

## Cimentos à base de filler calcário e cinzas volantes ativados com MgO-NaOH, efeitos na resistência à compressão e produtos de reação

I. E. Betancourt-Castillo<sup>1</sup> , O. Burciaga-Díaz<sup>2\*</sup> 

\* Autor de Contato: [oswaldo.bd@saltillo.tecnm.mx](mailto:oswaldo.bd@saltillo.tecnm.mx)

DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v14i2.737>

Recebido: 25/04/24 | Correções recebidas: 12/05/2024 | Aceito: 14/05/2024 | Publicado: 15/05/2024

### RESUMO

Este estudo investiga os efeitos da ativação alcalina com MgO-NaOH na resistência à compressão e nos produtos de reação dos cimentos com pó (filler) de calcário (PCLz) e cinzas volantes de Classe C (CV). Os resultados mostraram que substituições de 25% < PCLz < 75% permitiram resistências à compressão de 25-76 MPa aos 360 dias de cura, obtendo a maior resistência com 25% PCLz-75% CV e 50% PCLz-50% CV com 10 e 12% NaOH-MgO respectivamente. Os resultados sugerem que o PCLz participa das reações de hidratação como agente de enchimento e nucleador, enquanto o CV é o principal contribuinte para o avanço das reações químicas. A difração de raios-X (XRD), análise térmica (TA) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) indicaram a formação de produtos do tipo M-S-H e C, N-A-S-H, além de fases carbonatadas como hidrotalcita, gáilussita e pirssonita. Vestígios de MgO sem reagir não foram observados, indicando sua completa incorporação aos produtos de reação de hidratação.

**Palavras-chave:** cimentos ativados alcalinamente; pó (filler) de calcário; cinza volante; ativação alcalina; propriedades mecânicas; caracterização microestrutural.

**Citar como:** Betancourt-Castillo, I. E., Burciaga-Díaz, O. (2024), “Cimentos à base de filler calcário e cinzas volantes ativados com MgO-NaOH, efeitos na resistência à compressão e produtos de reação”, Revista ALCONPAT, 14 (2), pp. 141 – 156, DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v14i2.737>

<sup>1</sup> División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México/I.T. de Saltillo, Saltillo, Coahuila, México.

#### Contribuição de cada autor

En este trabajo el autor I.E. Betancourt-Castillo contribuyó con la escritura del borrador original, investigación, recopilación de datos, análisis formal de resultados, interpretación y discusión de resultados, el autor O. Burciaga-Díaz con la idea original, revisión y edición del artículo, conceptualización, supervisión del proyecto y adquisición de fondos.

#### Licença Creative Commons

Copyright (2024) é propriedade dos autores. Este trabalho é um artigo de acesso aberto publicado sob os termos e condições de uma Licença Internacional Creative Commons Atribuição 4.0 ([CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

#### Discussões e correções pós-publicação

Qualquer discussão, incluindo a resposta dos autores, será publicada no primeiro número do ano 2025, desde que a informação seja recebida antes do fechamento do terceiro número do ano de 2024.

## Alkali-activated cements based on limestone-fly ash: Effect of the MgO-NaOH activation, compressive strength and reaction products

### ABSTRACT

This study investigates the effects of alkaline activation with MgO-NaOH on the compressive strength and reaction products of alkali activated cements of limestone powder (PCLz) and Class C fly ash (CV). Results showed that substitutions of 25%<PCLz<75% allowed 25-76 MPa at 360 days of curing, obtaining the highest strength with 25%PCLz-75%CV and 50%PCLz-50%CV with 10 and 12% NaOH-MgO, respectively. The results suggest that PCLz participates in hydration reactions as a filler and nucleating agent while the CV is the main contributor to the advance of the chemical reactions. X-ray diffraction (XRD), Thermal analysis (TA) and Scanning Electron Microscopy (SEM) indicated the formation of M-S-H, and C, N-A-S-H-type products, in addition to carbonate phases such as hydrotalcite, gaylussite, and pirssonite. Traces of unreacted MgO were not observed indicating its whole incorporation into the reaction products.

**Keywords:** alkali-activated cements; limestone powder; fly ash; alkaline-activation; mechanical properties; microstructural characterization.

## Cementos activados alcalinamente basados en piedra caliza-ceniza volante: Efecto de la activación con MgO-NaOH, resistencia a la compresión y productos de reacción

### RESUMEN

Este estudio investiga los efectos de la activación alcalina con MgO-NaOH sobre la resistencia a la compresión y los productos de reacción de los cementos activados alcalinamente con polvo de piedra caliza (PCLz) y ceniza volante de Clase C (CV). Los resultados mostraron que las sustituciones de 25%<PCLz<75% permitieron 25-76 MPa a los 360 días de curado, obteniendo la mayor resistencia con 25%PCLz-75%CV y 50%PCLz-50%CV con 10 y 12% NaOH-MgO respectivamente. Los resultados sugieren que el PCLz participa en las reacciones de hidratación como agente de relleno y nucleante mientras que el CV es el principal contribuyente al avance de las reacciones químicas. La difracción de rayos X (XRD), el análisis térmico (TA) y microscopía electrónica de barrido (SEM) indicaron la formación de productos del tipo M-S-H y C, N-A-S-H, además de fases carbonatadas como hidrotalcita, gaylussita y pirssonita. No se observaron trazas de MgO sin reaccionar, lo que indica su completa incorporación en los productos de reacción.

**Palabras clave:** cementos activados alcalinamente; polvo de caliza; ceniza volante; activación alcalina; propiedades mecánicas; caracterización microestructural.

### Informações legais

Revista ALCONPAT é uma publicação trimestral da Associação Latino-Americana de Controle de Qualidade, Patologia e Recuperação de Construção, Internacional, A.C., Km. 6, antiga estrada para Progreso, Merida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, [alconpat.int@gmail.com](mailto:alconpat.int@gmail.com), Website: [www.alconpat.org](http://www.alconpat.org)

Reserva de direitos de uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos concedidos pelo Instituto Nacional de Direitos Autorais. Editor responsável: Dr. Pedro Castro Borges. Responsável pela última atualização deste número, Unidade de Informática ALCONPAT, Eng. Elizabeth Sabido Maldonado.

As opiniões expressas pelos autores não refletem necessariamente a posição do editor.

A reprodução total ou parcial do conteúdo e das imagens da publicação é realizada de acordo com o código COPE e a licença CC BY 4.0 da Revista ALCONPAT.

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria cimenteira vive atualmente uma transformação significativa, impulsionada por um esforço coletivo para adotar práticas sustentáveis e reduzir o impacto ambiental. Esta mudança envolve uma abordagem multidisciplinar que visa promover a reutilização de materiais residuais, implementando tecnologias de baixo impacto ambiental, otimizando a concepção de materiais para uma maior eficiência e reduzindo o fator clínquer, como componente primário da produção tradicional de cimento (Villagrán - Zaccardi et al., 2022).

Um avanço notável é o desenvolvimento de cimentos ativados com produtos alcalinos, que incorporam materiais como calcário pulverizado e alternativas como subprodutos industriais. Estes cimentos surgiram como uma alternativa mais sustentável ao cimento Portland, oferecendo inúmeras vantagens em vários aspectos da sustentabilidade. Foi demonstrado que reduzem custos, diminuem os requisitos de energia de produção, diminuem as emissões de CO<sub>2</sub> e contribuem para os objetivos da economia circular através de princípios de projetos eficientes (Alsalman et al., 2021; Mendoza-Rangel et al., 2023). Além disso, os cimentos ativados alcalinamente apresentam propriedades mecânicas e de durabilidade favoráveis, aumentando ainda mais a sua consideração como materiais de construção sustentáveis.

A utilização de subprodutos como as cinzas volantes tem sido de particular interesse para melhorar a sustentabilidade destes materiais cimentícios (Mohamed et al., 2023). Esta abordagem não só ajuda a minimizar o desperdício, mas também destaca o compromisso da indústria em maximizar a eficiência dos recursos e minimizar o impacto ambiental (Juenger et al., 2019).

O calcário é um mineral naturalmente abundante na crosta terrestre com alta cristalinidade e a cinza volante (CV) é um subproduto industrial derivado da queima de carvão mineral em usinas de geração de energia com produção anual de aproximadamente 750 milhões de toneladas, das quais 80% são depositadas em aterros sanitários (Temujin et al., 2019). Estes materiais oferecem propriedades interessantes e são uma alternativa viável ao cimento Portland tradicional, reduzindo as emissões de carbono associadas à produção de clínquer (RM Andrew, 2018). O calcário é comumente usado para produzir cimento Portland, no entanto, nos últimos anos ganhou interesse como precursor cimentício em cimentos ativados por álcalis (Chan e Zhang et al., 2023). A sua utilização em cimentos substitutos também parece ser promissora, uma vez que podem apresentar maior durabilidade e desempenho a longo prazo, tornando-os atrativos para uma variedade de aplicações de construção; no entanto, são necessárias mais pesquisas (Hosam M. Saleh e Samir B. Eskander, 2020; Díaz-Aguilera, 2024).

A ativação alcalina de cimentos misturados utilizando uma combinação de óxido de magnésio (MgO) e hidróxido de sódio (NaOH) tem sido pouco explorada como uma estratégia promissora para melhorar a reatividade e o desempenho de matérias-primas. A ativação alcalina envolve a dissolução e recombinação de fases amorfas contidas nas cinzas volantes, levando à consolidação de produtos cimentícios estáveis. Ambos os processos resultam na precipitação de géis do tipo C, N-A-S-H e outras fases secundárias que contribuem para a resistência mecânica e durabilidade (O. Burciaga-Díaz et al., 2018). A incorporação do pó de calcário também beneficia as propriedades mecânicas devido ao efeito de enchimento e nucleação experimentado em ambiente alcalino; além disso, este é um material amplamente abundante e de baixo custo.

A utilização de MgO em combinação com NaOH oferece diversas vantagens. O MgO atua como catalisador, acelerando as reações de dissolução e polimerização durante a ativação alcalina. Também promove a formação de géis do tipo MSH, o que melhora as propriedades mecânicas (Juan et al., 2021; Jiang et al., 2023). Por outro lado, o NaOH é um forte ativador alcalino que melhora a reatividade de vários materiais cimentícios suplementares (SCMs).

A utilização de ativadores NaOH e MgO em cimentos representa um aspecto fundamental das práticas de construção sustentável. Embora ambos os ativadores contribuam para o processo de

ativação alcalina, é imperativo avaliar a sua adequação do ponto de vista da sustentabilidade. Em determinadas regiões geográficas, a produção de MgO pode implicar um menor impacto ambiental em comparação com o NaOH, oferecendo assim uma potencial vantagem em termos de sustentabilidade (Mendes et al., 2021; Hongqiang et al., 2023). Esta consideração sublinha a importância de avaliar e discutir as implicações ambientais associadas à escolha de agentes ativadores em processos de ativação alcalina.

Apesar dos benefícios potenciais da ativação alcalina, a otimização do processo de ativação e a caracterização dos materiais resultantes continua sendo um desafio fundamental. As propriedades dos cimentos ativados são influenciadas por vários fatores, incluindo composição da mistura, relação MgO/NaOH, condições de cura e concentração do ativador. Compreender as interações entre esses fatores é essencial para adaptar as propriedades dos cimentos ativados para atender aos requisitos específicos de desempenho. Portanto, este estudo tem como objetivo investigar os efeitos de misturas MgO-NaOH como ativadores alcalinos na evolução da resistência à compressão e da microestrutura de pó de calcário misturado e cimentos de cinza volante, variando sistematicamente os parâmetros de ativação e caracterizando os materiais resultantes. Os resultados obtidos foram baseados na utilização de DRX, MEV e análise térmica gravimétrica que permitiram a avaliação detalhada da microestrutura e composição de fases de pastas ativadas alcalinas, fornecendo informações sobre seu desempenho em longos tempos de cura. O objetivo principal foi compreender os mecanismos envolvidos no processo de ativação alcalina e seu efeito nas propriedades dos cimentos calcários-CV ativados até 360 dias de cura. As descobertas contribuem para o desenvolvimento de materiais cimentícios sustentáveis que incorporam grandes quantidades de materiais disponíveis e de baixo custo.

## 2. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

Para a preparação das pastas ativadas alcalinas foram utilizados calcário comercial e cinza volante Classe C-CV como principais precursores sólidos. A Tabela 1 mostra a composição química determinada por fluorescência de raios X para ambos os materiais. Observa-se que o pó (filler) de calcário (PClz) é composto principalmente por CaO na forma de calcita, com densidade de 2,8 g/cm<sup>3</sup> (medida com base na norma ASTM C 188-17, 2017) e área superficial de 450 m<sup>2</sup> / kg determinado pelo teste de permeabilidade ao ar Blaine (ASTM C204 - 11, 2011). Por outro lado, o CV contém SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com área superficial de 525 m<sup>2</sup>/kg e menores quantidades de MgO contido na fase vítrea do subproduto. O PClz foi obtido pela moagem de areia calcária comercial com granulometria <4mm por 25 minutos em moinho de bolas, para reduzir o tamanho das partículas do material e melhorar sua reatividade, enquanto cinza volante Classe C foi utilizada conforme foi recebida.

Tabela 1. Composição química (determinada por fluorescência de raios X) e propriedades físicas dos precursores sólidos utilizados

|             | Óxidos (% em peso) |                  |                                |      |                 |                  |                  |                                |     |                   | Densidade, (kg/m <sup>3</sup> ) | PPI* | Área sup. m <sup>2</sup> /kg |
|-------------|--------------------|------------------|--------------------------------|------|-----------------|------------------|------------------|--------------------------------|-----|-------------------|---------------------------------|------|------------------------------|
|             | CaO                | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | SO <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO | Na <sub>2</sub> O |                                 |      |                              |
| <b>PClz</b> | 56,84              | 1.052            | ---                            | 0,28 | ---             | ---              | 0,63             | 0,054                          | --  | 0,052             | 2.8                             | 41   | 450                          |
| <b>cv</b>   | 19.4               | 42,23            | 23.03                          | 3,47 | 2.02            | 1,24             | 0                | 4,42                           | --  | --                | ---                             | 0,06 | 525                          |

\*PPI= Perdas por ignição

A Figura 1a) mostra os padrões de difração de raios X do pó de calcário e CV. Fases cristalinas de calcita foram observadas para PClz com diferentes intensidades, com um dos picos mais proeminentes em torno de  $29^\circ 2\theta$ . Em contrapartida, o CV apresentou um halo amorfo entre  $20-40^\circ 2\theta$ , que está relacionado à estrutura vítrea presente no material. Foi relatado que a fase amorfa está relacionada com a reatividade do material sob condições alcalinas para formar fases cimentícias. Portanto, pode-se prever que o contato do CV com uma solução alcalina promoverá a quebra da estrutura molecular para formar novas fases cimentícias (Guanqi et al., 2023). Algumas fases cristalinas adicionais detectadas foram quartzo, mulita e hematita (Vivek et al., 2019), como pode ser visto na Figura (a). Por outro lado, a Figura (b) mostra informações sobre a distribuição granulométrica de ambos os materiais. Observa-se que o CV possui  $d_{50} = 10,9 \mu\text{m}$  enquanto o PClz é mais espesso com  $d_{50} = 17,9 \mu\text{m}$ . As partículas de calcário apresentaram uma morfologia irregular enquanto o CV exibiu uma morfologia esférica típica como visto nas Figuras (c) e (d), respectivamente. Como ativadores alcalinos foram utilizados pó de MgO e pastilhas de NaOH; ambos de grau reativo. A reatividade do MgO foi medida em 32 s pelo ensaio de ácido acético descrito anteriormente por (Shand, 2006).

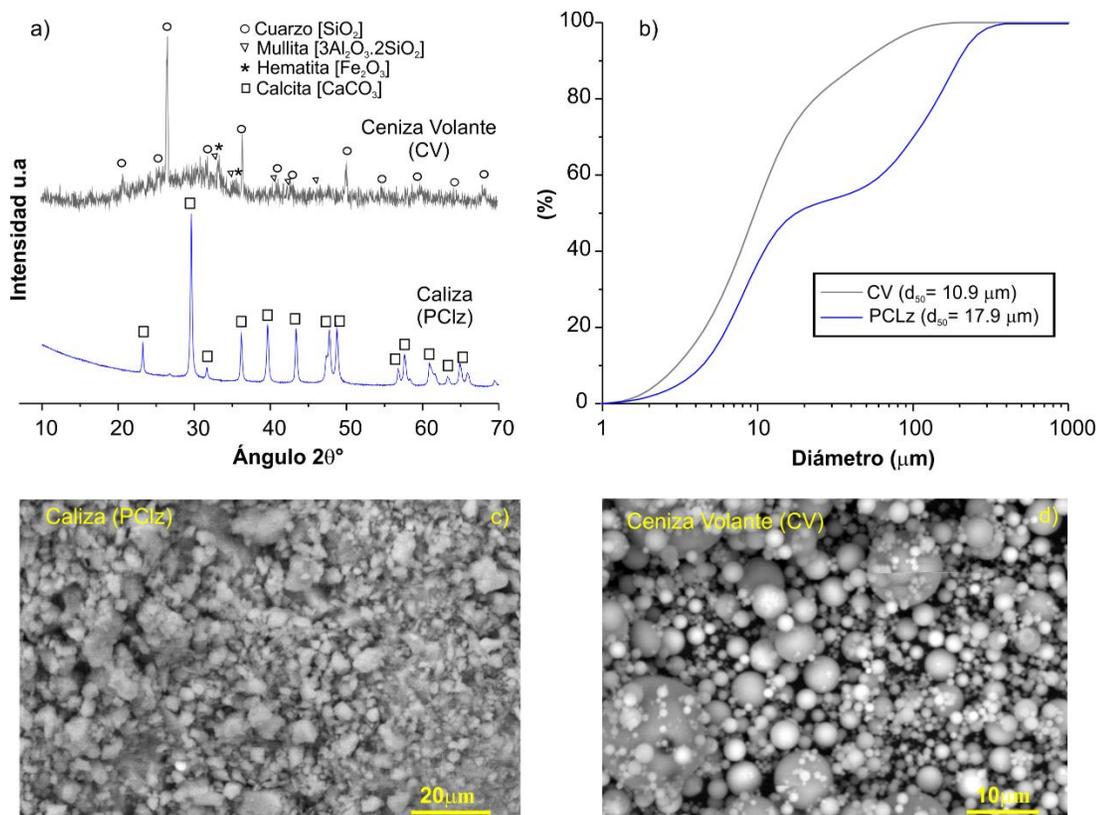


Figura 1. Padrões de XRD de PClz e CV classe C a), resultados de distribuição de tamanho de partícula (Burciaga-Díaz et al. 2023), morfologia PClz c) e morfologia CV d).

## 2.2 Preparação da amostra

Para ativação química de materiais, foi utilizada como agente ativador uma mistura de MgO:NaOH na proporção de 1:1, acompanhada de água para dissolver os precursores sólidos, numa relação água/ligante = 0,25 em relação à massa do ligante (PClz + CV). As misturas frescas foram curadas a  $40^\circ\text{C}$  por 24 h, seguidas de cura adicional a  $20^\circ\text{C}$  por até 360 dias. As concentrações do ativador alcalino utilizado são apresentadas na Tabela 2. Foram avaliadas nove formulações de pasta, variando as proporções de PClz/CV de 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, a 0/100. As pastas foram ativadas com 8%, 10%, 12%, 14% e 16% de MgO-NaOH (na proporção de 1:1) e foram

representadas com a nomenclatura MO-NH na linha ID. Para o estudo foram utilizadas amostras de referência correspondentes às pastas com 100% CV (MO-NH-0-12) e 100% PClz (MO-NH-100-12) para comparar o desempenho de formulações alcalinas ativadas incorporando diferentes quantidades de PClz /CV.

Tabela 2. Composição das pastas formuladas.

| ID           | PCl <sub>z</sub> (% peso) | CV (% peso) | Mistura ativadores<br>proporção de 1:1<br>(%peso) |
|--------------|---------------------------|-------------|---------------------------------------------------|
| MO-NH-25-10  | 25                        | 75          | 10                                                |
| MO-NH-25-14  | 25                        | 75          | 14                                                |
| MO-NH-75-10  | 75                        | 25          | 10                                                |
| MO-NH-75-14  | 75                        | 25          | 14                                                |
| MO-NH-50-8   | 50                        | 50          | 8                                                 |
| MO-NH-50-16  | 50                        | 50          | 16                                                |
| MO-NH-0-12   | 0                         | 100         | 12                                                |
| MO-NH-100-12 | 100                       | 0           | 12                                                |
| MO-NH-50-12  | 50                        | 50          | 12                                                |

As soluções alcalinas foram preparadas dissolvendo MgO e NaOH em água em proporções adequadas para cada formulação. Posteriormente, as pastas foram preparadas adicionando os precursores em pó à solução previamente preparada com agitação constante durante 3 minutos. As pastas foram vertidas em moldes cúbicos de 2,5 cm. As pastas foram vibradas por 20 segundos para eliminar o ar aprisionado e os moldes foram cobertos com panos úmidos e plástico para evitar perda de umidade. Posteriormente, os cimentos alcalinos ativados foram colocados em câmara isotérmica a 40°C. Após 24 horas, as amostras cúbicas foram desmoldadas e armazenadas em sacos plásticos, continuando a cura por até 360 dias a 20°C.

Após 1, 7, 14, 28, 90, 180 e 360 dias, uma prensa hidráulica com velocidade de carregamento constante de 300 N/s foi utilizada para medir a resistência à compressão de 4 cubos selecionados aleatoriamente, informando o valor médio. Após os testes, os fragmentos sólidos foram coletados e imersos em acetona. Após 24 horas, a acetona foi removida e os fragmentos coletados foram secos em estufa por 2 dias a 40°C para interromper as reações de hidratação. Vários artigos na literatura têm relatado a interrupção da hidratação do cimento quando exposto a solventes orgânicos como a acetona, que tem se mostrado eficaz. Porém, vale ressaltar que os solventes podem induzir interações físicas com hidratos, resultando em contrações microestruturais e potencial condensação de produtos secundários. Porém, as técnicas de caracterização disponíveis não fornecem informações suficientes sobre a formação de subprodutos que possam dificultar uma interpretação adequada (Zhang e Scherer, 2021).

### 2.3 Caracterização

Os fragmentos coletados foram pulverizados manualmente em almofariz de ágata e peneirados em peneira #140 para posterior caracterização por difração de raios X (DRX) (PANalytical, Empyrean) na faixa de 10°-80° (2θ) com velocidade de passo de 0,03°/s usando radiação CuK α. Para análise termogravimétrica foi utilizado um analisador térmico simultâneo ATG/ADT SDT Q-600 com cadinho de alumina, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 900°C, para avaliar mudanças de massa e eventos exotérmicos e endotérmicos associados com a decomposição e formação de produtos de reação. As amostras selecionadas foram montadas em resina epóxi, polidas e analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JEOL JSM-6610 LV) com

acessório de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) de 20 mm<sup>2</sup> (Oxford Instruments X-max). Imagens foram obtidas de áreas representativas no modo de elétrons retroespalhados (BSE) a 500x com corrente de 20 kV em modo de alto vácuo

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Resistência à compressão

A Figura 1 apresenta os resultados de resistência à compressão (RC) dos cimentos alcalinos ativados PClz -CV como precursores sólidos, com base na quantidade de calcário e % MgO-NaOH, até 360 dias de cura. Para a maioria dos sistemas foi observado aumento da RC a partir do primeiro dia de cura, sugerindo que a combinação de agentes alcalinos promoveu dissolução efetiva de espécies reativas e condensação de produtos de reação com boas propriedades mecânicas. Porém, o sistema 100% calcário (MO-100-12) não apresentou aumento de resistência em nenhuma data de cura, sugerindo que as condições de ativação deste sistema não favoreceram a dissolução do calcário e a formação de produtos cimentícios.

O gráfico mostra que à medida que a presença de PClz na formulação aumenta, de 25% para 50%, as propriedades mecânicas diminuem, mesmo para adições de 75% (MO-NH-75-10, MO-NH-75-14). Foi relatado que a adição de 30% de PClz promoveu ganhos efetivos de resistência à compressão em sistemas de cimento Portland, devido ao Ca<sup>2+</sup> liberado do calcário que participa das reações de hidratação e devido ao seu efeito de enchimento segundo Gao et al. (2015).

Por outro lado, a pasta MO-NH-25-10 (com 25% PClz-75% CV) desenvolveu a maior resistência à compressão (CS) de 76 MPa após 360 dias de cura. Além disso, as formulações contendo 50% PClz-50% CV com 8% e 16% de ativador alcançaram níveis de CR entre 7,4-11,7 MPa e 48,3-49,2 MPa em 1 e 360 dias de cura, respectivamente, o que é interessante considerando a elevada quantidade de PClz (50%) presente nas formulações. É importante notar que a pasta MO-NH-50-12 foi feita duas vezes para confirmar a reprodutibilidade do experimento. A resistência à compressão manteve-se muito semelhante até os 360 dias, com desvio padrão de aproximadamente 5 MPa, demonstrando boa reprodutibilidade dos resultados. A tendência positiva no desenvolvimento da resistência à compressão indicou que o uso de MgO combinado com NaOH favorece a formação de cimentos estáveis, mesmo até 360 dias de cura. Os resultados são interessantes, considerando que a maioria dos relatos da literatura tende a focar em propriedades avaliadas em períodos de cura de até 28 dias. Estudos adicionais avaliando propriedades em tempos mais longos (ou seja, até 360 dias) conforme proposto nesta pesquisa são necessários para melhor compreender os efeitos das misturas PClz e NaOH-MgO na estabilidade de cimentos ativados por álcalis. Nesse sentido, as amostras avaliadas demonstraram estabilidade dimensional apesar da presença de MgO, que é conhecido por formar fases expansivas como a brucita (Mg(OH)<sub>2</sub>) em ligantes à base de cimento Portland, sugerindo seu papel significativo na formação de reações estáveis.

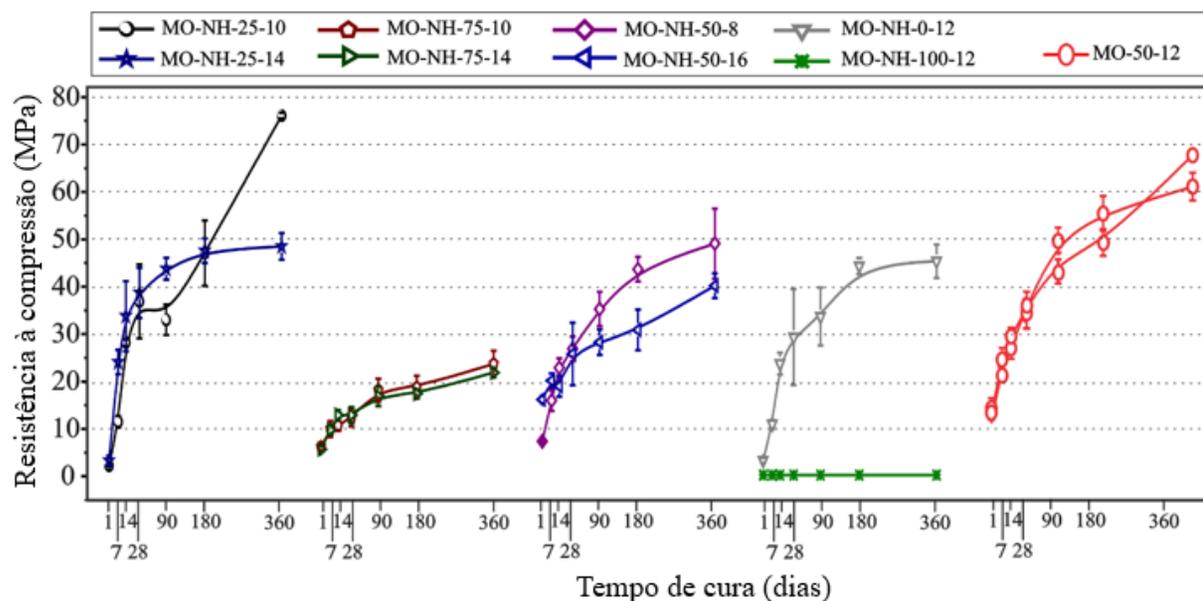


Figura 1. Resistência à compressão versus tempo de pastas ativadas com MgO-NaOH até 360 dias de cura.

### 3.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 2 apresenta os padrões de difração de raios X (DRX) das pastas MO-0-12, MO-25-10 e MO-50-12, aos 28 e 180 dias de cura; para referência, estão incluídos padrões de calcário e CV que não reagiram. As pastas analisadas foram escolhidas com base nos maiores níveis de resistência à compressão observados aos 360 dias. Após o processo de ativação química dos precursores sólidos, os padrões não sofreram diferenças significativas em relação aos precursores iniciais (PCIz e cinza volante). Os reflexos de calcita permaneceram e um halo amorfo entre 25-35° 2θ foi observado a partir dos 28 dias de cura, o que foi associado à fase vítrea do CV e à possível formação de produtos de reação desordenados, como géis de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) com incorporação de Na e Al em sua estrutura. Em cimentos alcalinos ativados, C-S-H (5CaO·3SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) foi relatado em 29,4° 2θ (CaCO<sub>3</sub>, PDF # 01-086-2340), dificultando sua detecção devido à sua natureza pouco cristalina/amorfa e, portanto, a sobreposição com picos de calcita (CaCO<sub>3</sub>) (Mobasher et al. 2016). Porém, com base nos resultados de resistência à compressão em ambas as datas de cura, esta fase poderia ser formada, pois é a principal fase responsável pelas propriedades mecânicas em cimentos ativados por álcalis, conforme relatado por Taewan Kim e Yubin Jun (2018). Quando a quantidade de PCIz aumentou para 50% nos cimentos ativados alcalinos, a intensidade do halo amorfo diminuiu devido a um efeito de dissolução causado pela adição de calcário em que a quantidade de calcita cristalina atenuou os produtos amorfos, como pode ser observado na formulação MO-50-12 em comparação com MO-0-12 e MO-25-10.

Algumas pequenas reflexões de gaylussita também foram detectadas [(Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O; PDF # 002-0122)] e pirsonita [Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; PDF # 24-1065] em todas as pastas, que foram formadas devido à dissolução parcial da calcita com ativadores químicos (Ortega-Zavala et al. 2019; Firdous et al. 2021). Além disso, em todos os padrões de difração, foram detectadas algumas reflexões cristalinas de baixa intensidade de hidrotalcita [Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)16·4H<sub>2</sub>O; PDF # 014-0191] em Fei Jin et al. (2015) relataram que esta fase preenche os poros da microestrutura e aumenta as propriedades mecânicas, o que também pode ter contribuído para os valores de resistência à compressão observados nas diferentes datas de cura; A hidrotalcita é comumente formada em cimentos ativados por álcalis contendo Mg em sua composição (Shade et al. 2022).

Por fim, foram identificados reflexos de quartzo, que podem estar presentes na matéria-prima e atuar como carga inerte.

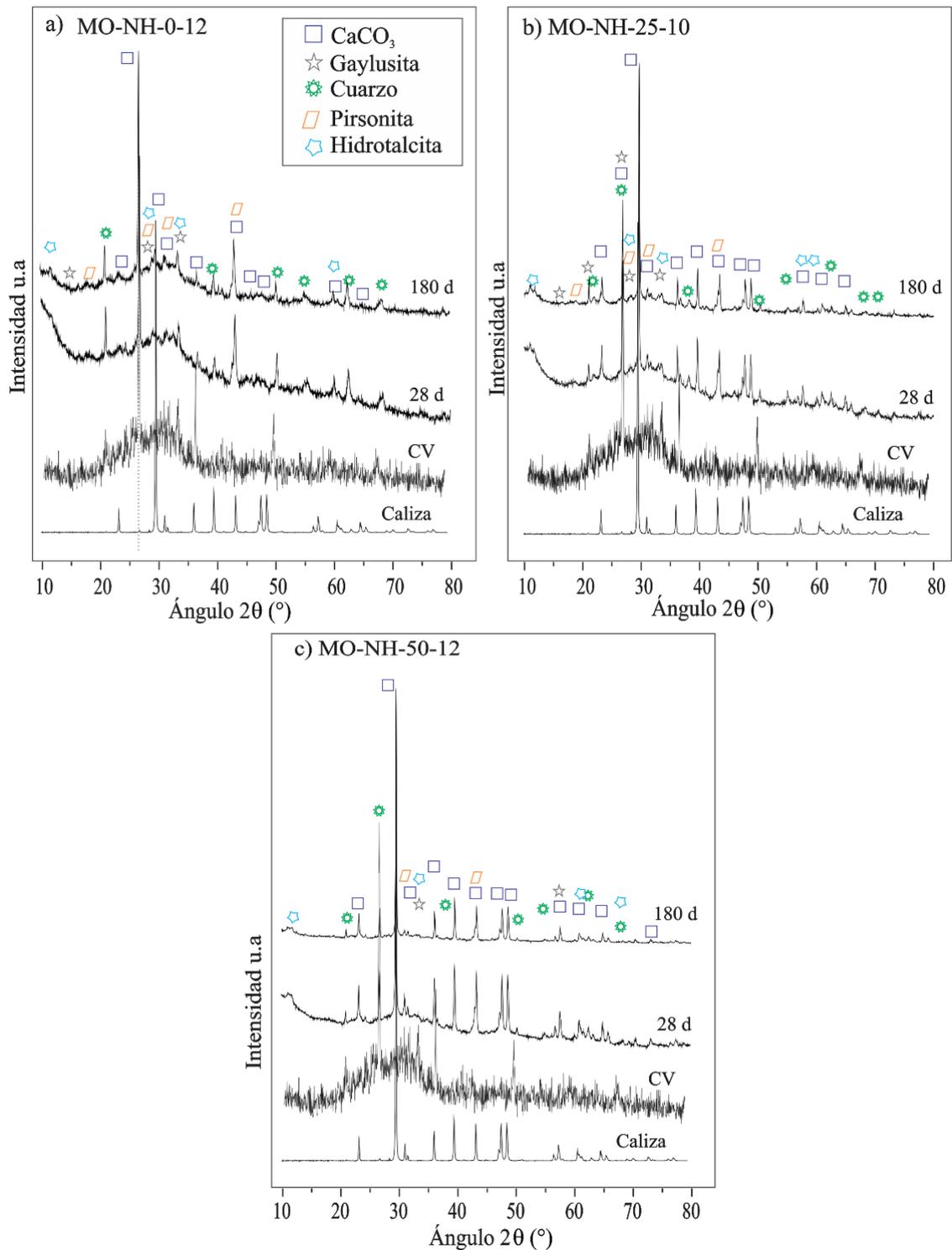


Figura 2. Padrões de DRX para diferentes pastas MO-0-12 (a), MO-25-10 (b) e MO-50-12 aos 28 e 180 dias de cura.

### 3.3 Análise térmica

A Figura 3 apresenta os resultados da análise termogravimétrica para os sistemas calcários e CV ativado alcalino aos 28 e 180 dias de cura, em termos de perda de massa e seus derivados. Para ambas as datas de cura e para todos os sistemas, foram observadas diversas perdas de peso correspondentes a eventos endotérmicos. Até 200°C, ocorreu desidratação progressiva de produtos como o C-S-H. Esta é a principal fase responsável pelo ganho de propriedades mecânicas nos cimentos hidratados. Além disso, pode ocorrer decomposição de fases hidratadas, como Mg-(A)-S-H misturadas com C-S-H. Nas pastas contendo mais de 25% de PClz, também foi observada a decomposição de pirsonita e gaylussita. A presença destas fases sugere que, durante as reações de hidratação e ao longo do tempo, o calcário se dissolveu parcialmente, liberando íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , favorecendo a formação dos referidos carbonatos (pirsonita e gaylussita) além de C-S-H, de acordo com Wang, D. et al. 2018.

À medida que a temperatura aumentou para 400°C, ocorreu a decomposição da hidrotalcita, também conhecida como hidróxidos de dupla camada de Mg-Al. Burciaga-Díaz et al. (2018) relataram perdas de peso semelhantes entre 550-600°C em cimentos de escória de alto forno ativadas com uma mistura de 4-8% MgO-NaOH, que relacionaram à desidroxilação de grupos hidroxila (Mg-OH) ligados a íons  $\text{Mg}^{2+}$  presentes nas fases de silicato de magnésio hidratado (M-S-H) formados pela interação do MgO adicionado com a sílica reativa da estrutura amorfa do CV no ambiente alcalino. Observa-se que a presença de MgO previamente detectada na análise química no CV não reagido está encapsulada na fase vítrea do precursor, conforme indicado anteriormente pela ausência de qualquer fase cristalina discernível na análise de difração de raios X (XRD). Em vez de funcionar como ativador alcalino, o MgO é considerado um aditivo neste contexto. Quando combinado com NaOH, o MgO exerce um efeito sinérgico, facilitando a formação de fases cimentícias chave, como M-S-H (Silicato Hidratado de Magnésio) e géis de hidrotalcita. Estas fases contribuem significativamente para a resistência mecânica e durabilidade dos cimentos ativados por álcalis, melhorando suas características gerais de desempenho (Xinyuan et al. 2017). Por volta de 750°C, o pico endotérmico detectado estava relacionado à decomposição do  $\text{CaCO}_3$  presente no PClz não reativo utilizado como precursor cimentício (calcário) com base na seguinte reação de  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  (Karunadasa et al., 2019). Aos 180 dias de cura, os termogramas não apresentaram alterações significativas, mas as perdas de massa foram maiores na faixa de 50-250°C em comparação aos 28 dias. Isto sugere que em idades mais avançadas a formação de produtos como C, N-A-S-H foi maior, de acordo com o aumento da resistência à compressão observado nas diferentes formulações.

Aparentemente, a relação PClz -CV influenciou na formação de MSH como pode ser observado nas amostras MO-NH-25-10 e MO-NH-50-12 em comparação com MO-NH-0-12, que não apresentou sua formação. Todas as fases discutidas foram mais bem observadas nas curvas derivadas, que mostram sinais endotérmicos bem definidos correspondentes aos estágios de decomposição dos produtos precipitados.

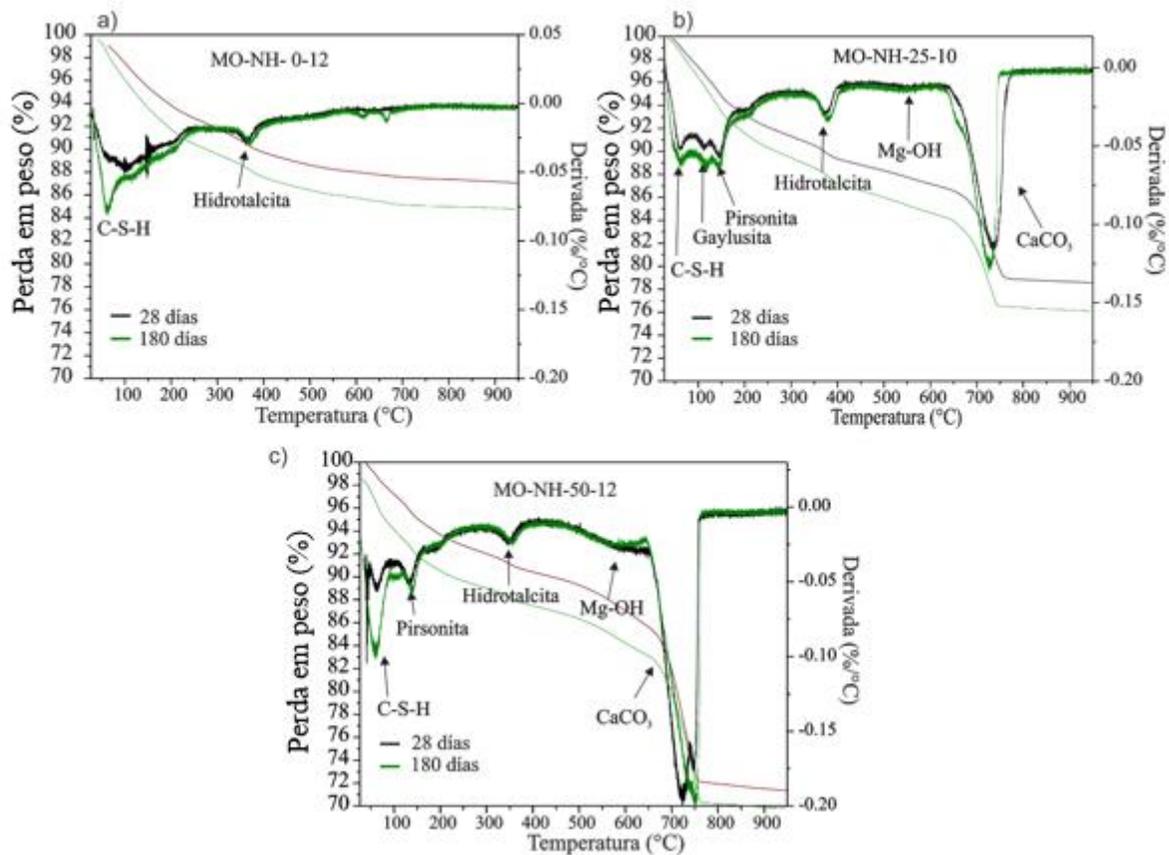


Figura 3. Resultados da análise térmica gravimétrica e sua derivada das pastas MO-0-12 (a), MO-25-10 (B) e MO-50-12 (C) aos 28 e 180 dias.

### 3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4 apresenta microestruturas por elétrons retroespalhados após 28 dias de cura para as pastas MO-0-12, MO-25-10 e MO-50-12; sua escolha foi considerada com base na sua alta resistência à compressão. Em geral, puderam ser observadas partículas de calcário identificadas pela sua morfologia irregular e lisa, enquanto as partículas CV apresentaram morfologia esférica e tom cinza claro, encontradas parcialmente e totalmente reagidas. Na pasta MO-NH-0-10, a microestrutura contém partículas CV não reagidas homogeneamente dispersas em uma matriz de produtos de reação cinza escuro. Ao redor de algumas partículas de CV foram identificados anéis de reação correspondentes a fases cimentícias precipitadas produzidas pela interação do CV com a solução de MgO-NaOH, especialmente nas pastas MO-NH-25-10 e MO-NH-50-12. A baixa porosidade observada nas diferentes pastas foi condizente com os valores de resistência à compressão observados aos 28 dias, que ultrapassaram 29 MPa. Com PClz acima de 25% substituindo CV, a microestrutura ficou mais densificada, sugerindo que as condições de ativação favoreceram a dissolução de espécies reativas e a formação de produtos de reação que melhoraram a resistência mecânica. Um estudo anterior (Kalinkin et al. 2020) relacionou a presença de PClz em pastas CV com uma reação mais intensa e acelerada do que na ausência de PClz, sugerindo a aceleração do processo de geopolimerização devido à participação ativa de  $\text{CaCO}_3$  como sítios de nucleação de acordo com a consolidação observada nas microestruturas. Por outro lado, para a formulação MO-50-12, foi observada uma interface densa entre os contornos de grão do calcário e a matriz do produto de reação, o que permitiu que sua resistência à compressão estivesse entre os maiores valores obtidos dentro destas formulações.

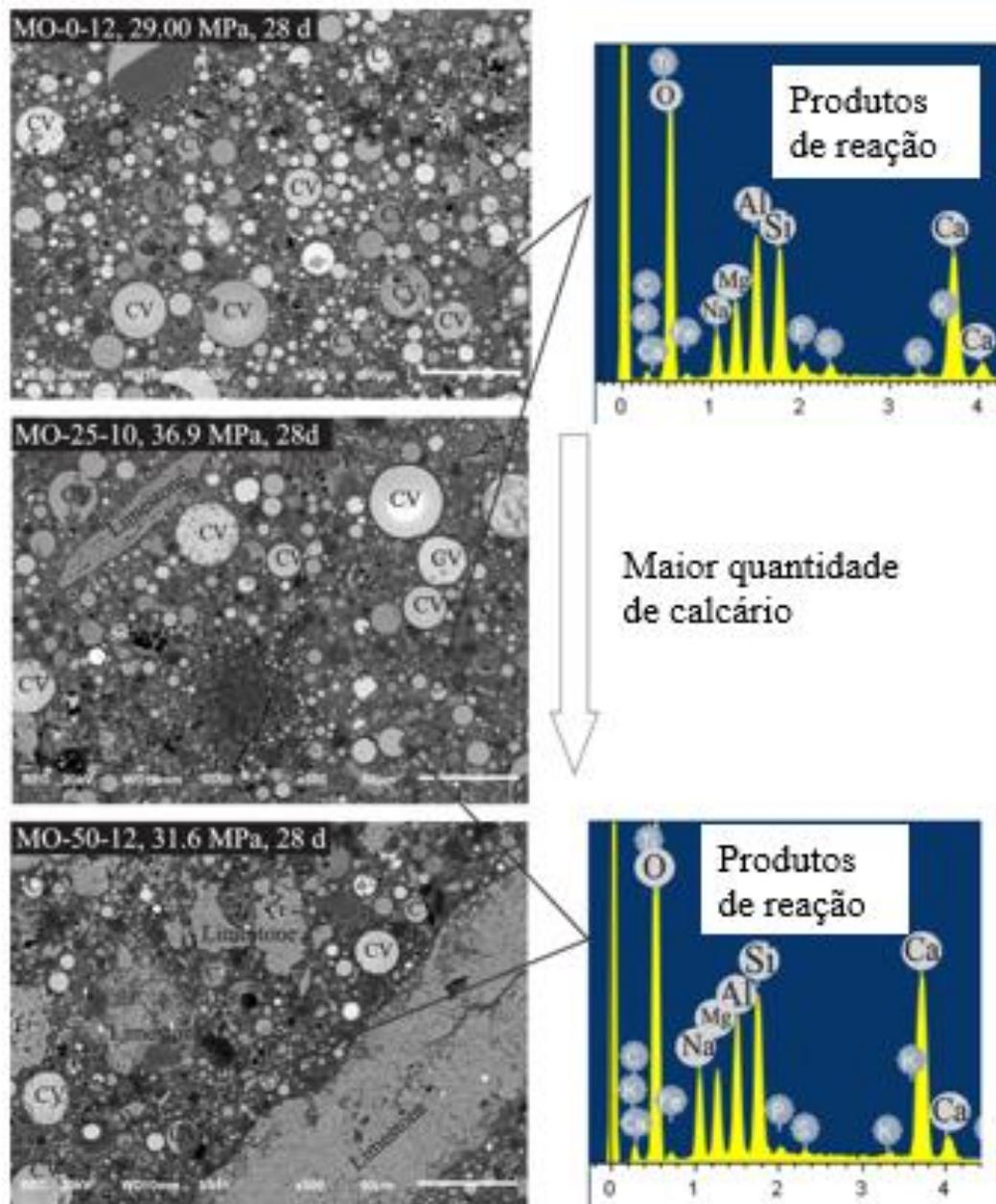


Figura 4. Resultados de microscopia eletrônica de varredura das amostras MO-0-12, MO-25-10 e MO-50-12 aos 28 dias.

A quantidade relativamente elevada de calcário não reagido na pasta MO-50-12 poderia ter atuado como carga, reforçando as microestruturas. Esse efeito ocorreu porque as partículas de calcário preencheram os espaços disponíveis entre as partículas, densificando as microestruturas, conforme relatado anteriormente por Li et al. (2020). Porém, é possível que o  $\text{PCl}_2$  tenha participado parcialmente dos processos de hidratação formando C, N-A-S-H, atuando como agente de nucleação, de acordo com Xiang et al. (2018). Os resultados da espectroscopia de energia dispersiva confirmaram a formação de produtos de reação com altas concentrações de Al, Si, Ca, Mg e Na, de acordo com a precipitação de géis do tipo C, N-A-S-H (Walkley et al., 2016). Os anéis de reação ao redor das partículas CV apresentaram maiores concentrações de Ca do que os produtos da reação, indicando diferenças na composição química das fases precipitadas.

Por fim, não foram identificadas partículas de MgO que não reagiram, indicando sua participação efetiva em reações químicas e incorporação em produtos para formar géis do tipo M-S-H e fases de hidrotalcita (Bernard et al. 2017; Lauermannová et al. 2020), conforme discutido acima.

#### 4. CONCLUSÕES

Considerando os resultados de resistência à compressão, o uso de MgO-NaOH facilitou a dissolução efetiva da mistura calcário e cinzas volantes CV. Especialmente, as amostras com 50% PClz-50% de CV e 25% de PClz-75% de CV, com 12% e 10% de NaOH-MgO respectivamente, exibiram resistências à compressão de 69 e 76 MPa, respectivamente, o que sugere a participação ativa de ambos CV e PClz nas reações de hidratação. Os resultados de DRX e análise térmica indicaram a dissolução parcial do PClz em condições alcalinas, levando à formação de fases carbonáticas, enquanto o CV atuou como o material mais reativo contribuindo para o aumento da resistência.

As observações por MEB passo a passo revelaram que o PClz melhorou a resistência através de um efeito de preenchimento, resultando em uma densificação da microestrutura. No entanto, concentrações de PClz superiores a 75% causaram uma redução substancial na resistência à compressão devido aos efeitos de diluição. Análises por MEV e EDS sugeriram a formação de microestruturas de baixa porosidade caracterizadas por altas concentrações de Si, Al, Ca, Mg e Na, associadas à formação de C-S-H (com incorporação de Al e Na), M-S-H, gaylusita, pirsonita e hidrotalcita.

Além disso, a presença de MgO como aditivo não apresentou efeitos prejudiciais nas pastas ativadas alcalinamente no período de cura de 360 dias. Essas descobertas destacam o potencial do PClz para ser usado como substituto parcial do CV. No geral, este estudo apresenta resultados que podem servir de base para a formulação de outros cimentos ativados alcalinamente que incorporem PClz em combinação com precursores cimentícios mais reativos.

#### 5. AGRADECIMENTOS

IE Betancourt Castillo agradece ao CONACYT pela bolsa de doutorado 711629 concedida para realizar estudos de pós-graduação no campus TecNM Saltillo. Os autores também agradecem o apoio financeiro concedido pelo projeto 5609.15 do Tecnológico Nacional de México e as facilidades disponibilizadas pelo Instituto Tecnológico de Saltillo para o desenvolvimento da pesquisa.

#### 6. REFERÊNCIAS

- Villágran-Zaccardi, Y., Pareja, R., Rojas, L., Irassar, E., Torres-Acosta, A., Tobón, J., Jhon. V. M. (2022). *Overview of cement and concrete production in Latin America and the Caribbean with a focus on the goals of reaching carbon neutrality*. RILEM Technical Letters, 7: 30-46.
- Alsaman, A., Assi, L. N., Kareem, R. S., Carter, K., Ziehl, P. (2021). *Energy and CO2 emission assessments of alkali-activated concrete and Ordinary Portland Cement concrete: A comparative analysis of different grades of concrete*, Cleaner Environmental Systems, 3, 100047, <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2021.100047>.
- Mendoza-Rangel, J. M., Díaz-Aguilera, J. H. (2023). *Circular economy in the Latin American cement and concrete industry: a sustainable solution of design, durability, materials, and processes*. Revista ALCONPAT, 13(3), 328 - 348. <https://doi.org/10.21041/ra.v13i3.697>
- Mohamed, O. A., Najm, O., Ahmed, E. (2023) *Alkali-activated slag & fly ash as sustainable alternatives to OPC: Sorptivity and strength development characteristics of mortar*, Cleaner

- Materials, 8, 100188, <https://doi.org/10.1016/j.clema.2023.100188>.
- Juenger, M. C. G., Snellings, R., Bernal, S. A. (2019), *Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights*, Cement and Concrete Research, 122, 257-273, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.008>.
- Temuujin, J., Surenjav, E., Ruescher, C. H., Vahlbruch, J. (2019), *Processing and uses of fly ash addressing radioactivity (critical review)*, Chemosphere, 216, 866-882, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.112>.
- Chan, C. L., Zhang, M. (2023), *Effect of limestone on engineering properties of alkali-activated concrete: A review*, Construction and Building Materials, 362, 129709, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129709>.
- Ortega-Zavala, D. E., Santana- Carrillo, J. L., Burciaga Díaz, O. Escalante-García. J. I. (2019). *An initial study on alkali activated limestone binders*. Cement and Concrete Research. 120, 267-278. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.04.002>
- Dehui Wang, Caijun Shi, Nima Farzadnia, Zhenguo Shi, Huangfei Jia, Zhihua Ou. (2018). *A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures*. Construction and Building Materials. 181, 659-672. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.075>
- Fei Jin, Kai Gu, Adel Abdollahzadeh, and Abir Al-Tabbaa (2015). *Effects of different reactive MgOs on the hydration of MgO-Activated GGBS paste*. J. Mater. Civ. 27. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001009](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001009)
- Saleh, H. M., Eskander, S. B. (2020). *18 – Innovative cement-based materials for environmental protection and restoration*, in: Samui Pijush, Kim, Dookie, R. Iyer Nagesh, Chaudhary Sandeep (Eds.), *New Materials in Civil Engineering*, Butterworth-Heinemann, pp. 613-641. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03623.x>
- Díaz-Aguilera, J. H. (2024). *Estudio del diseño eficiente, optimización, durabilidad y sostenibilidad de una pasta de mortero activado alcalinamente con base en metacaolín y piedra caliza*. Doctorado thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León. <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/27180>
- Xiang, J., Liu, L., Cui, X., He, Y., Zheng, G., Shi, C. (2018). *Effect of limestone on rheological, shrinkage and mechanical properties of alkali – Activated slag/fly ash grouting materials*. Construction and Building Materials. 191, 1285-1292. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.209>
- Burciaga-Díaz, O., Betancourt-Castillo, I. E. (2018). *Characterization of novel blast-furnace slag cement pastes and mortars activated with a reactive mixture of MgO-NaOH*. Cement and Concrete Research. 105, 54-63. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.002>
- Kalinkin, A. M., Gurevich, B. I., Myshenkov, M. S. Chislov, M. V., Kalinkina, E. V., Zvereva, I. A., Cherkezova-Zheleva, Z., Paneva, D., Petkova, V. (2020). *Synthesis of Fly Ash-Based Geopolymers: Effect of Calcite Addition and Mechanical Activation*. Minerals. 10(9):827. <https://doi.org/10.3390/min10090827>
- Juan, H., Weihao, Z., Wenbin, B., Tingting, H., Junhong, H., Xuefeng, S. (2021). *Effect of reactive MgO on hydration and properties of alkali-activated slag pastes with different activators*, Construction and Building Materials, 271, 121608, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121608>
- Jiang, Y., Jia, Y., Zou, X., Zhang, J., Zou, Y. (2023). *Evolution mechanism of the low-carbon MgO-based alkali-activated system under different heat-treatment conditions*. Materials Science and Technology, 39(18), 3220–3228. <https://doi.org/10.1080/02670836.2023.2245659>.
- Mendes, B. C., Pedroti, L. G., Maurício, C., Vieira, F., Marvila, M., Azevedo, A. R. G. Franco de Carvalho, J. F., Ribeiro, J. C. L. (2021) *Application of eco-friendly alternative activators in alkali-activated materials: A review*, Journal of Building Engineering, 35, 2021, 102010,

<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.102010>.

Hongqiang, M., Xiaomeng L., Xuan, Z., Xiaoyan N., Youliang F. (2022) *Effect of active MgO on the hydration kinetics characteristics and microstructures of alkali-activated fly ash-slag materials*, Construction and Building Materials, 361, 129677, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129677>.

ASTM C188-17. (2017). *Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement*, ASTM international, West Conshohocken, PA.

ASTM C204 – 11. (2011). *Standard Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus*. ASTM international, West Conshohocken, PA.

Guanqi, W., Biqin, D., Guohao, F., Yanshuai W. (2023). *Understanding reactive amorphous phases of fly ash through the acidolysis*, Cement and Concrete Composites, 140, 105102, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105102>.

Vivek, G., Salman, S., Sandeep, C. (2019) *Characterization of different types of fly ash collected from various sources in Central India*, Materials Today: Proceedings, 18, Part 7, 5076-5080, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.503>.

Shand, M. A. (2006). *The Chemistry and Technology of Magnesia*, Wiley, Hoboken, NJ, USA.

Zhang, Z., Scherer, G. W. (2021), *Physical and chemical effects of isopropanol exchange in cement-based materials*, Cement and Concrete Research, 145, 106461, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106461>.

Wang, D, Gao, X., Wang, R., Larsson, S., Benzerzour, M. (2020). *Elevated curing temperature-associated strength and mechanisms of reactive MgO-activated industrial by-products solidified soils*. Marine Georesources & Geotechnology, 38(6), 659–671. <https://doi.org/10.1080/1064119X.2019.1610817>

Xinyuan K, Bernal, S. A., Provis, J. L. (2017). *Uptake of chloride and carbonate by Mg-Al and Ca-Al layered double hydroxides in simulated pore solutions of alkali-activated slag cement*, Cement and Concrete Research, 100, 1-13, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.015>.

Karunadasa, K. S. P., Manoratne, C. H., Pitawala, H.M., Rajapakse, R.M.G. (2019). *Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high temperature X-ray powder diffraction*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 134, 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2019.05.023>.

(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369719301970>)

Wang, Z., Park, S., Khalid, H. R., Lee, H. K. (2021) *Hydration properties of alkali-activated fly ash/slag binders modified by MgO with different reactivity*, Journal of Building Engineering, 44, 103252. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103252>.

Firdous, R., Hirsch, T., Klimm, D., Lothenbach, B., Stephan, D. (2021). *Reaction of calcium carbonate minerals in sodium silicate solutions and its role in alkali-activated systems*. Minerals Engineering. 165, 106849. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106849>.

Schade, T., Bellmann, F., Middendorf, B. (2022). *Quantitative analysis of C-(K)-A-S-H-amount and hydrotalcite phase content in finely ground highly alkali-activated slag/silica fume blended cementitious material*, Cement and Concrete Research, 153, 2022, 106706, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106706>.

Burciaga-Díaz, O., Betancourt-Castillo, I. E., Escalante-García, J. I. (2023). *Limestone and class C fly ash blends activated with binary alkalis of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaOH and MgO-NaOH: Reaction products and environmental impact*. Cement and Concrete Composites, 137, 104949. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104949>

Andrew, R. M. (2019), *Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production*, Earth Science Data (1928-2018), <http://doi.org/10.5194/essd-2019-152>.

Mobasher, N., Bernal, S. A., Provis, J. L. (2016) *Structural evolution of an alkali sulfate activated slag cement*, Journal of Nuclear Materials, Volume 468, 97-104.

<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.11.016>.

Li, C. H., Jiang, L. (2020). *Utilization of limestone powder as an activator for early-age strength improvement of slag concrete*, Construct. Build. Mater. 253, 119257. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119257>.

Lauermannová, A-M., Paterová, I., Patera J., Skrbek, K., Jankovský, O., Bartůněk, V. (2020) *Hydrotalcites in Construction Materials*. Applied Sciences. 10(22):7989. <https://doi.org/10.3390/app10227989>

Walkley, B., San Nicolas, R., Sani, M. A., Rees, G. R., Hanna, J. V., van Deventer, J. S. J., John L. Provis, J. L. (2016). *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, 89, 2016, 120-135, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.010>.

Bernard, E., Lothenbach, B., Rentsch, D., Pochard, I., Dauzères, A. (2017). *Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H)*. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 99, 2017,142-157, <https://doi.org/10.1016/j.pce.2017.02.005>.

Taewan Kim and Yubin Jun. (2018). *Mechanical Properties of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Activated High-Volume GGBFS Cement Paste*. Advances in Civil Engineering. Vol. 2018, Article ID 8905194, 9 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/8905194>

Ávila-López, U., Almanza-Robles, J.M., Escalante-García, J. I. (2015). *Investigation of novel waste glass and limestone binders using statistical methods*. Constr. Build Mater. 82, 296-303. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.085>

Gao, X., Yu, Q. L., Brouwers. H. J. H. (2015). *Properties of alkali activated slag-fly ash blends with limestone addition*. Cement and Concrete Composites, 59, 119-128. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.01.007>