SBA presented a mass loss with a peak at 950 °C, which may be because of a phase change of high-carbon alkali-activated matrices.

Figure 10 – Thermogravimetric analysis on pastes with BFS, R-SBA, and C-SBA alkali-activated by SMP and SS.



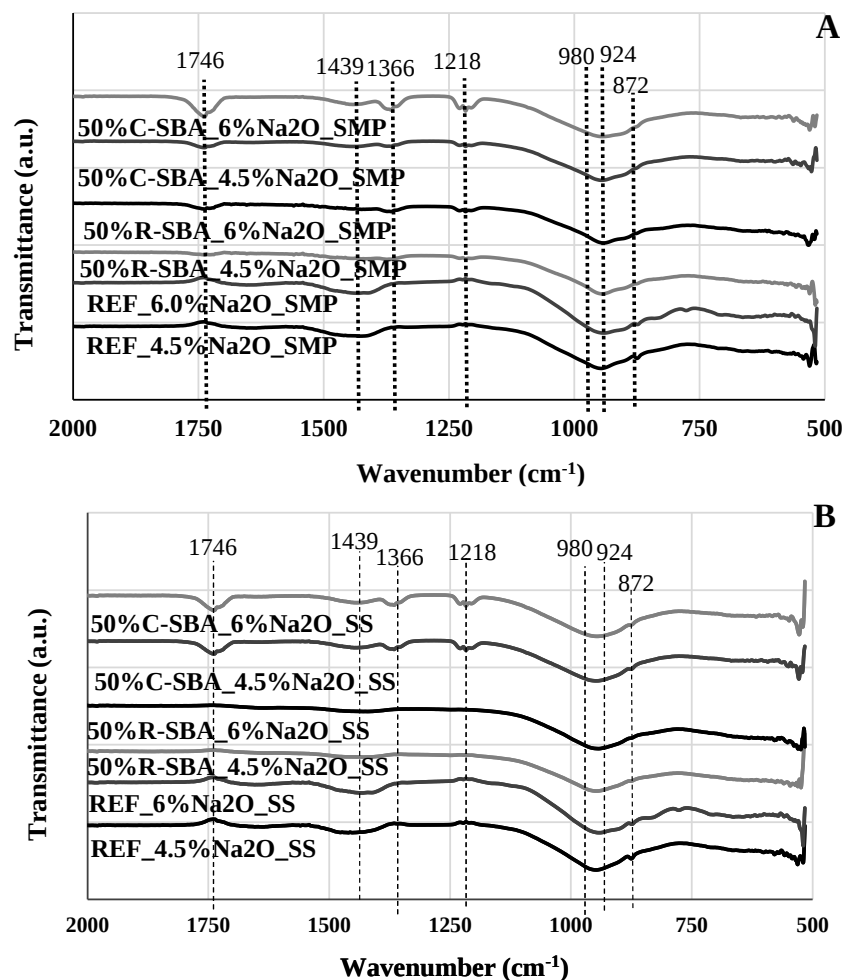
4.7 FTIR

The FTIR spectra of the pastes are shown in Figure 11. The main band of interest is located between 800 and 1000 cm^{-1} owing to the hydration and polymerization products from the alkali-activation of BFS (ZHU *et al.*, 2019). The band at 872 cm^{-1} resulted from the Si-O terminal bonds (GARCÍA-LODEIRO *et al.*, 2008). Whereas, the bands at 920 and 980 cm^{-1} represent symmetric Si-O-Si,Al stretching, respectively, and indicate an ordered structure of C-(A)-S-H produced by

hydration reactions (ALNAHHAL; KIM; HAJIMOHAMMADI, 2021). Owing to the presence of SiO_4 tetrahedra from the silicate activators, overlapping can occur in the band between 920 and 980 cm^{-1} . In addition, a slight smoothing in this band occurred with the incorporation of C-S-H, indicating a decrease in the content of the ordered structure of C-S-H.

The peaks at 1218 and 1366 cm^{-1} appeared prominently in the R-SBA pastes owing to the C-O bonds from the organic material. Further, the bands at 1439 and 1746 cm^{-1} were related to the presence of O-C-O systems because of the presence of carbonates from BFS (ROBAYO; GUTIÉRREZ; GORDILLO, 2016).

Figure 11 – FTIR on pastes with BFS, R-SBA, and C-SBA activated by SMP and SS.



4.8 SCANNING ELECTRONIC MICROSCOPY (SEM)

SEM provided detailed information regarding the morphological structure and chemical composition of the pastes. The EDS analyses were used to differentiate the carbon-rich porous structures and particles with Si and Ca, which can be attributed to anhydrous and alkali-activated BFS. These techniques indicated the manner in which

sugarcane ash settled in pastes. The samples with 50% ash were chosen for this analysis.

Figure 12 shows a paste with raw ash activated with metasilicate. The metasilicate grains leave voids after dissolution in water, as observed in the literature (DONG; ELCHALAKANI; KARRECH, 2020; LIMA *et al.*, 2022). During the preparation of pastes in the fresh state, a portion of the carbonate material was destroyed by the mixer. However, microscopically, it is still possible to observe well-preserved carbonate structures within the alkali-activated matrix. The characterization of raw ash by SEM is detailed in another publication (FEITOSA *et al.*, 2022), where similar structures were observed. Figures 12b and 12c show the porous structures partially filled with alkali-activated and anhydrous slag particles. This can be concluded from the EDS micrographs presented in Figure 12, which represent the chemical compounds in Figure 12c. These porous structures explain the manner in which organic matter can contribute to the weak zones that are susceptible to cracking. This, coupled with the smaller amount of precursor to be activated, contributed to the decrease in mechanical performance.

Figure 12 – Mixture with 50% BFS and 50% R-SBA activated by SMP. The magnifications were 200x (A), 1000x (B), and 5000x (C). The EDS micrographs correspond to Figure 12c.

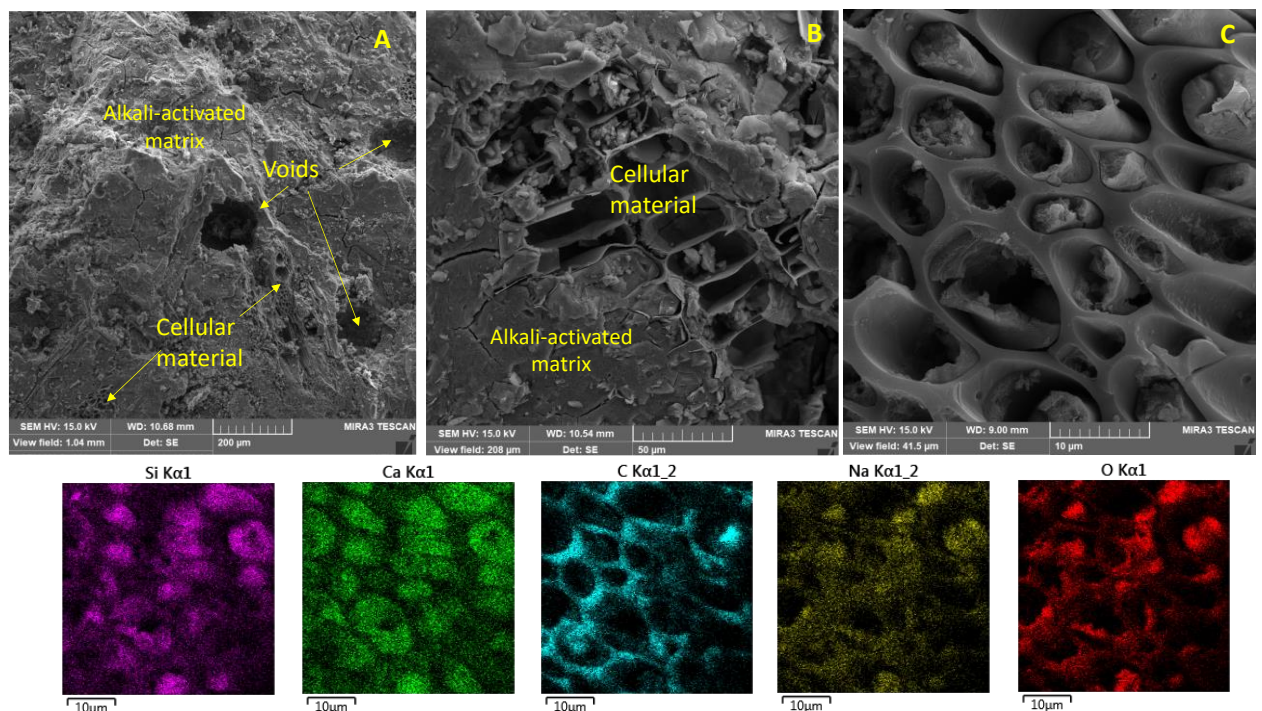


Figure 13 focuses on another organic structure that appears in the mixture with 50% R-SBA and is activated by SS. The cellular material shown in Figure 13a

has a sheet-like and porous structure, as displayed in Figure 13b and magnified in Figure 13c. The EDS analysis confirmed that Figure 13b was a carbon-rich structure originating from R-SBA. A similar structure was also found in a study by Castaldelli *et al.* (2013). The magnification in Figure 13c shows the micropores in the sheets of the cellular material. These pores substantially increased the specific area of the material, consequently increasing water absorption with increase in the amount of R-SBA.

The chemical composition of the alkali-activated matrices was assessed using EDS chemical analysis of the spots marked on the micrographs in Figure 14. This figure shows micrographs of alkali-activated matrices of C-(A)-S-H of mixtures with 50% R-SBA (A) and 50% C-SBA (B) activated by SMP and 50% R-SBA (C) and 50% C-SBA (D) activated by SS. For the mixtures with C-SBA, the matrices were more homogeneous than those with R-SBA.

Figure 15 shows the EDS results of the spots marked in the pastes, as shown in Figure 14. The Ca/Si and Si/Al ratios varied between 2.01–0.96 and 3.35–5.19, respectively, for the mixtures with R-SBA. Alternatively, the ranges for the pastes with C-SBA were 0.85–1.08 for the Ca/Si ratio and 3.92–5.79 on Si/Al ratio. Compared with the mixtures without SBA (LIMA *et al.*, 2022), the Ca/Si ratios varied slightly downwards, whereas that of Si/Al increased. These ratios indicate that, even without milling, the amorphous silica from the sugarcane particles can dissolve into the mixtures and participate in the hydration reactions.

Figure 13 – Mixture with 50% BFS and 50% R-SBA activated by SS. The magnifications were 200x (A), 1000x (B), and 5000x (C). The EDS micrographs correspond to Figure 13b.

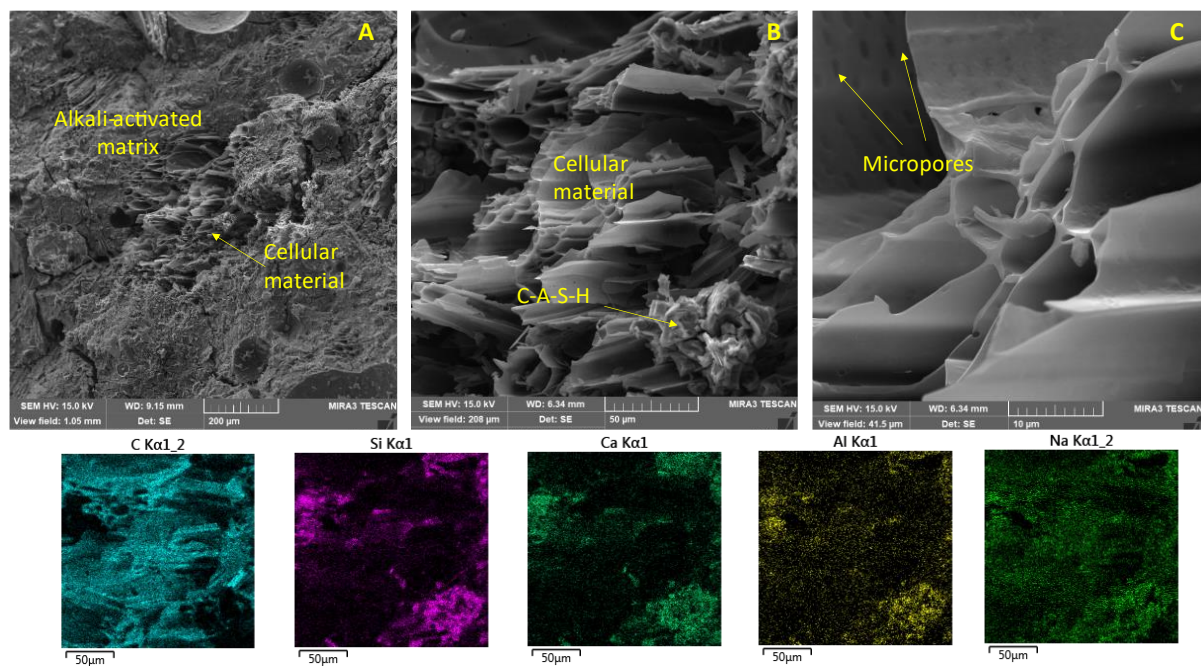
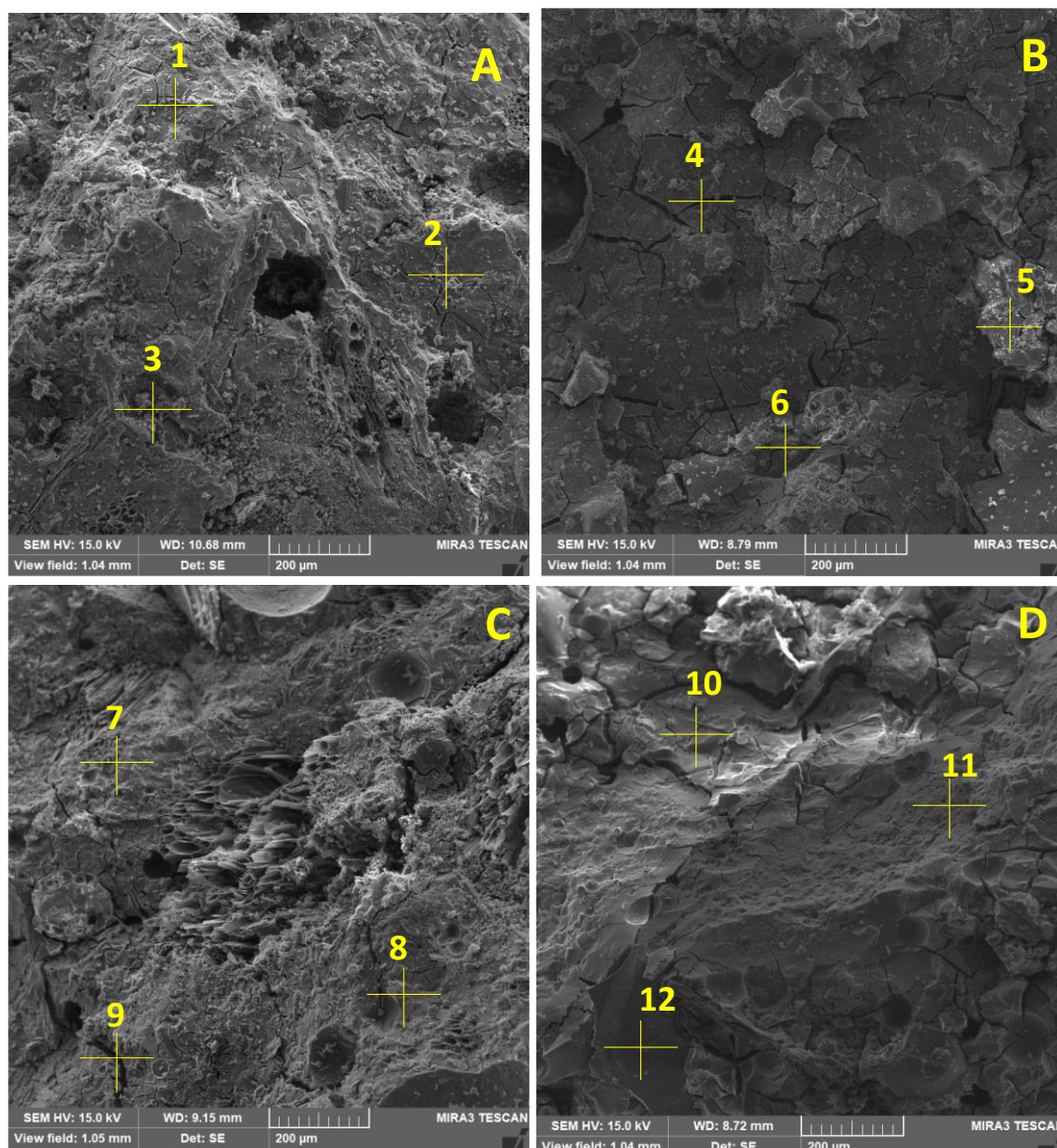


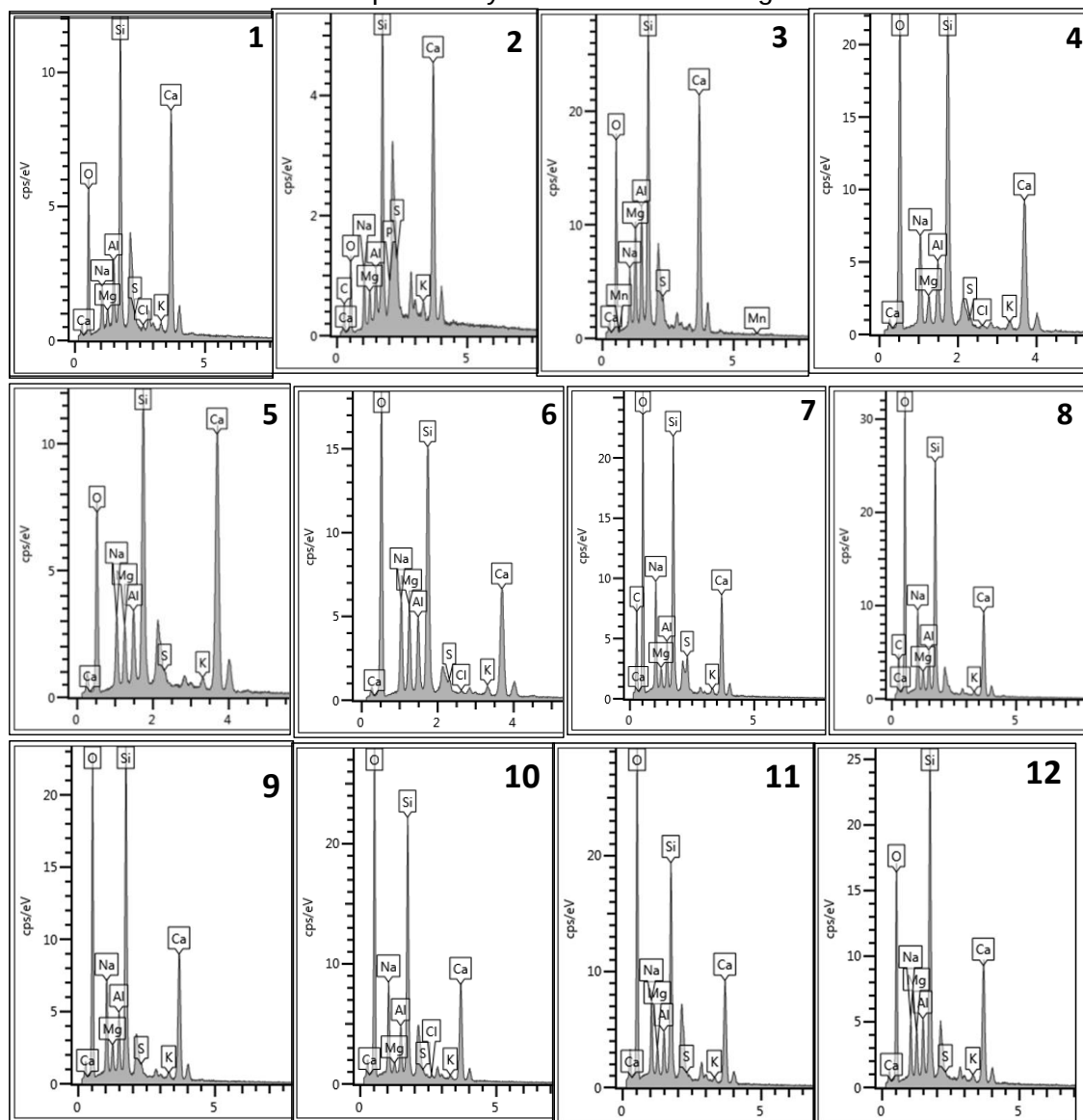
Figure 14 – SEM micrographs of alkali-activated pastes. EDS measurements were performed on the spots numbered from 1 to 12.



The decrease in the Ca/Si ratio resulted into an increase in geopolymerization and thus an increase in the length of the C-(A)-S-H chains, improving the mechanical strength of the matrix (KUNTHER; FERREIRO; SKIBSTED, 2017). Although Si/Al does not significantly influence the mechanical performance (OH; CLARK; MONTEIRO, 2011), several microstructural changes occur in the C-(A)-S-H matrix, which has been thoroughly explained in certain publications (GARDNER *et al.*, 2020; GENG *et al.*, 2017; OH; CLARK; MONTEIRO, 2011). Here, despite changes in the Ca/Si and Si/Al ratios, the lack of SBA activation and the incorporation of organic

particles in the alkali-activated matrix were the primary conditions for the decrease in mechanical performance.

Figure 15 – EDS analysis on mixtures with BFS, R-SBA, and C-SBA activated with SMP and SS. The spots analyzed are marked in Figure 14.



5. CONCLUSIONS

In this study, R-SBA and C-SBA were incorporated into alkali-activated mortars and pastes, with the goal of using SBA with the lowest number of beneficiation processes. Therefore, milling was not employed. Physical, mechanical, and microstructural tests were performed for a thorough investigation. From the results, the following conclusions were drawn.

(1) Flow table tests showed that the R-SBA dramatically decreased the spread diameters owing to the particle size and porosity of the organic material. A

decrease in consistency was also observed with C-SBA; however, the ratio of the decrease was lower. At 50% replacement and 6% Na₂O (SMP), the decrease in spread diameter was 45% and 30% for the mixtures with R-SBA and C-SBA, respectively. In the case of the activation with SS, the percentage of decreases for R-SBA and C-SBA were 53% and 38%, respectively.

(2) Compressive strength results at 3 days showed an increase of up to 83% in certain mixtures with up to 30% SBA, owing to the artificial increase in alkalinity because of the lower reactivity in the alkaline environment of SBA. At 28 days, the higher porosity of the mortars with SBA reduced the compressive strength with increase in the SBA content. However, it was clear that the high porosity of the organic material from R-SBA resulted in lower compressive strength values than those of C-SBA. This explanation corroborates the results of water absorption and dry density.

(3) Regarding the flexural strength, there was a similar behavior to the 28 days compressive strength data. Nevertheless, certain mixtures with 10% and 30% SBA and 6% SMP exhibited higher mean flexural strength values than the reference mixtures.

(4) XRD revealed the presence of C-(A)-S-H, pectolite, quartz, and calcite. In addition, a new phase appeared at 21.7° (2θ), which may be attributed to the nanocrystalline zeolite. This phase only appeared in the pastes with SS, and its peak intensity increased with increase in the SBA content.

(5) Thermal analysis by thermogravimetry and infrared spectroscopy confirmed the phases found in XRD. Particularly, in TG, a mass loss between 400 and 600 °C owing to the presence of brucite or hydrotalcite and an unknown mass loss between 900 and 1000 °C was observed.

(6) The morphologies of the alkali-activated matrices were assessed via SEM. A preserved cellular structure from R-SBA was observed in alkali-activated matrices. Further, chemical analyses using EDS showed that the Ca/Si ratio decreased slightly compared to that of the reference mixtures.

Finally, it can also be concluded that, despite the changes in mechanical and microstructural properties, alkali-activated mixtures with SBA have a high potential for use in various applications. Mixtures with up to 10% SBA presented similar or slightly

lower compressive strengths compared to the reference mixtures and may be safely used in structural applications. At 30% and 50%, there was a decrease in the mechanical performance; however, the blends presented lower consistency and could be applied in certain types of mortars, such as mortars for repair. With 70% SBA, the mixtures exhibited low mechanical performance and no consistency, such that the application could be restricted to no-slump and non-structural concrete. These possibilities require further study.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES/ grant number:88882.380324/2019-01) and the Foundation for the Support of Science and Technology of the State of Pernambuco (FACEPE/grant number: BFD-0016-3.01/21) for financial support for this research. They also thank Mizu Cimentos S/A, Usina Petribu S.A., and Pernambuco Química S/A for providing the materials for this research.

8 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo são apresentadas as conclusões desta tese, do ponto de vista da otimização dos teores de Na_2O dos ativadores alcalinos e da influência do uso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar em função do teor de substituição de escória por cinza nas propriedades das misturas álcali-ativadas. Além disto, são apresentadas sugestões para trabalhos futuros a partir das conclusões desta tese.

8.1 OTIMIZAÇÃO DOS TEORES DE Na_2O DOS ATIVADORES

A otimização dos teores de Na_2O teve como objetivo escolher a dosagens mais eficientes nos aspectos técnicos (comportamento mecânico), econômico e ambiental. Os ativadores empregados foram o metassilicato e o silicato de sódio, ambos fabricados a partir de uma indústria química da região metropolitana do Recife.

Primeiro, pode-se concluir que o aumento de Na_2O (%) acelerou o ganho de resistência à compressão nas primeiras idades, o que foi claramente percebido para as misturas com 7,5% de Na_2O . Entretanto, considerando a relação água/ligante = 0,45, houve um limite de resistência à compressão de 60 MPa para a ativação com metassilicato e 80 MPa para as misturas com silicato de sódio. Portanto, visando aplicações práticas, a menos que o objetivo seja obter resistências iniciais significativas, a dosagem de 6,0% Na_2O pode ser suficiente para atingir a resistência à compressão máxima.

O emprego de dosagens de Na_2O acima de 6% exigiu maior atenção à resistência à flexão. Os resultados mostraram uma queda significativa na resistência quando a concentração de Na_2O aumentou para 7,5%, que chegou a 39% em relação à mistura com 4,5% de Na_2O . Os efeitos da microfissuração mostraram-se mais prejudiciais quando a estrutura é submetida à flexão. Outro fator que pode ser considerado é a gelificação, que mesmo não sendo comprovada nesta tese, é provável de ter ocorrido devido ao módulo de sílica ser menor que 2,00 no silicato de sódio.

Os ensaios conduzidos por meio da técnica da velocidade da onda ultrassônica mostraram que houve uma clara diminuição da velocidade à medida que a resistência à compressão diminui, representada por meio de uma equação

exponencial. No entanto, foi detectada uma limitação para as misturas acima de 50 MPa, pois acima deste valor, a estimativa da resistência a partir dos dados de ultrassom pode se tornar distorcida. A estimativa do módulo de elasticidade dinâmico se tornou confiável após estabelecer intervalos para o coeficiente de Poisson variando entre 0,15 e 0,25.

Em relação aos ensaios nas pastas, as medidas de DRX mostraram uma formação C-(A)-S-H através de seu pico em aproximadamente 29° (2θ) e, qualitativamente, observou-se um alargamento do pico nesta região, que se tornou mais claro à medida que a concentração de Na_2O aumentou. As análises termogravimétricas comprovaram que também existe uma dosagem ótima para produzir C-S-H, que é maior quando a dosagem é de 6% tanto para as misturas SMP quanto SS. Os resultados de infravermelho mostraram a presença de sítios simétricos de Si-O-(Si, Al), cujos sinais foram mais intensos para as dosagens de 6 e 7,5% Na_2O . A análise por microscopia eletrônica mostrou que a presença e o tamanho das microfissuras foram mais pronunciados na mistura com 7,5% de Na_2O . Apesar das diferenças nas relações Ca/Si e Si/Al, a microfissuração por excesso de álcali foi o fator predominante nas propriedades mecânicas observadas.

A avaliação ambiental e econômica, realizada por cálculo dos índices de sustentabilidade, como $\text{R}\$/\text{m}^3/\text{MPa}$ e $\text{CO}_2/\text{m}^3/\text{MPa}$, mostrou que a dosagem de 7,5% Na_2O é a mais ineficiente em relação à emissão de CO_2 e custos. As misturas com 4,5% e 6,0% de Na_2O foram as mais eficientes nestes aspectos.

Finalmente, o emprego de misturas de escórias ativadas por álcalis pode ser seguro desde que sejam considerados os efeitos nas propriedades físicas, mecânicas e químicas. Portanto, para o BFS aqui utilizado, a dosagem ideal sugerida neste estudo é de 6,0%. No entanto, dependendo da necessidade da aplicação, como alta resistência à compressão em idades precoces, outras dosagens de álcalis devem ser estudadas.

8.2 EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DA CBC

Após a definição das dosagens ótimas de Na_2O , B-CBC e C-CBC foram incorporados em argamassas e pastas. Ensaios físicos, mecânicos e microestruturais foram realizados para uma investigação completa dos efeitos da

incorporação do material reciclado. A seguir serão detalhadas as conclusões deste tópico.

Primeiramente, os testes do ensaio de consistência (flow table) mostraram que o B-CBC diminuiu drasticamente os diâmetros de espalhamento devido ao tamanho das partículas e à porosidade da matéria orgânica. Uma diminuição na consistência também foi observada com C-CBC; no entanto, a proporção do decréscimo foi menor. Com 50% de substituição e 6% de Na₂O (MS), a diminuição no diâmetro de espalhamento foi de 45% e 30% para as misturas com B-CBC e C-CBC, respectivamente. No caso da ativação com SS, as porcentagens de decréscimos para B-CBC e C-CBC foram de 53% e 38%, respectivamente.

Os resultados de resistência à compressão aos 3 dias mostraram um aumento de até 83% em certas misturas com até 30% CBC, devido ao aumento artificial da alcalinidade devido à menor reatividade no ambiente alcalino do CBC. Aos 28 dias, a maior porosidade das argamassas com CBA reduziu a resistência à compressão com o aumento do teor de CBC. No entanto, ficou claro que a alta porosidade do material orgânico do B-CBC resultou em valores de resistência à compressão mais baixos do que os do C-CBC. Essa explicação corrobora os resultados de absorção de água e densidade seca. Em relação à resistência à flexão, houve um comportamento semelhante aos dados de resistência à compressão de 28 dias. No entanto, certas misturas com 10% e 30% de CBC e 6% de MS apresentaram valores médios de resistência à flexão mais elevados do que as misturas de referência.

Os ensaios realizados nas pastas foram DRX, termogravimetria, FTIR e MEV. A DRX revelou a presença de C-(A)-S-H, pectolita, quartzo e calcita. Além disso, uma nova fase apareceu a 21,7° (2 θ), que pode ser atribuída à zeólita nanocristalina. Esta fase só apareceu nas pastas com SS, e seu pico de intensidade aumentou com o aumento do teor de SBA. As análises térmicas por termogravimetria e espectroscopia no infravermelho confirmaram as fases encontradas na DRX. Particularmente, na TG, foi observada uma perda de massa entre 400 e 600°C devido à presença de brucita ou hidrotalcita e uma perda de massa desconhecida entre 900 e 1000°C. As morfologias das matrizes ativadas por álcalis foram avaliadas via MEV. Uma estrutura celular preservada de B-CBC foi observada em matrizes ativadas por álcalis. Além disso, análises químicas usando

EDS mostraram que a razão Ca/Si diminuiu ligeiramente em comparação com as misturas de referência.

Por fim, pode-se concluir também que, apesar das alterações nas propriedades mecânicas e microestruturais, as misturas alcalinas ativadas com CBC apresentam alto potencial de uso em diversas aplicações. As misturas com até 10% de CBC apresentaram resistências à compressão semelhantes ou ligeiramente inferiores em relação às misturas de referência e podem ser utilizadas com segurança em aplicações estruturais. Portanto, do ponto de vista mecânico, a dosagem de até 10% CBC, tanto calcinada como in natura, pode ser considerada como a dosagem ótima. Em 30% e 50%, houve queda no desempenho mecânico; no entanto, as misturas apresentaram menor consistência e puderam ser aplicadas em determinados tipos de argamassas, como argamassas de reparo. Com 70% CBC, as misturas apresentaram baixo desempenho mecânico e não consistência, de modo que a aplicação pode ser restrita ao concreto sem abatimento e não estrutural. Essas possibilidades requerem um estudo mais aprofundado.

8.3 CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta tese, foi avaliada a viabilidade técnica da produção de argamassas à base de escória ativada com uso da CBC. Este trabalho focou na avaliação das propriedades mineralógicas, químicas, físicas e mecânicas de misturas experimentais em pastas e argamassas. Mesmo com um extenso programa experimental, alguns pontos que precisam ser melhor investigados em futuras pesquisas.

Um aspecto observado nesta pesquisa foi que as misturas de escória com CBC, especialmente com teores de 30 e 50%, além de apresentarem um menor valor de consistência em comparação com as misturas sem CBC, também apresentaram um aspecto adesivo, semelhante à uma argamassa colante e argamassas de reparo. Este fenômeno mostrou que estas misturas possuíam interessante potencial para uso como argamassa de reparo, que pode ser mais bem estudada em uma pesquisa com foco em experimentos específicos para esta finalidade, por meio de ensaios de caracterização reológica e ensaios de aderência. Este também é a sugestão de tema a ser desenvolvido no pós-doutorado.

Outra sugestão de pesquisa com estas misturas pode ser sobre a durabilidade. Independente da finalidade como argamassa, sendo para reparo ou argamassa/concreto estrutural, ensaios de durabilidade são importantes para analisar o comportamento do material frente aos agentes agressivos. Desta maneira, pode-se desenvolver um estudo com ensaios de carbonatação, ciclos de molhagem e secagem, penetração de cloretos, resistência à sulfatos, entre outros.

Outro provável potencial para emprego da CBC em misturas álcali-ativadas é na produção de concreto seco. Em teores acima de 50% CBC, a alta porosidade da matéria orgânica é responsável por deixar as misturas secas, que podem ser aplicadas em blocos para pavimentação, e outras finalidades com concreto seco.

Por fim, nota-se que ainda existe uma extensa lacuna a ser estudada com as misturas de escória álcali-ativada com CBC, e que este material possui um amplo campo de potencial para aplicação prática. No entanto, novos estudos devem ser desenvolvidos voltados especificamente para as respectivas aplicações.

REFERÊNCIAS

- AITCIN, P. C. **Concreto de Alto Desempenho**. 1. ed. São Paulo: PINI, 2000. 667 p.
- ALANAZI, H.; HU, J.; KIM, Y. Effect of slag , silica fume , and metakaolin on properties and performance of alkali-activated fly ash cured at ambient temperature. **Construction and Building Materials**, v. 197, p. 747–756, 2019.
- ALNAHHAL, M. F.; KIM, T.; HAJIMOHAMMADI, A. Distinctive rheological and temporal viscoelastic behaviour of alkali-activated fly ash / slag pastes : A comparative study with cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 144, n. October 2020, p. 106441, 2021.
- AL-OTAIBI, S. Durability of concrete incorporating GGBS activated by water-glass. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 10, p. 2059–2067, 2008.
- AMANCIO, F. A.; DIAS, A. R. de O.; LUCAS, S. O.; LIMA, D. A.; CABRAL, A. E. B. Correlação entre o ensaio de ultrassom e as propriedades mecânicas e de durabilidade de concretos convencionais. **Revista Técnico-Científica do CREA-PR**, v. 1, n. Set. 2019, p. 59–69, 2019.
- AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 597 - 02**. Pulse Velocity Through Concrete. West Conshohocken, PA, 2016.
- AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C204 – 18**. Standard test method for fineness of hydraulic cement by air-permeability apparatus. West Conshohocken, PA. 2018.
- AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1202 – 19**: standard test method for electrical indication of concrete’s ability to resist chloride ion penetration. West Conshohocken, PA, 2019.
- AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1437 – 20**. Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020

AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C642 – 21.**

Standard test method for density, absorption, and voids in hardened concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2021.

ANDREW, R. M. Global CO₂ emissions from cement production. **Earth System Science Data**, v. 10, n. 1, p. 195–217, 26 jan. 2019.

ARAÚJO JÚNIOR, N. T. **Concreto de alta resistência produzido com escória álcali-ativada**. 2019. Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

ARAÚJO JÚNIOR, N. T.; M.E. LIMA, V.; TORRES, S. M.; E.A. BASTO, P.; MELO NETO, A. A. Experimental investigation of mix design for high-strength alkali-activated slag concrete. **Construction and Building Materials**, v. 291, p. 123387, jul. 2021.

ARBI GHANMI, K.; NEDELJKOVIĆ, M.; ZUO, Y.; YE, G. Durability of alkali-activated fly ash and slag concrete. Em: 9TH INTERNATIONAL CONCRETE CONFERENCE 2016.

ARIF, E.; CLARK, M. W.; LAKE, N. Sugar cane bagasse ash from a high-efficiency co-generation boiler as filler in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 151, p. 692–703, out. 2017.

ASAAD, M. A.; HUSEIEN, G. F.; MEMON, R. P.; GHOSHAL, S. K.; MOHAMMADHOSSEINI, H.; ALYOUSEF, R. Enduring performance of alkali-activated mortars with metakaolin as granulated blast furnace slag replacement. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, p. e00845, 1 jun. 2022.

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

_____. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecido – determinação da absorção à água, índice de vazios e densidade. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 16372**: Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13276**: Argamassas para assentamento e revestimento de paredes e tetos – determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 16697**: Cimento Portland – requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

_____. **NBR 7215**: Cimento Portland – determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 2019.

_____. **NBR 8802**: Concreto endurecido – determinação da velocidade de propagação da onda ultrassônica. Rio de Janeiro, 2019.

_____. **NBR 15630**: Argamassa para assentamento de paredes e tetos – determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação da onda ultrassônica. Rio de Janeiro, 2022.

AWOYERA, P.; ADESINA, A. A critical review on application of alkali activated slag as a sustainable composite binder. **Case Studies in Construction Materials**, v. 11, p. e00268, 1 dez. 2019.

BAHURUDEEN, A.; KANRAJ, D.; GOKUL DEV, V.; SANTHANAM, M. Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 59, p. 77–88, 2015.

BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM, M. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 32–45, 2015.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y. B. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1367–1374, 2000.

BEGA, R. M. **Aplicação de cinza do bagaço de cana-de-açúcar em latossolo cultivado com cana-de-açúcar**. 2014. 2014.

BERENGUER, R. A.; CAPRARO, A. P. B.; DE MEDEIROS, M. H. F.; CARNEIRO, A. M. P.; DE OLIVEIRA, R. A. Sugar cane bagasse ash as a partial substitute of Portland cement: Effect on mechanical properties and emission of carbon dioxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103655, 2020.

BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; WALKLEY, B.; SAN NICOLAS, R.; GEHMAN, J. D.; BRICE, D. G.; KILCULLEN, A. R.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J. S. J. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 127–144, 2013.

BÍLEK JR., V.; KALINA, L.; NOVOTNÝ, R. Polyethylene glycol molecular weight as an important parameter affecting drying shrinkage and hydration of alkali-activated slag mortars and pastes. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 564–571, 2018.

BOLBOREA, B.; BAERA, C.; DAN, S.; GRUIN, A.; BURDUHOS-NERGIS, D. D.; VASILE, V. Concrete compressive strength by means of ultrasonic pulse velocity and moduli of elasticity. **Materials**, v. 14, n. 22, 1 nov. 2021.

BOLONINI, T. M.; GODOY, A. M. Caracterização tecnológica dos quartzo sienitos com hiperstênio butterfly beige e butterfly green. **Geociências**, v. 36, n. 3, p. 463–479, 2017.

BONDAR, D.; LYNSDALE, C. J.; MILESTONE, N. B.; HASSANI, N.; RAMEZANIANPOUR, A. A. Engineering properties of alkali activated natural pozzolan concrete. **ACI Materials Journal**, v. 108, n. 1, p. 1093–1102, 2010.

BRESSAN, H. F. G. **Estudo do comportamento de ondas ultrassônicas no monitoramento do concreto em idades iniciais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2019.

CÂMARA, E.; PINTO, R. C. A.; ROCHA, J. C. Setting process on mortars containing sugarcane bagasse ash. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 9, n. 4, p. 617–629, 2016.

CARNEIRO, A. de C. O.; DOS SANTOS, R. C.; CASTRO, R. V. O.; CASTRO, A. F. N. M.; PIMENTA, A. S.; PINTO, E. M.; ALVES, I. C. N. Estudo da decomposição

térmica da madeira de oito espécies da região do Seridó, Rio Grande Do Norte.

Revista Arvore, v. 37, n. 6, p. 1153–1163, 2013.

CARNEIRO, G. O.; ALMEIDA, H. S.; RIBEIRO, D. v.; CILLA, M. S.; DIAS, C. M. R.

One-part alkali-activated binder produced from inertized asbestos cement waste.

Journal of Cleaner Production, p. 132966, jul. 2022.

CARTWRIGHT, C.; RAJABIPOUR, F.; RADLIŃSKA, A. Shrinkage characteristics of

alkali-activated slag cements. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 7, p. 1–9, 2015.

CASTALDELLI, V.; AKASAKI, J.; MELGES, J.; TASHIMA, M.; SORIANO, L.;

BORRACHERO, M.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. Use of Slag/Sugar Cane Bagasse Ash

(SCBA) Blends in the Production of Alkali-Activated Materials. **Materials**, v. 6, n. 8, p. 3108–3127, 25 jul. 2013.

CASTALDELLI, V. N.; MORAES, J. C. B.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.;

MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. v.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; TASHIMA, M. M. Study of the binary system fly ash/sugarcane bagasse ash (FA/SCBA) in $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ alkali-activated binders. **Fuel**, v. 174, p. 307–316, 2016.

CESAR, A. C. G. **Desenvolvimento de blocos confeccionados com escória**

proveniente da reciclagem do aço. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2008.

CHANG, C. F.; CHEN, J. W. The experimental investigation of concrete carbonation depth. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 9, p. 1760–1767, 2006.

CHUSILP, N.; JATURAPITAKKUL, C.; KIATTIKOMOL, K. Effects of LOI of ground bagasse ash on the compressive strength and sulfate resistance of mortars.

Construction and Building Materials, v. 23, n. 12, p. 3523–3531, dez. 2009.

CINCOTTO, M. A. Perspectivas de Novos Tipos de Ligantes com Menor Intensidade de Carbono. **Concreto & Construções**, p. 46–54, 2019.

CLARK, M. W.; DESPLAND, L. M.; LAKE, N. J.; YEE, L. H.; ANSTOETZ, M.; ARIF,

E.; PARR, J. F.; DOUMIT, P. High-efficiency cogeneration boiler bagasse-ash

geochemistry and mineralogical change effects on the potential reuse in synthetic

zeolites, geopolymers, cements, mortars, and concretes. **Heliyon**, v. 3, n. 4, p. e00294, 2017.

COLLINS, F.; SANJAYAN, J. G. Microcracking and strength development of alkali activated slag concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 4–5, p. 345–352, 1 ago. 2001.

CORDEIRO, G. C.; BARROSO, T. R.; TOLEDO FILHO, R. D. Enhancement the Properties of Sugar Cane Bagasse Ash with High Carbon Content by a Controlled Re-calcination Process. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 22, n. 4, p. 1250–1257, 2017.

CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; ALMEIDA, R. S. De. Influence of ultrafine wet grinding on pozzolanic activity of submicrometre sugar cane bagasse ash. **Advances in Applied Ceramics**, v. 110, n. 8, p. 453–457, 2011.

CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. M. R. Ultrafine sugar cane bagasse ash : high potential pozzolanic material for tropical countries. **IBRACON Structures and Materials**, v. 3, n. 1, p. 50–67, 2010.

CORDEIRO, G. C.; KURTIS, K. E. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. **Cement and Concrete Research**, v. 97, p. 41–49, 2017.

CORDEIRO, G. C.; TAVARES, L. M.; TOLEDO FILHO, R. D. Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 269–275, 2016.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. de M. R. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 2, p. 110–115, 2009.

CUNNINGHAM, P. R.; MILLER, S. A. Quantitative Assessment of Alkali-Activated Materials: Environmental Impact and Property Assessments. **Journal of Infrastructure Systems**, v. 26, n. 3, p. 04020021, 2020.

DARSANASIRI, A. G. N. D.; MATAKHAH, F.; RAMLI, S.; AL-JALODE, K.; BALACHANDRA, A.; SOROUSHIAN, P. Ternary alkali aluminosilicate cement based

on rice husk ash , slag and coal fly ash. **Journal of Building Engineering**, v. 19, n. April, p. 36–41, 2018.

BASTO, P. E. A.; LIMA, V. E.; DE MELO NETO, A. A. Effect of curing temperature in the relative decrease peak intensity of calcium hydroxide pastes for assessing pozzolanicity of supplementary cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 325, p. 126767, 28 mar. 2022.

DING, Y.; DAI, J. G.; SHI, C. J. Mechanical properties of alkali-activated concrete: A state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, v. 127, p. 68–79, 2016.

DONG, M.; ELCHALAKANI, M.; KARRECH, A. Development of high strength one-part geopolymer mortar using sodium metasilicate. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117611, 2020.

DOS SANTOS, M. L.; DE LIMA, O. J.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Study of the storage conditions of the sugarcane bagasse through thermal analysis. **Quimica Nova**, v. 34, n. 3, p. 507–511, 2011.

DURAN ATIŞ, C.; BILIM, C.; ÇELİK, Ö.; KARAHAN, O. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 548–555, 2009.

DUXSON, P. **The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers**. Tese (Doutorado em Engenharia) – University of Belbourn. Melbourne, Austrália, 2006, 355 p.

EL-ESWED, B. I. Chemical evaluation of immobilization of wastes containing Pb, Cd, Cu and Zn in alkali-activated materials: A critical review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104194, 1 out. 2020.

EL-HASSAN, H.; SHAO, Y.; GHOULEH, Z. Reaction products in carbonation-cured lightweight concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 25, n. 6, p. 799–809, 2013.

ESTOLANO, V.; FUCALÉ, S.; VIEIRA FILHO, J. O.; GABRIEL, D.; ALENCAR, Y. Assessment of static and dynamic modulus of elasticity in concrete made with recycled aggregate from concrete precast rejects. **Revista Materia**, v. 23, n. 1, 2018.

EUROPEAN STANDARDS. **EN 197-1**: Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. 2011.

EUROPEAN STANDARDS. **EN 12504-4**. Testing concrete in structures - Part 4: Determination of ultrasonic pulse velocity. 2021.

FAIRBAIRN, E. M. R.; AMERICANO, B. B.; CORDEIRO, G. C.; PAULA, T. P.; TOLEDO, R. D.; SILVOSO, M. M. Cement replacement by sugar cane bagasse ash : CO 2 emissions reduction and potential for carbon credits. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 9, p. 1864–1871, 2010.

FANG, G.; HO, W. K.; TU, W.; ZHANG, M. Workability and mechanical properties of alkali-activated fly ash-slag concrete cured at ambient temperature. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 476–487, 2018.

FARIA, K. C. P.; GURGEL, R. F.; HOLANDA, J. N. F. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. **Journal of Environmental Management**, v. 101, p. 7–12, 2012.

FARMER, V. C. **The infrared Spectra of Minerals**. Mineralogical Society Monograph, 1^a ed.; Vol. 4, 1974.

FARMER, V.C.; RUSSELL, J.D. The infra-red spectra of layer silicates. **Spectrochimia Acta**, v. 20, n. 7, p. 1149 – 1173, 1964.

FAWER, M.; CONCANNON, M.; RIEBER, W. Life Cycle Inventories for the Production of Sodium Silicates. **LCA Case Studies**, v. 4, n. 4, p. 207–212, 1999.

FEITOSA, C. J. D.; LIMA, V. M. E. de; SILVA, J. K. F. da; MATIAS, A. V.; ESTOLANO, A. M. L.; MELO NETO, A. A. de. Characterization and application of sugarcane bagasse ash in no-sump concrete. **Principia**, 2022.

FERNANDES FILHO, P. **Utilização da cinza residual do bagaço da cana-de-açúcar na produção de materiais cimentícios alcalinamente ativados**. Tese

(Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2012, 217 p.

FERNANDES, S. E.; TASHIMA, M. M.; DE MORAES, J. C. B.; ISTUQUE, D. B.; FIORITI, C. F.; MELGES, J. L. P.; AKASAKI, J. L. Cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBC) como adição mineral em concretos para verificação de sua durabilidade. **Revista Materia**, v. 20, n. 4, p. 909–923, 2015.

FONT, A.; SORIANO, L.; DE MORAES PINHEIRO, S. M.; TASHIMA, M. M.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; PAYÁ, J. Design and properties of 100% waste-based ternary alkali-activated mortars: Blast furnace slag, olive-stone biomass ash and rice husk ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 243, 2020.

FOURNIER, R. O.; ROWE, J. J. The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures. **American Mineralogist**, v. 62, p. 1052 – 1056, 1977.

FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 4, p. 490–496, 2011.

GARCIA, M. D. **Synthesis by supercritical fluids methods of advanced additions for cementitious materials**. 2018. Université de Bordeaux, 2018.

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.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; MACPHEE, D. E. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 9, p. 923–931, 1 set. 2011.

GARDNER, D. W.; LI, J.; MORSHEDIFARD, A.; MASOUMI, S.; ABDOLHOSSEINI QOMI, M. J.; MONTEIRO, P. J. M.; MABOUDIAN, R.; CARRARO, C. Silicate Bond Characteristics in Calcium-Silicate-Hydrates Determined by High Pressure Raman Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 33, p. 18335–18345, 2020.

GENG, G.; MYERS, R. J.; LI, J.; MABOUDIAN, R.; CARRARO, C.; SHAPIRO, D. A.; MONTEIRO, P. J. M. Aluminum-induced dreierketten chain cross-links increase the mechanical properties of nanocrystalline calcium aluminosilicate hydrate. **Scientific Reports**, v. 7, n. January, p. 1–10, 2017.

GIERGICZNY, Z. Fly ash and slag. **Cement and Concrete Research**, v. 124, n. February, p. 105826, 2019.

GODINHO, J. P.; DE SOUZA JÚNIOR, T. F.; MEDEIROS, M. H. F.; SILVA, M. S. A. Factors influencing ultrasonic pulse velocity in concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 13, n. 2, p. 222–247, abr. 2020.

GONG, K.; WHITE, C. E. Impact of chemical variability of ground granulated blast-furnace slag on the phase formation in alkali-activated slag pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 310–319, 2016.

HAGEMANN, S. E.; GASTALDINI, A. L. G.; COCCO, M.; JAHN, S. L.; TERRA, L. M. Synergic effects of the substitution of Portland cement for water treatment plant sludge ash and ground limestone: Technical and economic evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 214, p. 916–926, 2019.

HAHA, M. ben; LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; WINNEFELD, F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - Part I: Effect of MgO. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 1, p. 955–963, 2012a.

HAHA, M. ben; LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; WINNEFELD, F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - Part II: Effect of Al₂O₃. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 74–83, 2012b.

HAMOUDA, A. A.; AMIRI, H. A. A. Factors affecting alkaline sodium silicate gelation for in-depth reservoir profile modification. **Energies**, v. 7, n. 2, p. 568–590, 2014.

HEATH, A.; PAINE, K.; MCMANUS, M. Minimising the global warming potential of clay based geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 78, p. 75–83, 1 set. 2014. Acesso em: 2 out. 2022.

HERRMANN, A.; KOENIG, A.; DEHN, F. Structural concrete based on alkali-activated binders: Terminology, reaction mechanisms, mix designs and performance. **Structural Concrete**, v. 19, n. 3, p. 918–929, 2018.

HOJATI, M.; RADLIN, A. Shrinkage and strength development of alkali-activated fly ash-slag binary cements. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 808–816, 2017.

HORGNIES, M.; CHEN, J. J.; BOUILLON, C. Overview about the use of fourier transform infrared spectroscopy to study cementitious materials. Em: WIT Transactions on Engineering Sciences, 2013, WITPress, 2013. v. 77, p. 251–262.

HOSSAIN, M. M.; KARIM, M. R.; ELAHI, M. M. A.; ISLAM, M. N.; ZAIN, M. F. M. Long-term durability properties of alkali-activated binders containing slag, fly ash, palm oil fuel ash and rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 251, p. 119094, 2020.

HOSSAIN, M. M.; KARIM, M. R.; HOSSAIN, M. K.; ISLAM, M. N.; ZAIN, M. F. M. Durability of mortar and concrete containing alkali-activated binder with pozzolans: A review. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 95–109, 2015.

HOYOS-MONTILLA, A. A.; PUERTAS, F.; MOLINA MOSQUERA, J.; TOBÓN, J. I. Infrared spectra experimental analyses on alkali-activated fly ash-based binders. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 269, p. 120698, 3 dez. 2022.

HU, N.; HÜSKEN, G.; GLUTH, G. J. G.; KÜHNE, H. C. The influence of activator composition on the strength, shrinkage and chloride migration resistance of alkali-activated slag mortars. **Key Engineering Materials**, v. 761 KEM, p. 61–64, 2018.

HUMAD, A. M.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; CWIRZEN, A. Effects of Fineness and Chemical Composition of Blast Furnace Slag on Properties of Alkali-Activated Binder. **Materials**, v. 12, n. 3447, p. 1–16, 2019.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de sustentabilidade**. 2019.

IRRIGARAY, M. A. P.; DE, R. C.; PINTO, A.; PADARATZ, I. J. A new approach to estimate compressive strength of concrete by the UPV method. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 9, n. 3, p. 395–402, jun. 2016.

JAHANZAIB KHALIL, M.; ASLAM, M.; AHMAD, S. Utilization of sugarcane bagasse ash as cement replacement for the production of sustainable concrete – A review. **Construction and Building Materials**, Elsevier, 8 fev. 2021.

JANG, J. G.; LEE, N. K.; LEE, H. K. Fresh and hardened properties of alkali-activated fly ash/slag pastes with superplasticizers. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 169–176, 2014.

JIAO, Z.; WANG, Y.; ZHENG, W.; HUANG, W. Effect of Dosage of Alkaline Activator on the Properties of Alkali-Activated Slag Pastes. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2018, p. 10–12, 2018.

JITTIN, V.; MINNU, S. N.; BAHURUDEEN, A. Potential of sugarcane bagasse ash as supplementary cementitious material and comparison with currently used rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 273, p. 121679, 1 mar. 2021.

JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 1995.

KAMPMANN, R. **The Influence of the Compression Interface on the Failure Behavior and Size Effect of Concrete**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – The Florida State University. Tallahassee, 2012.

KUNTHER, W.; FERREIRO, S.; SKIBSTED, J. Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium–silicate–hydrate binders. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 33, p. 17401–17412, 22 ago. 2017.

KURDOWSKI, W. **Cement and concrete chemistry**. 1ª ed., Springer. Krakovia, 2014.

LANGARO, E. A.; DA LUZ, C. A.; BUTH, I. S.; DE MORAES, M. C.; FILHO, J. I. P.; MATOSKI, A. A influência da composição química e da finura no desempenho de cimentos álcali ativados obtidos com escórias de alto forno. **Revista Materia**, v. 22, n. 1, 2017.

LANZÓN, M.; CNUUDE, V.; DE KOCK, T.; DEWANCKELE, J. Microstructural examination and potential application of rendering mortars made of tire rubber and expanded polystyrene wastes. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 817–825, 30 set. 2015.

LI, Z.; NEDELJKOVIĆ, M.; CHEN, B.; YE, G. Mitigating the autogenous shrinkage of alkali-activated slag by metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 122, n. December 2018, p. 30–41, 2019.

LIANG, G.; ZHU, H.; ZHANG, Z.; WU, Q. Effect of rice husk ash addition on the compressive strength and thermal stability of metakaolin based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 222, p. 872–881, 2019.

LIMA, V. M. E. de; BARROS, L. C.; MELO NETO, A. A. de. Characterization of sugarcane bagasse ash (SBA) and its evaluation for use in alkali-activated slag mixtures. **Cerâmica**, v. 67, n. 381, p. 123–130, mar. 2021.

LIMA, V. M. E. de; FUCALÉ, S.; ESTOLANO, A. M. L.; BERENGUER, R. A.; LIMA, N. B. de; CABRAL, L. C.; NASCIMENTO, H. C. B. do; LIMA, N. B. de. Concrete precast rejects – treatment, characterization, and application in new concrete as recycled aggregate. **Conjecturas**, v. 21, n. 4, p. 142–181, 10 out. 2021.

LIMA, V. M. E.; BASTO, P. A.; HENRIQUE, M. A.; ALMEIDA, Y. M. B.; MELO, A. A. de. Optimizing the concentration of Na₂O in alkaline activators to improve mechanical properties and reduce costs and CO₂ emissions in alkali-activated mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 344, n. April, p. 128185, 2022.

LIN, X.; LIAO, B.; ZHANG, J.; LI, S.; HUANG, J.; PANG, H. Synthesis and characterization of high-performance cross-linked polycarboxylate superplasticizers. **Construction and Building Materials**, v. 210, p. 162–171, 2019.

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.

LUUKKONEN, T.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; YLINIEMI, J.; KINNUNEN, P.; ILLIKAINEN, M. One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 103, n. July, p. 21–34, 2018a.

LUUKKONEN, T.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; YLINIEMI, J.; KINNUNEN, P.; ILLIKAINEN, M. Comparison of alkali and silica sources in one-part alkali-activated blast furnace slag mortar. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 171–179, 2018b.

LUUKKONEN, T.; SREENIVASAN, H.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; YLINIEMI, J.; KANTOLA, A. Influence of sodium silicate powder silica modulus for mechanical and chemical properties of dry-mix alkali-activated slag mortar. **Construction and Building Materials**, v. 233, p. 117354, 2020.

MA, C.; LONG, G.; SHI, Y.; XIE, Y. Preparation of cleaner one-part geopolymer by investigating different types of commercial sodium metasilicate in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 636–647, 2018.

MAHMOOD, A. H.; BABAEI, M.; FOSTER, S. J.; CASTEL, A. Continuous Monitoring of the Early-Age Properties of Activated GGBFS with Alkaline Solutions of Different Concentrations. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 33, n. 12, p. 1–10, 2021.

MAHMOOD, A. H.; BABAEI, M.; FOSTER, S. J.; CASTEL, A. Capturing the early-age physicochemical transformations of alkali-activated fly ash and slag using ultrasonic pulse velocity technique. **Cement and Concrete Composites**, v. 130, n. October 2021, p. 104529, 2022.

MALDONADO-GARCÍA, M. A.; HERNÁNDEZ-TOLEDO, U. I.; MONTES-GARCÍA, P.; VALDEZ-TAMEZ, P. L. The influence of untreated sugarcane bagasse ash on the microstructural and mechanical properties of mortars. **Materiales de Construcción**, v. 68, n. 329, p. e148–e148, 30 mar. 2018.

MANSANEIRA, E. C. E. C.; SCHWANTES-CEZARIO, N.; BARRETO SANDOVAL, G. F.; TORALLES, B. M.; BARRETO-SANDOVAL, G. F. F.; MARTINS-TORALLES, B. Sugar cane bagasse ash as a pozzolanic material. **DYNA (Colombia)**, v. 84, n. 201, p. 163, 2017.

MARJANOVI, N.; KOMLJENOVI, M.; BA, Z.; NIKOLI, V.; PETROVI, R. Physical – mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash – blast furnace slag blends. **Ceramics International**, v. 41, p. 1421–1435, 2015.

MARTIRENA, F.; MONZÓ, J. Vegetable ashes as Supplementary Cementitious Materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, n. September 2017, p. 57–64, 2018.

MARVILA, M. T.; DE AZEVEDO, A. R. G.; DE OLIVEIRA, L. B.; DE CASTRO XAVIER, G.; VIEIRA, C. M. F. Mechanical, physical and durability properties of activated alkali cement based on blast furnace slag as a function of %Na₂O. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. e00723, 1 dez. 2021.

MASTALI, M.; KINNUNEN, P.; DALVAND, A.; MOHAMMADI FIROUZ, R.; ILLIKAINEN, M. Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 533–550, 2018.

MATALKAH, F.; SALEM, T.; SHAAFAEY, M.; SOROUSHIAN, P. Drying shrinkage of alkali activated binders cured at room temperature. **Construction and Building Materials**, v. 201, p. 563–570, 2019.

MCLELLAN, B. C.; WILLIAMS, R. P.; LAY, J.; VAN RIESSEN, A.; CORDER, G. D. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 9–10, p. 1080–1090, 2011a.

MCLELLAN, B. C.; WILLIAMS, R. P.; LAY, J.; VAN RIESSEN, A.; CORDER, G. D. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 9–10, p. 1080–1090, 1 jun. 2011b.

MEHTA, A.; SIDDIQUE, R. Sustainable geopolymer concrete using ground granulated blast furnace slag and rice husk ash : Strength and permeability properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 205, p. 49–57, 2018.

MELO NETO, A. A. **Estudo da retração em argamassa com cimento de escória ativada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2002. 179 p

MELO NETO, A. A.; CINCOTTO, M. A.; REPETTE, W. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 4, p. 565–574, 2008.

- MOBILI, A.; BELLI, A.; GIOSUÈ, C.; BELLEZZE, T.; TITTARELLI, F. Metakaolin and fly ash alkali-activated mortars compared with cementitious mortars at the same strength class. **Cement and Concrete Research**, v. 88, p. 198–210, 2016.
- MOHAMMED, T. U.; MAHMOOD, A. H. Effects of maximum aggregate size on UPV of brick aggregate concrete. **Ultrasonics**, v. 69, p. 129–136, 1 jul. 2016.
- MORAES, J. C. B.; TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J. Effect of sugar cane straw ash (SCSA) as solid precursor and the alkaline activator composition on alkali-activated binders based on blast furnace slag (BFS). **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 214–224, 2017.
- MORALES, E. V.; VILLAR-COCIÑA, E.; FRÍAS, M.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO, H. Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 1, p. 22–28, 2009.
- MYERS, R. J.; LOTHENBACH, B.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements. **Applied Geochemistry**, v. 61, p. 233–247, 1 out. 2015. . Acesso em: 20 fev. 2022.
- NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J.; SHAIKH, F. U. A. Synthesis of heat and ambient cured one-part geopolymer mixes with different grades of sodium silicate. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5696–5704, 1 maio 2015.
- NEVILLE, A. M. **Properties of Concrete**. Trans-Atlantic Publications, Inc, 2011. 846 p.
- OGIRIGBO, O. R.; BLACK, L. Influence of slag composition and temperature on the hydration and microstructure of slag blended cements. **Construction and Building Materials**, v. 126, p. 496–507, 2016.
- OH, D. Y.; NOGUCHI, T.; KITAGAKI, R.; PARK, W. J. CO₂ emission reduction by reuse of building material waste in the Japanese cement industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Elsevier Ltd, 2014.

OH, J. E.; CLARK, S. M.; MONTEIRO, P. J. M. Does the Al substitution in C-S-H(I) change its mechanical property? **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 1, p. 102–106, 2011.

OH, J. E.; MOON, J.; OH, S. G.; CLARK, S. M.; MONTEIRO, P. J. M. Microstructural and compositional change of NaOH-activated high calcium fly ash by incorporating Na-aluminate and co-existence of geopolymeric gel and C-S-H(I). **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 5, p. 673–685, 2012.

OUDA, A. S. A preliminary investigation on gamma-rayattenuation of alkali-activated concrete waste based-geopolymer modified with pozzocrete-fly ash. **Progress in Nuclear Energy**, v. 134, p. 103681, 1 abr. 2021.

OUYANG, X.; MA, Y.; LIU, Z.; LIANG, J.; YE, G. Effect of the Sodium Silicate Modulus and Slag Content on Fresh and Hardened Properties of Alkali-Activated Fly Ash/Slag. **Minerals 2020, Vol. 10, Page 15**, v. 10, n. 1, p. 15, 23 dez. 2019.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Cimento Portland normal versus ligantes geopoliméricos: durabilidade e desempenho ambiental. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, n. Figura 1, p. 1–9, 2010.

PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J. A.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIRT, P. **Handbook of Alkaliactivated Cements, Mortars and Concretes**. v. 531689–1699 p.

PALACIOS, M.; BANFILL, P. F. G.; PUERTAS, F. Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: Effect if organic admixture. **ACI Materials Journal**, v. 105, n. 2, p. 140–148, 2008.

PALACIOS, M.; HOUST, Y. F.; BOWEN, P.; PUERTAS, F. Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 8, p. 670–677, 2009.

PALACIOS, M.; PUERTAS, F. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 7, p. 1358–1367, 2005.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; TASHIMA, M. M.; SORIANO, L.
Bagasse ash. 559–598 p.

PEREIRA, A.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; TASHIMA, M. M.; SORIANO, L.; BORRACHERO, M. v.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blast furnace slag. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 13012–13024, 2015.

PING, Y.; KIRKPATRICK, R. J.; BRENT, P.; MCMILLAN, P. F.; CONG, X. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 742–748, 1 mar. 1999.

PIRES, J. P. S. G.; SANTOS, T. A.; CILLA, M. S.; RIBEIRO, D. v. Application of Rietveld refining method for the production of geopolymeric binders. **Construction and Building Materials**, v. 311, p. 125297, 13 dez. 2021.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v.114, p 40-48, 2018.

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3075–3085, 1 jun. 2005.

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 110–125, 2015.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali avtivated materials: State of Art ReportRilem Tc 224**. 2014.

PUERTAS, F.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 86, n. 8, p. 1389–1394, 2003.

PUERTAS, F.; GONZÁLEZ-FONTEBOA, B.; GONZÁLEZ-TABOADA, I.; ALONSO, M. M.; TORRES-CARRASCO, M.; ROJO, G.; MARTÍNEZ-ABELLA, F. Alkali-activated slag concrete: Fresh and hardened behaviour. **Cement and Concrete Composites**, v. 85, p. 22–31, 2018.

PUERTAS, F.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; ALONSO, S.; VÁZQUEZ, T. Alkali-activated fly ash/slag cements. Strength behaviour and hydration products. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1625–1632, 2000.

PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; MANZANO, H.; DOLADO, J. S.; RICO, A.; RODRÍGUEZ, J. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 12, p. 2043–2056, 15 out. 2011.

PURDON, A. O. The action of alkalis on blast furnace slag. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 59, p. 191–202, 1940.

RAFEET, A.; VINAI, R.; SOUTSOS, M.; SHA, W. Guidelines for mix proportioning of fly ash/GGBS based alkali activated concretes. **Construction and Building Materials**, v. 147, p. 130–142, 2017.

RAMOS, F. J. H. T. V.; MARQUES, M. de F. V.; RODRIGUES, J. G. P.; AGUIAR, V. de O.; DA LUZ, F. S.; DE AZEVEDO, A. R. G.; MONTEIRO, S. N. Development of novel geopolymeric foam composites coated with polylactic acid to remove heavy metals from contaminated water. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, p. e00795, 1 jun. 2022.

REVILLA-CUESTA, V.; SHI, J.; SKAF, M.; ORTEGA-LÓPEZ, V.; MANSO, J. M. Non-destructive density-corrected estimation of the elastic modulus of slag-cement self-compacting concrete containing recycled aggregate. **Developments in the Built Environment**, p. 100097, out. 2022.

RÍOS-PARADA, V.; JIMÉNEZ-QUERO, V. G.; VALDEZ-TAMEZ, P. L.; MONTES-GARCÍA, P. Characterization and use of an untreated Mexican sugarcane bagasse ash as supplementary material for the preparation of ternary concretes. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 83–95, 2017.

RIVERA, O. G.; LONG, W. R.; WEISS, C. A.; MOSER, R. D.; WILLIAMS, B. A.; TORRES-CANCEL, K.; GORE, E. R.; ALLISON, P. G. Effect of elevated temperature on alkali-activated geopolymeric binders compared to portland cement-based binders. **Cement and Concrete Research**, v. 90, p. 43–51, 2016.

ROBAYO, R. A.; GUTIÉRREZ, R. de M.; GORDILLO, M. Natural pozzolan-and granulated blast furnace slag-based binary geopolymers. **Materiales de Construcción**, v. 66, n. 321, p. 1–9, 2016.

ROUSSEL, N.; STEFANI, C.; LEROY, R. From mini-cone test to Abrams cone test: Measurement of cement-based materials yield stress using slump tests. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 5, p. 817–822, 2005.

SAJAN, P.; JIANG, T.; LAU, C. K.; TAN, G.; NG, K. Combined effect of curing temperature, curing period and alkaline concentration on the mechanical properties of fly ash-based geopolymer. **Cleaner Materials**, v. 1, p. 100002, dez. 2021.

SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p. 1114–1122, 2010.

SANTOS, T. A.; ARGOLO, R. A.; ANDRADE, H. M. C.; RIBEIRO, D. v. Influência da temperatura de calcinação na pozolanicidade da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA). Em: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, XXII, 2016, p. 1740–1751.

SANTOS, T. A.; ANDRADE NETO, J. da S.; RIBEIRO, D. V. Técnicas de caracterização de matrizes cimentícias. Em: RIBEIRO, D. V. **Princípios de ciência dos materiais cimentícios**. 1. ed. Curitiba: Appris Editora, 2021. p. 569.

SCRIVENER, K.; BAZZONIE, A.; MOTA, B.; ROSSEN, J. E. **Electron Microscopy**. 351–416 p.

SHI, Z.; SHI, C.; WAN, S.; LI, N.; ZHANG, Z. Effect of alkali dosage and silicate modulus on carbonation of alkali-activated slag mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 113, p. 55–64, 1 nov. 2018.

SILVA, E. J. **Utilização do método de condutividade elétrica para análise da pozolanicidade da cinza do bagaço da cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco. Caruaru, 2016.

SILVA, E. J. da; BASTO, P. E. de A.; ARAÚJO, F. W. C.; MIRANDA, L. F. R.; MELO NETO, A. A. de. Evaluation by XRD analysis of the influence of grinding process in

the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 4, 2019.

SILVA, M. T. A.; ROCHA, J. H. A.; MONTEIRO, E. C. B.; PÓVOAS, Y. V.; RABBANI, E. R. K. Avaliação do ensaio de ultrassom para a estimação da profundidade de fissuras em concreto. **Revista ALCONPAT**, v. 9, p. 79–92, 2018.

SNELLINGS, R. X-ray powder diffraction applied to cement. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**, p. 107–176, 2015.

SOUSA, L. N.; FIGUEIREDO, P. F.; FRANÇA, S.; DE MOURA SOLAR SILVA, M. V.; BORGES, P. H. R.; DA SILVA BEZERRA, A. C. Effect of Non-Calced Sugarcane Bagasse Ash as an Alternative Precursor on the Properties of Alkali-Activated Pastes. **Molecules**, v. 27, n. 4, p. 1–18, 2022.

SOUZA, T. B. **Produção de concreto celular utilizando escória álcali-ativada**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2020.

SUI, S.; WILSON, W.; GEORGET, F.; MARAGHECHI, H.; KAZEMI-KAMYAB, H.; SUN, W.; SCRIVENER, K. Quantification methods for chloride binding in Portland cement and limestone systems. **Cement and Concrete Research**, v. 125, n. August, p. 105864, 2019.

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, p. 1–22, 2018.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1998. v. 1335 p.

THAKUR, A. K.; PAPPU, A.; THAKUR, V. K. Synthesis and characterization of new class of geopolymer hybrid composite materials from industrial wastes. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 11–20, 2019.

THANNIMALAY, L.; YUSOFF, S.; ZAWAWI, N. Z. Life Cycle Assessment of Sodium Hydroxide. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 7, n. 2, p. 421–431, 2013.

THOMAS, B. S.; YANG, J.; BAHURUDEEN, A.; ABDALLA, J. A.; HAWILEH, R. A.; HAMADA, H. M.; NAZAR, S.; JITTIN, V.; ASHISH, D. K. Sugarcane bagasse ash as supplementary cementitious material in concrete – a review. **Materials Today Sustainability**, Elsevier Ltd, 1 nov. 2021.

THOMAS, R. J.; PEETHAMPARAN, S. Alkali-activated concrete: Engineering properties and stress-strain behavior. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 49–56, 2015.

TIAN, X.; RAO, F.; LI, C.; GE, W.; LARA, N. O.; SONG, S.; XIA, L. Solidification of municipal solid waste incineration fly ash and immobilization of heavy metals using waste glass in alkaline activation system. **Chemosphere**, v. 283, p. 131240, 1 nov. 2021.

TONG, K. T.; VINAI, R.; SOUTSOS, M. N. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 272–286, 2018.

TORRES DE SANDE, V.; SADIQUE, M.; BRAS, A.; PINEDA, P. Activated sugarcane bagasse ash as efficient admixture in cement-based mortars: Mechanical and durability improvements. **Journal of Building Engineering**, v. 59, p. 105082, 1 nov. 2022.

TORRES, S. M. **Aplicação da difração de raios-X na análise do potencial pozolânico da cinza do bagaço da cana-de-açúcar para adição ao cimento Portland**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2019.

TORRES, S. M.; LIMA, V. E. de; BASTO, P. D. A.; JÚNIOR, N. T. D. A.; NETO, A. A. D. M. Assessing the pozzolanic activity of sugarcane bagasse ash using X-ray diffraction. **Construction and Building Materials**, v. 264, p. 120684, 2020.

TRAN, T. T.; KWON, H. M. Influence of Activator Na₂O Concentration on Residual Strengths of Alkali-Activated Slag Mortar upon Exposure to Elevated Temperatures. **Materials** 2018, Vol. 11, Page 1296, v. 11, n. 8, p. 1296, 27 jul. 2018. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/11/8/1296/htm>>. Acesso em: 16 dez. 2021.

TRIPATHY, A.; ACHARYA, P. K. Characterization of bagasse ash and its sustainable use in concrete as a supplementary binder – A review. **Construction and Building Materials**, Elsevier, 7 mar. 2022.

TRTNIK, G.; KAVČIČ, F.; TURK, G. Prediction of concrete strength using ultrasonic pulse velocity and artificial neural networks. **Ultrasonics**, v. 49, n. 1, p. 53–60, 2009.

VALENTE, M.; SAMBUCCI, M.; CHOUGAN, M.; GHAFAR, S. H. Reducing the emission of climate-altering substances in cementitious materials: A comparison between alkali-activated materials and Portland cement-based composites incorporating recycled tire rubber. **Journal of Cleaner Production**, v. 333, p. 130013, 20 jan. 2022.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; BRICE, D. G. Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 145–155, mar. 2010.

WALKLEY, B.; KASHANI, A.; SANI, M. A.; NGO, T. D.; MENDIS, P. Examination of alkali-activated material nanostructure during thermal treatment. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 13, p. 9486–9503, 2018.

WALKLEY, B.; SAN NICOLAS, R.; SANI, M. A.; BERNAL, S. A.; VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L. Structural evolution of synthetic alkali-activated CaO-MgO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ materials is influenced by Mg content. **Cement and Concrete Research**, v. 99, n. May, p. 155–171, 2017.

WALKLEY, B.; SAN NICOLAS, R.; SANI, M. A.; REES, G. J.; HANNA, J. V.; VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L. Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 120–135, 2016.

WANG, S.-D.; PU, X.-C.; SCRIVENER, K. L.; PRATT, P. L. Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems. **Advances in Cement Research**, v. 7, n. 27, p. 93–102, 1995.

WANG, Y. C.; ZHANG, Y. J.; XU, D. L.; LIU, L. C. Influence of different curing temperatures on mechanical properties of alkali activated silica fume and fly ash

based geopolymer. **Materials Research Innovations**, v. 17, n. SUPPL. 1, p. 20–25, 2013.

WINNEFELD, F.; HAHN, M. ben; LE SAOUT, G.; COSTOYA, M.; KO, S. C.; LOTHEBACH, B. Influence of slag composition on the hydration of alkali-activated slags. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 4, n. 2, p. 85–100, 2014.

YADAV, A. L.; SAIRAM, V.; MURUGANANDAM, L.; SRINIVASAN, K. An Overview of the influences of mechanical and chemical processing on Sugarcane bagasse ash characterisation as a Supplementary Cementitious Material. **Journal of Cleaner Production**, p. 118854, 2019.

YAN, Y.; YANG, S. Y.; MIRON, G. D.; COLLINGS, I. E.; L'HÔPITAL, E.; SKIBSTED, J.; WINNEFELD, F.; SCRIVENER, K.; LOTHEBACH, B. Effect of alkali hydroxide on calcium silicate hydrate (C-S-H). **Cement and Concrete Research**, v. 151, p. 106636, 1 jan. 2022.

YOU, N.; LI, B.; CAO, R.; SHI, J.; CHEN, C.; ZHANG, Y. The influence of steel slag and ferronickel slag on the properties of alkali-activated slag mortar. **Construction and Building Materials**, v. 227, p. 116614, 2019.

ZHANG, S.; KEULEN, A.; ARBI, K.; YE, G. Waste glass as partial mineral precursor in alkali-activated slag/fly ash system. **Cement and Concrete Research**, v. 102, n. September, p. 29–40, 2017.

ZHAO, M.; NIE, Z.; WANG, K.; LIU, P.; ZHANG, X. Nonlinear ultrasonic test of concrete cubes with induced crack. **Ultrasonics**, v. 97, p. 1–10, 1 ago. 2019.

ZHU, H.; LIANG, G.; ZHANG, Z.; WU, Q.; DU, J. Partial replacement of metakaolin with thermally treated rice husk ash in metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 221, p. 527–538, 2019.

ZHU, Y.; ZHENG, Z.; DENG, Y.; SHI, C.; ZHANG, Z. Advances in immobilization of radionuclide wastes by alkali activated cement and related materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 126, p. 104377, 1 fev. 2022.

ANEXO A – COMPROVAÇÃO DE PUBLICAÇÃO DE ARTIGO NA REVISTA CERÂMICA

14/11/22, 15:44

SciELO - Brasil - Characterization of sugarcane bagasse ash (SBA) and its evaluation for use in alkali-activated slag mixtures ...

Brasil

	Sumário Cerâmica ▾	 ▾
Texto (EN) ▾	 PDF ▾	

Articles • Cerâmica 67 (381) • Jan-Mar 2021 •

<https://doi.org/10.1590/0366-69132021673813038> COPY

Characterization of sugarcane bagasse ash (SBA) and its evaluation for use in alkali-activated slag mixtures

V. M. E. de Lima

L. C. Barros

A. A. de Melo Neto

Abstract

This work proposed to incorporate the sugarcane bagasse ash (SBA) with a high content of organic matter (loss on ignition of 35.87%) in alkali-activated mixtures with blast furnace slag. After grinding SBA, replacement ratios of 10%, 20%, and 30% of the ground ash were used for the flowability evaluation. The mixtures containing 20% and 30% showed a dry consistency, then only the mixture with 10% of slag was used for the other tests. The use of an air-entraining admixture led to an improvement in the flowability of the alkali-activated mixtures. X-ray diffraction results showed that both SBA and the air-entraining admixture did not interfere in the mineralogical composition of the hydrated products. However, the use of SBA led to a decrease in the compressive strength of about 20% to 28%. In conclusion, SBA proved to be viable for use in alkali-activated mixtures considering its effect on mechanical performance.

Keywords:

sugarcane bagasse ash; blast furnace slag; alkaline activation

INTRODUCTION

Due to the growing concern of society with environmental issues, the adoption of low environmental impact technology solutions is a worldwide trend. Within this context is the construction industry, which has a remarkable consumption of natural and manufactured resources. Cement, the most consumed product in this industry, was responsible for the emission of 7% of the CO₂ generated worldwide in 2017 ¹. One of the solutions adopted for the reduction of CO₂ generation is the use of supplementary cementitious materials, which include mineral admixtures as metakaolin, fly ash, silica fume, limestone filler, and blast furnace slag. These materials are characterized by their low environmental impact and increasing usage

ANEXO B – COMPROVAÇÃO DE PUBLICAÇÃO DE ARTIGO NA REVISTA CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS

14/11/22, 15:52

Optimizing the concentration of Na₂O in alkaline activators to improve mechanical properties and reduce costs and CO₂ emiss...

ScienceDirect

Construction and Building Materials
Volume 344, 15 August 2022, 128185

Optimizing the concentration of Na₂O in alkaline activators to improve mechanical properties and reduce costs and CO₂ emissions in alkali-activated mixtures

Victor M.E. Lima ^a, Priscilla A. Basto ^a, Mariana A. Henrique ^b, Yeda M. B. Almeida ^c, Antonio A. de Melo Neto ^a

Show more

Outline | Share | Cite

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128185>

Get rights and content

Highlights

- In the most of cases, the optimum dosage for **compressive strength** was 6% Na₂O.
- Microcracking clearly affected the mechanical properties, especially **flexural strength**.
- The production of C-S-H achieved maximum values for the concentration of 6.0% Na₂O.
- The blends with 4.5 and 6.0% Na₂O present the higher efficiency indexes for CO₂ emissions and costs.

Abstract

This article evaluates the influence of Na₂O concentration from sodium silicate and metasilicate activators on the physical, mechanical, and chemical/mineralogical properties of blast furnace slag alkali-activated mixtures. The mixtures were prepared with Na₂O dosages of 3, 4.5, 6, and 7.5%. Compressive strength results showed that the maximum values were found for the dosages of 6 and 7.5% at 28 days, while in the flexural strength, the optimal dosages were between 4.5 and 6%. Through thermogravimetry, X-ray diffraction, and infrared spectroscopy tests, it was possible to evaluate the C-S-H production, which occurred more intensely at Na₂O concentrations of 6 and 7.5%. However, at the dosage of 7.5%, it was observed utilizing scanning electron microscopy that excessive cracking exerts a preponderant influence on the mechanical properties, especially on the tensile strength. Finally, an assessment of the sustainability of the mixtures was carried out by calculating the CO₂ emission efficiency and costs. In this analysis, it was concluded that the mixtures with 4.5% and 6% Na₂O were more efficient in these aspects. Therefore, in addition to increasing the amount of microcracks and decreasing the production of C-S-H, excess alkali increases the costs and CO₂ emissions of alkali-activated materials.

Graphical abstract



Previous

Next

Keywords

Alkali-activated slag; Sodium silicate; Sodium metasilicate; Calcium silicate hydrate; CO₂ emissions