

ATIVACÃO ALCALINA DE CINZAS VOLANTES UTILIZANDO SOLUÇÃO COMBINADA DE NaOH E Ca(OH)₂¹

Alexandre Silva de VARGAS²; Denise C. C. Dal MOLIN³; Antônio C. F. VILELA⁴; Said JALALI⁵; João Paulo Castro GOMES⁶

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento da resistência à compressão, ao longo do tempo, em amostras de argamassas à base de cinzas volantes álcali-ativadas. Como ativador alcalino foi utilizada uma solução combinada de NaOH e Ca(OH)₂. A cura das amostras foi realizada de duas formas distintas. Na primeira, as amostras foram mantidas em estufa à 70°C/12 hs e à temperatura constante de 22°C em sala climatizada até a idade de ensaio. Apesar de serem obtidas resistências da ordem de 20 MPa nas primeiras 24 hs, houve decréscimo da resistência a partir da idade de 7 dias. Verificado esse comportamento, um segundo método de cura foi adotado. Para isso, o traço utilizado para o preparo de novas argamassas foi o mesmo adotado no método anterior. Porém, foram submetidas à temperatura constante de 70°C até a idade de ensaio. Nesse caso, as amostras apresentaram decréscimo mais acentuado da resistência em menor espaço de tempo, quando comparado às amostras curadas no primeiro método. Como estudos complementares foram realizadas análises microestruturais da CV antes e depois da ativação, utilizando o MEV/EDS.

Palavras chaves: cinzas volantes; ativação alcalina; resíduos;

¹ 61º CONGRESSO ANUAL DA ABM, de 24 a 27 de julho, Rio de Janeiro/RJ

² Eng. Civil, Msc. – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)- alevar@cpgec.ufrgs.br

³ Eng. Civil, Professora Dra. – UFRGS

⁴ Eng. Metalúrgico, Professor Dr. - UFRGS

⁵ Eng. Civil, Professor Dr. Universidade do Minho/Portugal

⁶ Eng. Civil, Professor Dr. Universidade da Beira Interior/Portugal

1) Introdução

As cinzas volantes (CV) são um subproduto obtido na geração de energia elétrica, a partir do carvão mineral, em usinas termelétricas. Como possuem propriedades pozolânicas, são adquiridas pelas indústrias cimenteiras e concreteiras. Entretanto, estas não conseguem absorver toda a cinza gerada, havendo sérios problemas ambientais e econômicos quanto a sua disposição.

Como exemplo, cita-se a termelétrica Presidente Médice, localizada na cidade de Candiota – RS, na qual apenas 15% da CV gerada é comercializada. O excedente é disposto no meio ambiente como material de aterro nas áreas de extração do carvão mineral.

Como possível solução para as CV excedentes das termelétricas, se tem os cimentos álcali-ativados. Estes cimentos são diferentes dos cimentos Portland, pois são obtidos em um ambiente fortemente alcalino, não sendo necessária a presença de clínquer.

Palomo et al. (1999) mostram que a ativação alcalina é um processo químico que permite ao usuário transformar estruturas vítreas (parcialmente ou totalmente amorfo e/ou metaestável) em um compósito bem compactado e cimentante. Van Jaarsveld et al. (1997) complementam que o ambiente fortemente alcalino é necessário para que seja possível a quebra das ligações originais da matéria-prima e promover sua polimerização.

Para Fernández-Jiménez et al. (2005), o estudo da ativação alcalina poderia ser dividido em 2 modelos principais:

- ativação das escórias granuladas de alto-forno (EGAF), que apesar de pesquisada e utilizada há bastante tempo, ainda persistem algumas controvérsias a respeito da natureza dos produtos de reação;
- ativação de certas argilas calcinadas (principalmente o metacaulim) e de CV. Esse modelo, por ser bem mais recente quando comparado ao primeiro, tem ganhado destaque na literatura nos últimos anos.

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

- composição do material a ser ativado: essencialmente, Si e Ca no primeiro caso, enquanto Si e Al dominantes no segundo;
- concentração do ativador: baixo ou moderado para o primeiro modelo e alto para o segundo.

Trabalhos como o de Roy (1999), Barbosa et al. (2000), Silva et al. (2002), Puertas et al. (2003), têm mostrado que produtos à base de cimentos álcali-ativados muitas vezes apresentam características mecânicas, de durabilidade e ambientais superiores às dos produtos à base de cimento Portland.

Resistências à compressão da ordem 40 MPa foram obtidas em pastas à base de CV álcali-ativadas em apenas 2 hs, bastando para isso cura térmica a 85°C (Palomo et al. 1999).

Desta forma, esse trabalho teve como objetivo principal obter produtos com boas características mecânicas a partir da ativação alcalina de CV utilizando solução combinada de NaOH e Ca(OH)₂. Como estudos complementares foram realizadas análises microestruturais da CV antes e depois da ativação, utilizando o MEV/EDS, assim como avaliado o desempenho mecânico de matrizes não ativadas com NaOH quando submetidas à temperatura constante de 70°C.

2) Procedimentos Experimentais

2.1) Materiais

A CV foi proveniente de uma usina termelétrica localizada no RS. O espectro de difração de raios X – Figura 1 - mostrou características de um material amorfo, contendo picos cristalinos de quartzo, mulita e hematita.

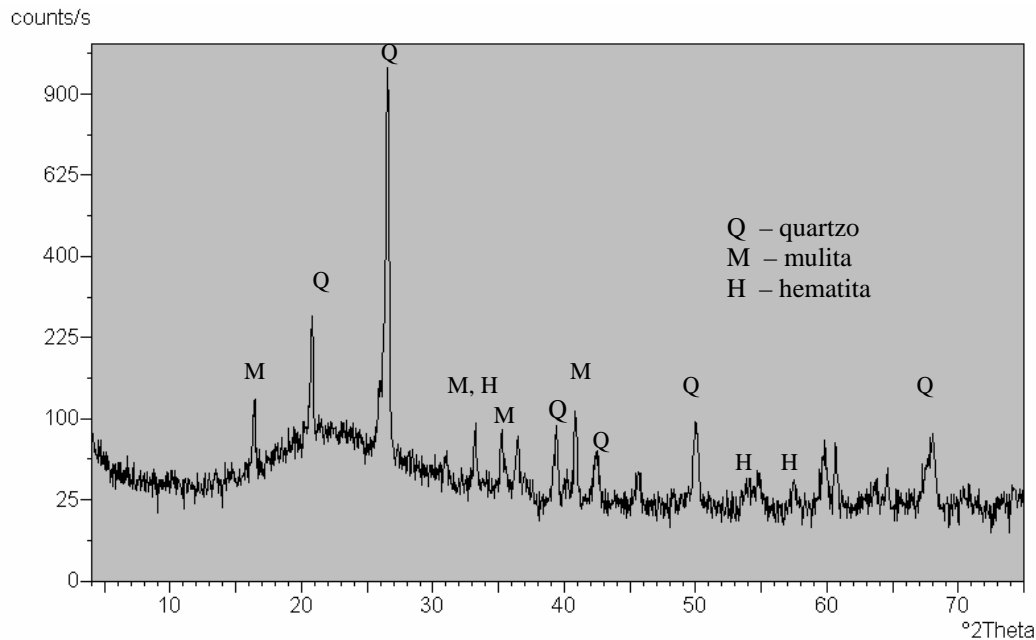


Figura 1. Espectro de difração de raios X da amostra de cinza volante

O diâmetro médio das partículas de cinza foi 29,21 μm , determinado com o auxílio do granulômetro à laser marca CILAS. A massa específica de 2,05 g/cm^3 foi determinada utilizando os procedimentos da NBR 6474 (ABNT, 1984). A composição química da cinza foi determinada por fluorescência de raios X e esta apresentada na forma de óxidos na tabela 1.

Tabela 1 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

O agregado miúdo utilizado foi areia quartzosa de dimensão máxima de 4,8 mm e módulo de finura de 2,55.

O NaOH e o Ca(OH)₂ utilizados apresentavam pureza de 97% e 99%, respectivamente.

2.2) Metodologia

Em um misturador magnético, nos 10 minutos iniciais, foram misturados o NaOH e a água. A essa solução foi adicionado o Ca(OH)₂ e realizada a mistura por mais 15 minutos, sendo obtida a solução ativadora. Essa solução foi utilizada apenas quando completado seu resfriamento.

Na tabela 2 estão apresentadas as relações molares utilizadas para o preparo das argamassas álcali-ativadas. Essas relações são referentes ao conjunto CV + ativadores e foram estabelecidas a partir da composição química da CV e do índice de pureza dos ativadores alcalinos. A relação água/aglomerante adotada para o preparo das argamassas foi de 0,54. Esse índice leva em

consideração a água presente no NaOH. A relação em massa de CV:agregado miúdo foi de 1:2.

A mistura da CV e da solução ativadora foi realizada em uma argamassadeira. Para essa mistura o equipamento foi mantido em baixa velocidade nos 4 minutos iniciais e em alta velocidade nos 3 minutos finais. Mesmo procedimento de mistura foi realizado entre a pasta álcali-ativada e o agregado miúdo. A argamassa álcali-ativada foi lançada em moldes cúbicos de aresta de 5 cm.

A cura da argamassa foi realizada de duas formas distintas. Na primeira, as amostras foram mantidas em estufa à 70°C/12hs, e após esse período foram colocadas em sala climatizada à temperatura constante de 22°C. As idades adotadas para a determinação da resistência à compressão foram de 4 hs, 6 hs, 8 hs, 10 hs, 12 hs, 24 hs, 48 hs, 7 dias e 28 dias. Essas idades são contadas a partir do momento que as amostras foram colocadas em estufa. Como foi verificado decréscimo da resistência dessas amostras a partir da idade de 7 dias, foram preparadas novas amostras de argamassa utilizando as mesmas relações molares mostradas na tabela 2. Porém, a cura dessas amostras foi realizada à temperatura constante de 70°C até a idade de ensaio. Esse procedimento foi adotado com o propósito de acelerar as reações deletérias e verificar o valor da resistência na idade de 28 dias. As resistências apresentadas na tabela foram obtidas a partir da resistência média de 3 corpos-de-prova (CP).

Tabela 2 Relações molares utilizadas para o preparo das amostras álcali-ativadas.

Relações molares (cinza volante + ativadores)	
S/Al	8,19
C/S	0,22
N/Al	2,47
N/S	0,30

S = SiO₂ ; C = CaO; Al = Al₂O₃;

As pastas analisadas no MEV/EDS foram preparadas utilizando as mesmas relações molares mostradas na tabela 2. A cura foi realizada à temperatura 70°C/12hs e em sala climatizada a 22°C. A caracterização microestrutural foi realizada nas amostras com idade de 28 dias.

3.0) Resultados e Discussão

3.1) Resistência à compressão de argamassas à base de CV álcali-ativadas

Na tabela 3 são apresentadas as resistências à compressão das amostras de argamassas à base de cinzas volantes álcali-ativadas, em distintas idades, submetidas aos dois métodos de cura: 70°C/12hs, e a 22°C até a idade de ensaio; temperatura constante de 70 °C até a idade de ensaio.

Tabela 3 Resistência à compressão de amostras de argamassas à base de cinzas volantes álcali ativadas submetidas aos dois métodos de cura

Idade (horas)	Resistência (MPa)	
	Cura térmica 70 °C	
	12 hs*	até idade de ruptura
4	0,82	0,59
6	2,71	1,60
8	14,16	9,57
10	14,63	17,53
12	18,47	18,54
24	19,40	21,41
48	20,08	8,88
7 dias	18,35	6,12
28 dias	10,71	5,00

*Após 12 hs em estufa, as amostras foram colocadas em sala a temperatura de 22°C até a idade de ruptura

Na tabela 3 é verificado que as amostras curadas a 70°C/12hs apresentam ganho de resistência até a idade de 48 hs - 20 MPa. Esse resultado é superior aos obtidos em amostras à base de CV álcali-ativadas reportados por Fan et al. (1999), Jueschi et al. (2001), Van Jaarsveld et al. (2002), para a mesma idade de ensaio. Contudo, a partir da idade 7 dias há um decréscimo da resistência verificado até a última idade de ensaio (28 dias). Isso provavelmente está relacionado a reações deletérias, a partir de fases metaestáveis formadas da combinação dos ativadores com a CV. Para as amostras curadas à temperatura constante de 70°C, as reações deletérias foram aceleradas, havendo queda acentuada da resistência a partir da idade de 48 hs. Esse comportamento foi verificado até a idade de 28 dias.

Um estudo complementar mostrou que pastas à base de cinzas volantes álcali-ativadas, preparadas com as mesmas relações molares mostradas na tabela 2, apresentaram decréscimo na resistência à compressão semelhante ao verificado nas argamassas álcali-ativadas (Vargas 200?). Isso descarta uma possível reação álcali-agregado.

Apesar de poucos trabalhos reportarem queda na resistência à compressão, muitas vezes porque a resistência foi determinada em idades iniciais, Yip et al. (2005) verificaram que algumas matrizes à base de metacaulim e EGAF álcali-ativadas mostraram decréscimo da resistência ao longo do tempo, corroborando com os resultados dessa pesquisa. Os autores concluíram que o efeito deletério nas características mecânicas das matrizes álcali-ativadas estava relacionado ao teor de EGAF (contendo 43% de CaO) e ao Ms (relação molar entre o SiO₂/Na₂O). Para um ambiente mais alcalino (Ms = 1,2) o decréscimo da resistência foi percebido nas matrizes que possuíam teores de EGAF a partir de 40%. Por outro lado, para um aumento do Ms = 2 (menor quantidade de Na₂O) foi verificado o decréscimo para as matrizes contendo teores de EGAF a partir de 60%.

Fernández-Jiménez et al. 2003 também verificaram declínio da resistência à compressão entre as idades de 1 e 28 dias em amostras à base de CV ativadas com solução de NaOH (8M) submetidas à cura de 85°C/20 hs. A cinza utilizada apresentava teor de CaO de 9.6%.

Portanto, em matrizes que estejam presentes o Na_2O e o CaO , independente se na forma de ativadores alcalinos ou na forma de compostos constituintes das matérias-primas a serem ativadas, existem relações molares entre o $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ que poderão desencadear reações deletérias nas matrizes no estado endurecido.

3.2) Caracterização microestrutural das pastas à base de CV álcali-ativadas

As figuras 2a e 2b mostram morfologias características das partículas de CV antes do processo de ativação.

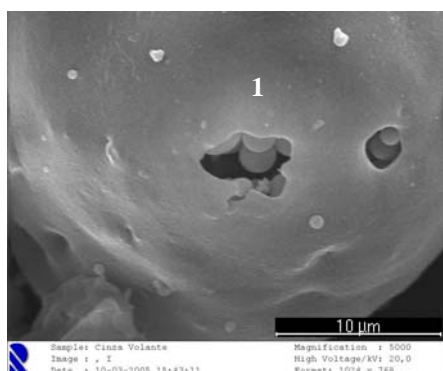


Figura 2a .

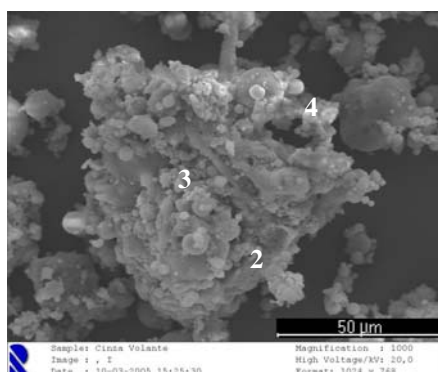


Figura 2b

Morfologia característica da cinza volante (a) Microesferas contidas no interior de uma partícula de maior diâmetro, denominada plerosfera (b) Partículas esféricas angulosas de CV com tamanhos diferenciados

Na figura 2a é observada a presença de microesferas no interior de uma partícula esférica de maior diâmetro, denominada plerosfera. Na figura 2b é observada a presença de partículas esféricas angulosas de CV com tamanhos diferenciados. Os pontos indicados nessas representam as regiões em que foi realizada análise química elementar semi-quantitativa das partículas de CV com o auxílio do EDS. Os resultados dessa análise são mostrados na tabela 4.

Tabela 4 Análise química elementar semi-quantitativa das partículas de cinza volante, determinada com o auxílio do EDS, cujos pontos de análise são apresentados nas figuras 2a e 2b

Posição	Teor (%)						
	O	Al	Si	Fe	Ti	K	Ca
1	45,09	15,26	35,73	1,19	1,24	1,45	-
2	54,26	13,29	29,20	1,99	-	1,23	-
3	42,67	13,59	31,03	8,15	1,21	1,92	1,39
4	61,89	9,64	24,18	1,37	-	1,03	1,88

Os resultados apresentados na tabela 4 mostram que os elementos Si e Al são predominantes na CV. Esses resultados corroboram com os resultados apresentados na tabela 1.

Na figura 3a visualiza-se o aspecto superficial de uma plerosfera que foi parcialmente atacada pela solução alcalina. Na figura 3b observa-se em detalhe a microesfera assinalada na figura 3a.

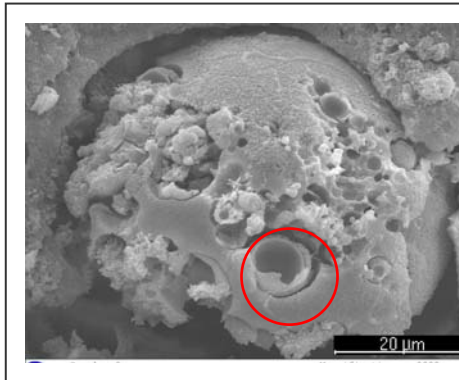


Figura 3a

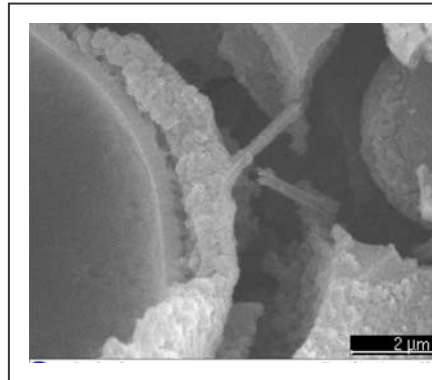


Figura 3b

Ativação alcalina da cinza volante (a) plerosfera parcialmente solubilizada permitindo a visualização das microesferas contidas em seu interior (b) aspecto da casca externa atacada pelo ativador alcalino da microesfera assinalada na figura a

A figura 3a mostra o aspecto da superfície da plerosfera e também das microesferas presentes no seu interior, após seu contato com o ativador alcalino. Observa-se que o ativador alcalino atingiu as microesferas somente após ocorrer a solubilização parcial da casca externa da plerosfera. Como as microesferas apresentam superfícies específicas superiores às das plerosferas, a sua reatividade é bem mais alta e, conseqüentemente, uma matriz mais densa será obtida. Isso mostra que a polimerização da estrutura nas plerosferas ocorre do seu interior (microesferas) para o exterior. Essas observações estão de acordo com o modelo proposto para a ativação alcalina de CV apresentado por Fernandez-Jimenez et al. (2005).

A figura 3b mostra de forma ilustrativa como ocorreu o processo parcial de ativação da microesfera. A solução ativadora, após atacar de modo parcial a região externa da casca da microesfera (aproximadamente 1 µm), não foi suficiente para solubilizá-la de forma efetiva, pois é observado que a região interna da casca (aproximadamente 0,3 µm) permaneceu estável.

Nas figura 4a e 4b são verificadas duas morfologias distintas na matriz álcali-ativada.

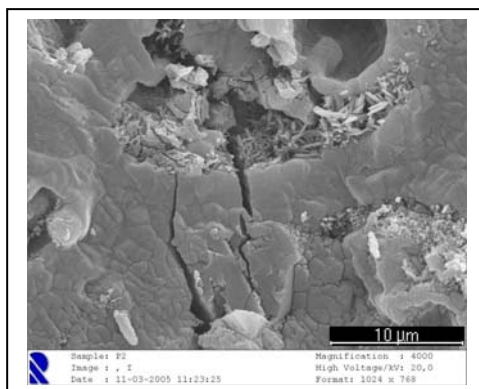


Figura 4a

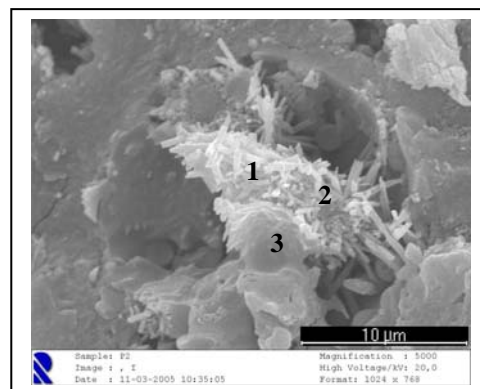


Figura 4b

Formação de cristais na matriz álcali-ativada (a) fissuras na matriz próximas aos cristais formados (b) a formação de compostos cristalinos sem a presença de microfissuras, em região distinta da apresentada na figura 4a

A figura 4a mostra a formação de cristais nos vazios da matriz álcali-ativada. Próximo a essa formação cristalina é verificada a presença de microfissuras, o que num primeiro momento poderia sugerir a formação de compostos expansivos responsáveis pelo aparecimento de tensões e formação de fissuras. Entretanto, Fernández-Fiménez et al. (2004) também observaram com o MEV presença de microfissuras em pastas a base de cinzas volantes álcali-ativadas. Para os autores, essas microfissuras poderiam ser geradas em consequência de alguns fatores: ou a cura térmica (85°C/20h), ou danos mecânicos durante a preparação das amostras, ou a retração por secagem no vácuo do MEV. Não foi possível a realização da análise química semi-quantitativa na região mostrada na figura 4a.

Na figura 4b observa-se um composto cristalino identificado em outra região distinta da observada na figura 4a. Foi realizada a análise química semi-quantitativa dessa estrutura nos pontos 1,2 e 3. Os resultados são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 Análise química elementar semi-quantitativa do composto mostrado na figura 4b, com o auxílio do EDS

Posição	Teor (%)				
	O	Al	Si	Na	Ca
1	51,32	17,40	21,22	5,23	4,81
2	50,50	16,68	24,77	4,82	3,13
3	50,15	22,64	20,32	4,17	2,72

Os resultados mostrados na tabela 5 indicam a presença dos principais elementos formadores da matriz álcali-ativada. Apenas a composição elementar não é suficiente para determinar qual seria o composto formado. Porém, é comum a formação de zeólitas em matrizes álcali-ativadas, como apresentado por Fernández-Jiménez et al. (2004). Além disso, matrizes obtidas de ativadores a base de NaOH, quando em concentrações molares elevadas, podem contribuir para que íons de Na⁺ fiquem livres na matriz e, através de sua reação com o CO₂ da atmosfera, formar o Na₂CO₃.

Assim, a difração de raios X será usada em futuros trabalhos com o objetivo de serem identificados compostos cristalinos que venham a ser formados na matriz álcali-ativada.

4.0) Considerações Finais

- O uso combinado entre NaOH e Ca(OH)₂ como solução ativadora para a CV desencadeou reações deletérias na matriz endurecida e provocou o decréscimo da resistência à compressão ao longo do tempo. Esse decréscimo foi antecipado para aquelas amostras submetidas a cura térmica constante de 70°C até a data de ensaio.
- As relações molares entre ativadores e CV que provocaram reações deletérias na matriz endurecida foram: S/Al 8,19; C/Al 0,22; N/Al 2,47 e N/S 0,30.

- Foram identificadas 3 morfologias nas pastas álcali-ativadas: uma composta de regiões com aspecto massivo; outra apresentando partículas de CV parcialmente solubilizadas; e outra mostrando a formação de produtos em forma de cristais aciculares.
- Apenas o uso do MEV/EDS não foi suficiente para que se pudesse entender o mecanismo de reação deletéria provocada entre os ativadores alcalinos e a CV. O auxílio de outras técnicas como difração de raios X, infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia de ressonância magnética nuclear acoplada com rotação no ângulo mágico podem contribuir para que sejam compreendidos os mecanismos e fenômenos responsáveis pelo decréscimo da resistência nesse material.

Novos estudos podem avaliar distintas relações molares do conjunto CV e ativadores (NaOH e Ca(OH)₂) e identificar se existem relações em que não ocorra o aparecimento de reações deletérias na matriz endurecida.

5.0) Referências bibliográficas

- 1) PALOMO, A. Et al. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323-1329, 1999
- 2) VAN JAARSVELD, J. G. S. et al. The potencial use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theoria and Applications. **Minerals Enginnering**, v. 10, n 7, p. 659 – 667, 1997.
- 3) FERNANDEZ-JIMENEZ et al. Microestructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1204-1209, 2005.
- 4) ROY, D. M. Alkali-activated cements opportunities and challenges. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 249-254, 2005.
- 5) BARBOSA, V. F. F. et al. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymer. **International Journal of Inorganic Materials 2**, p. 309-317, 2000.
- 6) SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. Fibre reinforcement and fracture response in geopolymeric mortars. **Fatigue Fract Eng Mater Struct**, v. 26, p. 167-172, 2002.
- 7) PUERTAS, F.; JUMÉNEZ, A.F. Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated ash/slag pastes. **Cement and Concrete composites**, 25, p. 287-292, 2003
- 8) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6474**. Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da massa específica: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.
- 9) FAN, Y. et al. Activation of fly ash its effects on cement properties. **Cement and Concrete Research**, p. 467- 472, 1999
- 10) JUESHI, Q. et al. Activation of blended cements containing fly ash. **Cement and Concrete Research**, p. 1121-1127, 2001
- 11) VAN JAARSVELD, J. et al. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash - and kaolinite - based geopolymers, **Chemical Engineering Journal**, p. 63-73, 2002
- 12) VARGAS, A. S. Estudos sobre cinzas volantes álcali-ativadas para a obtenção de cimentos especiais. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais – UFRGS. A ser defendida.
- 13) YIP, C. K. et al. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at early stage of alkaline activation. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1688-1697, 2005.
- 14) FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activated fly ashes: properties and characteristic. Proceedings of the 11th on the Chemistry of Cement (ICCC) 11-16 Maio 2003, Durban, Africa do Sul.

Abstract

FLY ASH ALKALI-ACTIVATED WITH NaOH AND Ca(OH)₂ SOLUTION

The main objective of this work was to evaluate the development of the compressive strength, along time, in alkali-activated fly ash mortars. As alkaline activator a combined solution of NaOH and Ca(OH)₂ was used.

The cure of the samples was carried through two distinct forms. In the first one, samples were kept in oven at 70°C during the first 12 hours and at constant room temperature of 22°C afterwards, until the age of testing.

Compressive strength of 20 MPa magnitude were achieved during the first 24 hours, however it started to decrease after the age of 7 days. Considering this behaviour, a second method of curing was adopted for the same mixing proportions. However, mortar samples were kept in oven at 70°C until the age of testing. In this case, compressive strength results decreased more significantly and at earlier ages, when compared with the results of samples cured using the first method.

As complementary to understand the decreasing in compressive strength, microstructural analyses of the fly ash, before and after the activation, have been carried out, using the SEM/EDS.

Key-words

Fly ash, alkali-activation, waste