



PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATRIZES ÁLCALI-ATIVADAS CURADAS À TEMPERATURA AMBIENTE¹

Alexandre Silva de Vargas²
Thiago Nobre³
Rafael Mascarolo⁴
Ângela Borges Masuero⁵
Antônio Cezar Faria Vilela⁵

Resumo

Os cimentos álcali-ativados, muitas vezes denominados geopolímeros, são obtidos a partir da mistura de materiais ricos em aluminossilicatos e soluções alcalinas. Reações de policondensação dos aluminossilicatos produzem materiais com características mecânicas e de durabilidade interessantes para a construção civil. Cimentos álcali-ativados à base de cinzas volantes podem atingir resistências à compressão da ordem de 30 MPa na idade de 1 dia, desde que sejam curadas a temperaturas da ordem de 70°C/24h. Porém, se estas amostras não forem submetidas à cura térmica, as reações de policondensação são muito lentas, inviabilizando a aplicação do material na construção tradicional. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi viabilizar o uso de cimentos álcali-ativados à base de cinzas volantes e metacaulim, curadas à temperatura ambiente. Resistências à compressão da ordem de 8 MPa e 25 MPa foram atingidas nas idades de 7 e 28 dias, apenas submetidas à cura ambiente. Portanto, a partir da combinação de CV e MK foi possível a obtenção de matrizes álcali-ativadas com boas propriedades mecânicas, sem a necessidade da cura térmica.

Palavras-chave: Álcali-ativação; Geopolímeros; Cinzas volantes; Metacaulim.

MECHANICAL PROPERTIES OF MATRICES OF ALKALI-ACTIVATED CURED AT ROOM TEMPERATURE

Abstract

The alkali-activated cements, often called geopolymers, are obtained from the mixture of materials rich in aluminosilicates and alkaline solutions. Polycondensation reactions of aluminosilicates produce materials with interesting mechanical and durability for construction. Cements alkali-activated fly ash-based can reach compressive strengths of about 30 MPa at the age of 1 day, provided they are cured at temperatures of 70°C/24h. However, if these samples are not subjected to thermal curing, the polycondensation reactions are very slow, preventing the application of traditional construction material. In this sense, the objective was to allow the use of alkali-activated on fly ash and metakaolin-based cement, cured at room temperature. Compressive strength of about 8 MPa and 25 MPa were reached at ages 7 and 28 days, subject only at room temperature. Therefore, from the combination of CV and MK was possible to obtain alkali-activated cement with good mechanical properties without the need of the thermal curing.

Key words: Alkali-activation; geopolymers, fly ash, metakaolin.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Prof. Dr. Universidade Feevale.

³ Graduando em Química Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

⁴ Eng Civil, mestrando NORIE/UFRGS.

⁵ Prof. Dr. Escola de Engenharia/UFRGS.

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de álcali ativação (AA) é classificada como a terceira geração do cimento e constitui uma alternativa ao cimento Portland tradicional com durabilidade superior e menor impacto ambiental.

Conforme Palomo, Grutzeck e Blanco⁽¹⁾ o processo de AA consiste na transformação de estruturas vítreas em compostos compactos e cimentantes. Torgal, Castro-Gomes e Jalali⁽²⁾ complementa que ocorrem duas etapas: a dissolução da sílica e alumina da matéria-prima e a policondensação e endurecimento dos produtos de reação em uma estrutura polimérica. As reações que ocorrem são exotérmicas e tem a função de dissolução, acontecendo assim o desarranjo das ligações Si-O-Si e Al-O-Al, em que os íons de silício e alumínio passam para uma solução. Com o tempo, os produtos gerados da desestruturação começam a acumular-se, liberando calor mínimo, e posteriormente condensam-se, formando cadeias de SiO₄ e AlO₄ ligadas alternadamente compartilhando átomos de oxigênio. Assim, é gerado o produto cimentício.

O metacaulim (MK), por se tratar de um material composto de sílica e alumínio, com características pozolânicas, é uma alternativa para produção de cimento de baixa emissão de CO₂.⁽³⁾ O MK adquire suas características pozolânicas no processo de calcinação ao qual é submetido, entre 650 e 800°C, dependendo da pureza e cristalinidade da argila caulínica utilizada.⁽⁴⁾ A tecnologia de álcali-ativação é utilizada, neste caso, para promover o potencial reativo deste material, que é gerado durante a calcinação pela perda das hidroxilas ligadas à sílica e ao alumínio.⁽⁵⁾

Conforme Van Jaarsveld et al.⁽⁶⁾ é importante que o meio esteja fortemente alcalino para dissolver a sílica e alumina, bem como hidrolisar a superfície das matérias-primas, para gerar a policondensação dos aluminossilicatos. Para tal, podem ser utilizadas algumas substâncias como NaOH, Na₂SiO₃, KOH, entre outros.

Em relação às cinzas volantes (CV), Palomo, Grutzeck e Blanco⁽¹⁾ realizaram estudos comparativos de ativadores alcalinos, cujos experimentos mostraram que quando a solução ativadora contém silicatos, as reações ocorrem em taxas mais elevadas do que quando os ativadores contêm somente hidróxidos. Verificaram também que amostras preparadas com solução combinada de Na₂SiO₃ e NaOH, curadas à 85°C/24 h, atingiram resistências à compressão da ordem 54 MPa na idade de um dia. Entretanto, quando as amostras à base de CV são curadas à temperatura ambiente, o processo de policondensação dos aluminossilicatos é muito lento e conseqüentemente o ganho de resistência das amostras endurecidas é demorado, o que pode inviabilizar o seu uso na construção convencional.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi viabilizar o uso de cimentos álcali-ativados à base de CV e MK, curados à temperatura ambiente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

2.1.1 Metacaulim

Foi adotado neste trabalho um caulim de menor reatividade, que se localiza sobre as camadas de caulim puro. Este material foi coletado na região de Pantano Grande/RS, sendo submetido a tratamento térmico à temperatura de 850°C/2h e resfriado à temperatura ambiente. O material calcinado será denominado

metacaulim MK. Nas figuras 1 e 2 são apresentados os espectros de difração de raios X (DRX) do caulim e do MK, respectivamente.

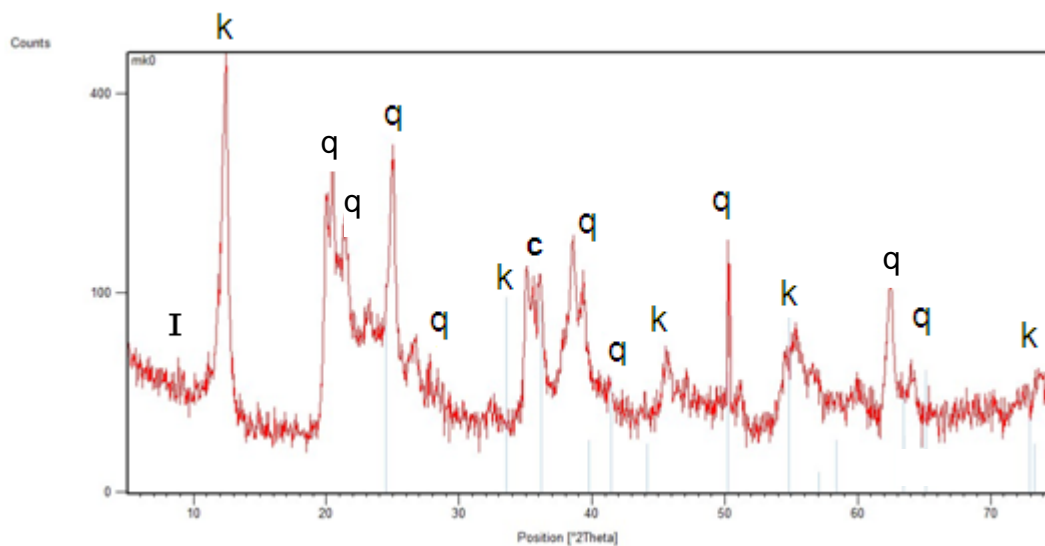


Figura 1. Espectro de DRX do caulim antes da calcinação

Na Figura 1 é possível observar que a amostras de caulim é basicamente composta de compostos cristalinos, com picos característicos de caulinita (k) e quartzo (q), carbonato de cálcio (c) e illita (I).

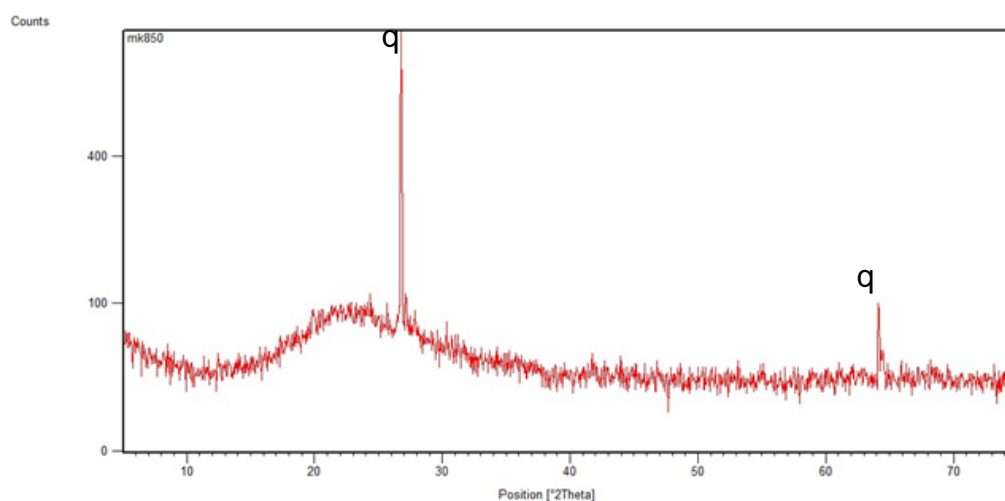


Figura 2. Espectro de DRX do metacaulim obtido à 850°C/2h

Comparando o espectro de DRX da amostra de caulim in natura (Figura 1) com o espectro do metacaulim (Figura 2) é possível verificar o efeito da temperatura (850°C) na amorfização do caulim, onde se percebe que entre 20 e 30 2 θ há um halo característico de um material amorfo. Ainda são identificados picos cristalinos de quartzo (q), contudo, em menor quantidade quando comparado aos picos mostrados na Figura 1. Não foram identificados picos característicos de caulinita, de carbonato de cálcio e nem de illita o que mostra a eficiência da temperatura adotada no preparo da amostra de caulim.

Na Tabela 1 é apresentada a composição química do MK, determinada por fluorescência de raios X.

Tabela 1. Composição química do metacaulim (% em massa)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	K ₂ O	SO ₄
58,39	38,2	0,11	1,7	0,27	1,24	0,24	0,18	0,17

Na Figura 3 pode ser observado o aspecto morfológico das partículas de MK, obtida com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

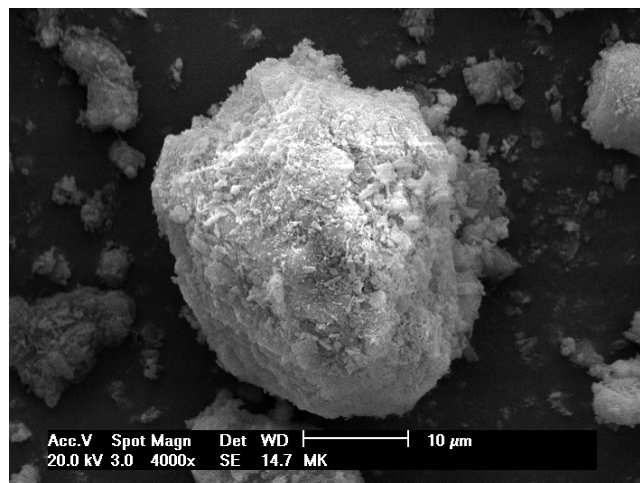


Figura 3 – Micrografia do MEV de uma partícula de MK (4.000X).

Na Figura 3 pode ser verificado que as partículas de MK utilizadas apresentaram tamanhos entre 5 µm e 30 µm, apresentando formas irregulares.

2.1.2 Cinza volante

A cinza volante (CV) utilizada nesta pesquisa foi gerada em uma usina termelétrica localizada no estado do Rio Grande do Sul. A composição química do material pode ser conferida na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química da cinza volante (% em massa)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	K ₂ O	SO ₄
70,79	14,65	2,65	5,90	0,132	2,195	0,261	2,35	0,496

A partir dos dados da Tabela 2, constata-se que a CV (classe F, segundo a ASTM C 6128-03⁽⁷⁾) possui baixo teor de cálcio e é constituída preponderantemente por SiO₂ e Al₂O₃.

O espectro de difração de raios X mostrou características típicas de um material policristalino, contendo picos de quartzo, mulita e hematita, com a possível presença de fase amorfa.

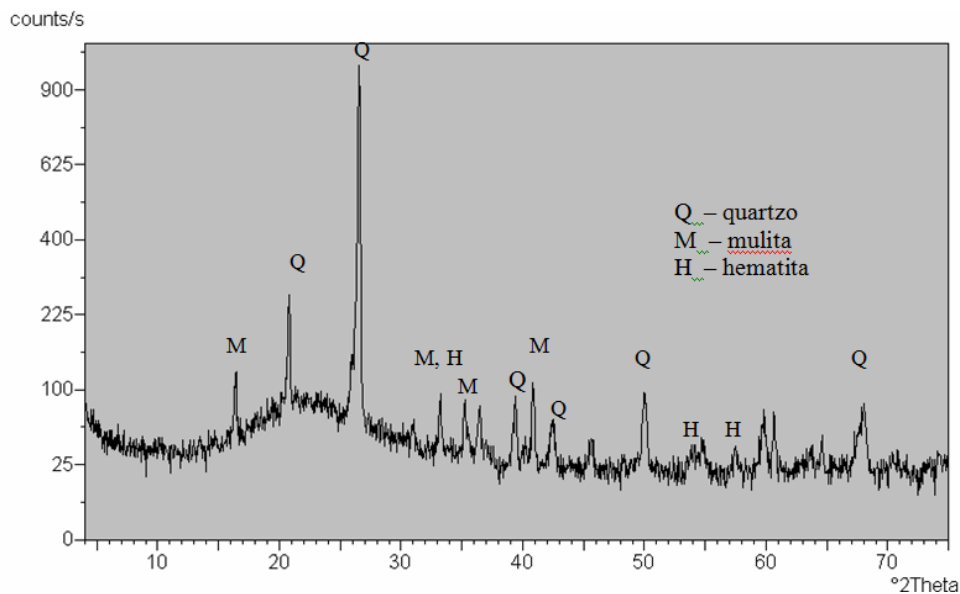


Figura 4. Espectro de difração de raios X da amostra de cinza volante

2.1.3 Ativadores alcalinos

Os ativadores alcalinos empregados foram o hidróxido de sódio – NaOH - do tipo comercial, com pureza de 98%, e o silicato de sódio comercial - Na₂SiO₃ (32,55% de SiO₂ e 15,10% de Na₂O).

2.1.4 Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado foi areia quartzosa (com massa específica de 2,6 g/cm³) de dimensões padronizadas em 4 faixas granulométricas – 1,2; 0,6; 0,30 e 0,15 mm, representando cada uma 25% do agregado miúdo. A areia adotada nesse trabalho segue o padrão secundário para a areia normal do Rio Tietê a partir da areia do Rio Guaíba.

2.2 MÉTODO

As argamassas foram moldadas a partir de diferentes teores de MK e CV, alcali-ativadas com solução simples de NaOH e solução combinada de NaOH e Na₂SiO₃, conforme Tabelas 3 e 4. É importante mostrar que para o preparo das argamassas a relação aglomerante:agregado miúdo foi de 1:3. Ou seja, em massa, uma parte é o aglomerante (MK e a CV) e três partes é o agregado miúdo (25% de cada granulometria de areia), conforme NBR 7215.⁽⁸⁾

Tabela 3. Composição das argamassas à base de cinzas volantes (CV) e metacaulim (MK) alcali-ativadas a partir de solução de Na₂SiO₃

Ativador alcalino Na ₂ SiO ₃ (%)*	% das matérias-primas utilizadas como precursor geopolimérico		
	70% CV ; 30% MK	50% CV; 50% MK	30% CV; 70% MK
34	M1		M4
38		M2	
42	M5		M3

* Em relação à massa dos aglomerantes

Tabela 4. Composição das argamassas à base de cinzas volantes (CV) e metacaulim (MK) álcali-ativadas a partir de solução combinada de NaOH e Na₂SiO₃

Ativador alcalino (%): Na ₂ SiO ₃ (S) e NaOH (N)	% das matérias-primas utilizadas como precursor geopolimérico		
	70% CV; 30% MK	50% CV; 50% MK	30% CV; 70% MK
50% de S e 50% de N	M10		M7
60% de S e 40% de N		M6	
70% de S e 30% de N	M8		M9

As argamassas foram lançadas em moldes cilíndricos de Ø 5 cm e altura de 10 cm e mantidas à temperatura ambiente até completaram as idades de 7 e 28 dias, quando foram submetidas aos ensaios de resistência à compressão.

3 RESULTADOS

Nas Figuras 5 e 6 são apresentados os resultados de resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas preparadas com solução ativadora simples de Na₂SiO₃ e com solução combinada de NaOH+Na₂SiO₃, respectivamente, nas idades de 7 dias e 28 dias.

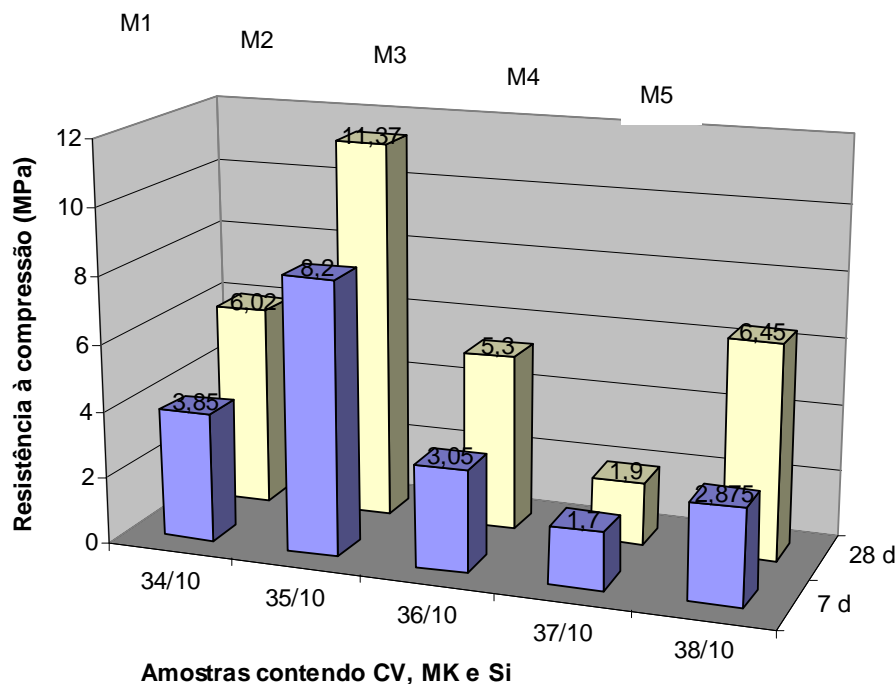


Figura 5 – Resistência à compressão das argamassas à base de cinzas volantes e metacaulim álcali-ativadas preparadas a partir de solução de Na₂SiO₃

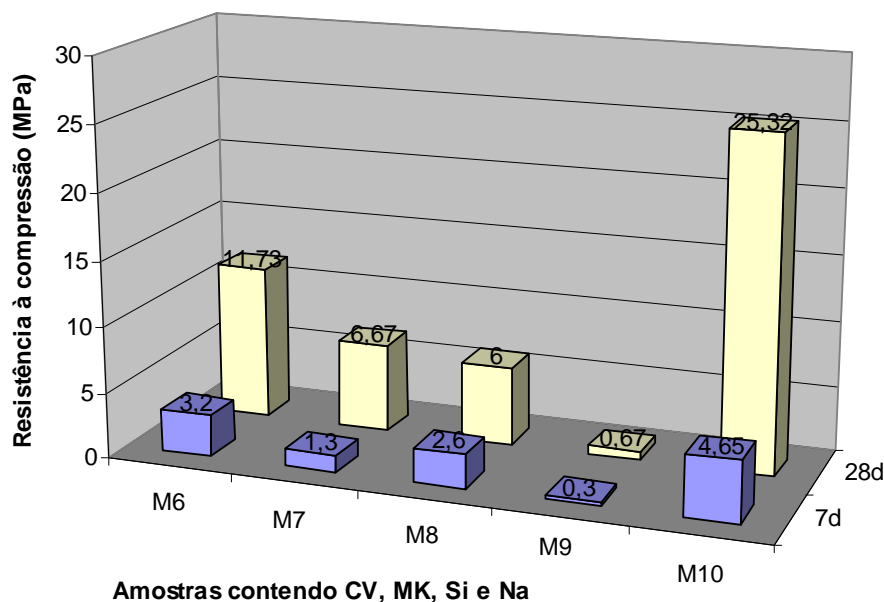


Figura 6 – Resistência à compressão das argamassas à base de cinzas volantes e metacaulim álcali-ativadas preparadas a partir de solução combinada de NaOH e Na₂SiO₃

4 DISCUSSÃO

O comportamento da resistência à compressão com o emprego do MK tem mostrado eficiência e algumas diferenças decorrentes da proporção empregada em cada amostra. Os resultados demonstraram que a substituição de CV por MK, dependendo da composição do ativador, contribuiu para elevar a resistência das matrizes álcali-ativadas. Além disso, amostras preparadas com 100% de CV, independente do ativador, não apresentaram resistência, mesmo na idade de 28 dias (resultados não apresentados nas Figuras 5 e 6). Este resultado está de acordo com SHI,⁽⁹⁾ que verificou que amostras à base de CV curadas à 20^oC não possuíam qualquer resistência à compressão naquela idade. Isto mostra que a álcali-ativação de amostras preparadas apenas com CV é viabilizada tecnicamente com o uso de cura térmica, o que limita a aplicação do material na construção civil.

No presente trabalho, o uso combinado de MK e CV viabilizou o processo de policondensação dos aluminossilicatos das amostras contendo 70% de CV e, desta forma, ganhos de resistência ao longo do tempo. Isto mostra que o uso combinado de matérias-primas pode elevar o desempenho mecânico de amostras álcali-ativadas, como mostrado por Davidovits e Sawyer⁽¹⁰⁾ em amostras à base de MK e escórias de alto forno. Neste trabalho, resistências da ordem de 24 MPa foram atingidas na idade de 4 h, apenas submetidas à cura ambiente.

Além da combinação de matérias-primas, com base nas Figuras 5 e 6, é possível verificar que a solução combinada de Na₂SiO₃ e NaOH proporcionou maior resistência nas amostras álcali-ativadas do que apenas o uso de solução ativadora à base de Na₂SiO₃, de acordo com os resultados apresentados por Palomo, Grutzeck e Blanco.⁽¹⁾ Sob o ponto de vista apenas da concentração do ativador alcalino, foi verificado que o aumento da concentração do Na₂SiO₃ (Tabela 3) não contribuiu para elevar a resistência das amostras álcali-ativadas (Figura 5), diferente de trabalhos apresentados por Hardjito e Rangan,⁽¹¹⁾ onde amostras à base de CV álcali-ativadas com solução NaOH 14M (48 MPa) obtiveram resistência superior às

amostras preparadas com solução 8M (17 MPa), e Bakharev,⁽¹²⁾ que verificou que elevando a concentração do NaOH de 6% para 8% a resistência à compressão aumentou de 15 MPa para 45 MPa em amostras à base de cinzas volantes. Porém, Palomo, Grutzeck e Blanco⁽¹⁾ verificaram que concentrações mais elevadas do ativador não significaram em acréscimo na resistência. Ao contrário, observaram que amostras ativadas com solução NaOH 12 M obtiveram resistências à compressão superiores (34,6 MPa) às atingidas por aquelas amostras que foram preparadas com solução 18 M (23,3 MPa), sob as mesmas condições de cura (85°C/24h). A presença de OH⁻ livres na matriz álcali-ativada poderá modificar a estrutura geopolimérica e, conseqüentemente, conduzir a perdas mecânicas. Portanto, além da influência das matérias-primas e condições de cura, a concentração da solução alcalina é importante para otimizar o desempenho mecânico das amostras álcali-ativadas. Teores altos podem conduzir a uma supersaturação e, conseqüentemente, cristalização de álcalis na matriz endurecida, causando decréscimo da resistência. Por outro lado, quando as concentrações estiverem abaixo do ideal, não haverá um ambiente alcalino que permita uma polimerização eficiente dos aluminossilicatos e, conseqüentemente, baixas resistências serão atingidas, como mostrado por Fernández-Jiménez et al.⁽¹³⁾

5 CONCLUSÃO

Cinzas volantes álcali-ativadas a partir de solução simples (Na₂SiO₃) ou combinada (NaOH + Na₂SiO₃) não apresentaram resistência à compressão, mesmo na idade de 28 dias, curadas à temperatura ambiente;

O uso combinado de metacaulim e cinzas volantes contribuiu para o ganho de resistência à compressão das amostras álcali-ativadas, atingindo resistências de 4 MPa (7 dias) e 25 MPa (28 dias), curadas à temperatura ambiente;

O uso combinado de ativadores alcalinos (NaOH e Na₂SiO₃) conduziu a resistências mais elevadas nas amostras álcali-ativadas (MK+CV) do que àquelas em que foi utilizada apenas solução simples de Na₂SiO₃;

Amostras preparadas a partir de solução simples de Na₂SiO₃, com 34% de solução em relação à massa das matérias-primas (MK e CV), proporcionaram resistências mais elevadas do que amostras preparadas com solução de maior concentração (42% em relação à massa das matérias-primas), o que demonstra que existe uma concentração ideal do ativador que proporciona maior policondensação dos aluminossilicatos, e, daí, maior resistência nas amostras endurecidas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERGS pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 PALOMO, A., GRUTZECK, M.W., BLANCO, M.T. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. Cement and Concrete Research, v. 29, p. 1323-1329, 1999.
- 2 TORGAL, Pacheco Fernando; CASTRO-GOMES, João Paulo.; JALALI, Said. Ligantes geopoliméricos: Uma alternativa ambiental ao cimento Portland no contexto da economia do carbono. Disponível em: < www.c-made.ubi.pt/.../revista_betão_2005_Ligante%20geopoliméricos%20uma%20alternativa.pdf > Acesso em: 06 jan. 2011.



- 3 LI, C.; SUN, H., LI, L. A review: the comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. *Cement and Concrete Research*, v. 40, p. 1341-1349, 2010.
- 4 GLEIZE, J. P., CYR, M., ESCADEILLAS, G. Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes. *Cement & Concrete Composites* v. 29, p. 80-87, 2007.
- 5 FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. MONZÓ, M., VICENT, M., BARBA, A., PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.108, p. 41-49, 2008.
- 6 VAN JAARVELD, J. G. S., et al. The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part I. Theoria and Applications. *Minerals Engineering*, v.10, n 7, p. 659-667, 1997.
- 7 American Society For Testing And Materials (ASTM). "Standard Specification for Coal Fly ash and Raw or Calcined Original Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete". ASTM C618/98. In: *Annual Book of ASTM*, V. 04.02, Philadelphia, 1998.
- 8 Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7215: cimento Portland – determinação da resistência à compressão, Rio de Janeiro, 1996.
- 9 SHI, C. Early microstructure development of activated lime-fly ash pastes. *Cement and Concrete Research*, V. 26, n. 9, p. 1351-1359, set. 1996.
- 10 DAVIDOVITS, J.; SAWYER, J. L. Early high-strength mineral polymer. United States Patent 4,509,985, p. 10, 9 de Abril de 1985.
- 11 HARDJITO, D.; RANGAN, B. V. Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. In: *RESEARCH REPORT GC 1*, 2005, Perth. Faculty of Engineering Curtin University of Technology, Perth, Australia 2005, p. 1-94.
- 12 BAKHAREV T. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 1224-32, 2005.
- 13 FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; LACHOWSKI, E. E.; PALOMO, A.; MACPHEE, D. E. Microstructural characterization of alkali-activated PFA matrices for waste immobilisation. *Cement and Concrete Composites*, v. 26, p. 1001-1006, 2004.