



International Conference for
Academia and Industry Co-operation

20/11/2023 – 24/11/2023

São Luis - Maranhão - Brasil



International Meeting in Materials
Science and Engineering of Maranhão

DESENVOLVIMENTO DE PASTA GEOPOLIMÉRICA À BASE DE CINZA VOLANTE E ATIVADORES CONVENCIONAIS.

DEVELOPMENT OF GEOPOLYMER PASTE BASED ON FLY ASH AND CONVENTIONAL ACTIVATORS.

Leandro F. Lima¹, Antônio E. M. Paiva¹, Jessica B. Serra¹, João M. S. Nunes¹

1 - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Sao Luis, MA, Brasil.

lima.leandro@acad.ifma.edu.br

ernandes@ifma.edu.br

RESUMO

Os cimentos geopoliméricos são aglomerantes compostos majoritariamente por aluminossilicatos encontrados em resíduos industriais, como as cinzas volantes. Eles são ativados quimicamente por meio de soluções alcalinas e apresentam no seu processo produtivo baixo índice de emissão de gases poluentes, como o CO₂. Este trabalho busca analisar o efeito do teor de Na₂O e dos silicatos solúveis do ativador na resistência à compressão da pasta geopolimérica à base de cinza oriunda da queima do carvão mineral. Realizou-se a caracterização da matéria-prima, definiu-se as matrizes geopolimérica e foram realizados ensaios laboratoriais para a verificação das propriedades mecânicas do material. O aglomerante foi ativado com soluções alcalinas à base NaOH e Na₂SiO₃, utilizando-se os teores de 10%, 12%, 15% e 18% de Na₂O em relação à massa do precursor. A razão molar entre SiO₂/Na₂O variou em 0; 1,25; 1,5 e 1,85 e as razões água/ligante foram fixadas em 0,45 e 0,30. Foram produzidas 16 composições que foram submetidas a ensaios de compressão simples nas idades de cura de 7 e 28 dias. Em geral, todas as matrizes tiveram um ganho de resistências com 28 dias, com melhor desempenho mecânico atribuído à razão água/ligante de 0,30. Já nas amostras com 0,45, o melhor desempenho foi atribuído às pastas com teor de 15% de Na₂O nas razões entre SiO₂/Na₂O de 1,5, mostrando que a adição do silicato é importante, porém deve-se manter o equilíbrio em relação ao hidróxido, pois a dosagem desproporcional de um dos componentes do ativador poderá desencadear patologias.

Palavras chaves: Geopolímeros. Cimento. Álcali-ativados. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Geopolymer cements are binders primarily composed of aluminosilicates found in industrial waste, such as fly ash. They are chemically activated using alkaline solutions and have a low level of greenhouse gas emissions, such as CO₂, during the production process. This study aims to analyze the effect of Na₂O content and soluble silicates of the activator on the

compressive strength of geopolymer paste based on coal fly ash. The raw materials were characterized, geopolymeric matrices were defined, and laboratory tests were conducted to verify the mechanical properties of the material. The binder was activated with alkaline solutions based on NaOH and Na₂SiO₃, using Na₂O content at 10%, 12%, 15%, and 18% relative to the precursor's mass. The molar ratio of SiO₂/Na₂O varied at 0, 1.25, 1.5, and 1.85, and the water/binder ratios were fixed at 0.45 and 0.30. Sixteen compositions were produced and subjected to simple compression tests at curing ages of 7 and 28 days. In general, all matrices showed an increase in strength at 28 days, with better mechanical performance attributed to a water/binder ratio of 0.30. In samples with a ratio of 0.45, the best performance was attributed to pastes with 15% Na₂O at SiO₂/Na₂O ratios of 1.5, indicating that the addition of silicate is important, but a balance with hydroxide is crucial, as an imbalanced dosage of either activator component could lead to issues.

Keywords: Geopolymers. Cement. Alkali-activated. Mechanical properties.

INTRODUÇÃO

Geopolímeros são produtos aluminossilicatos oriundos da policondensação ativada através de uma substância alcalina, podendo ser chamados também de polímeros inorgânicos. Possuem ótimas propriedades mecânicas, melhor durabilidade e resistência ao ataque de ácidos [1,2].

Para que o material geopolimérico apresente um bom desempenho mecânico é de suma importância que se tenha uma boa ativação alcalina, para isso a escolha do material ativador deve ser bem fundamentada. As substâncias mais comuns para esse processo são os hidróxidos de sódio e de potássio, sendo o segundo mais eficaz, porém outros compostos podem ser utilizados dependendo do precursor a ser estudado[3]. Como fonte de silicato solúvel pode ser utilizado o silicato de sódio para compor o ativador e/ou a sílica ativa para potencializar o desempenho mecânico do material.

Para compor o material ligante deve-se ter uma fonte de aluminossilicato, a cinza volante é uma opção para este fim, uma vez que é composta por uma combinação de fases vítreas e amorfas, constituída principalmente pelos óxidos sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), hematita (Fe₂O₃) e cal (CaO) [3,4], ou seja, possui propriedades químicas favoráveis a formação de uma rede geopolimérica. Outra opção é o metacaulim, um dos mais utilizados no mundo no desenvolvimento de cimento geopolimérico e uma boa alternativa devido ao grande acervo de informações literárias.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada a cinza volante (CV) como precursor para a composição da pasta geopolimérica, a sua análise química foi realizada por meio de ensaio de Fluorescência de Raio-X (FRX), e a verificação do tamanho médio e distribuição granulométrica das partículas foi realizada através de Granulometria a laser. O ativador utilizado na pesquisa é composto de duas substâncias alcalinas, o Hidróxido (NaOH) e o Silicato de Sódio (Na₂SiO₃), em proporções ajustadas de acordo com os parâmetros pré-estabelecidos nas matrizes. O quantitativo de Na₂SiO₃ na mistura foi determinado com base no percentual de SiO₂ presente na sua composição total, uma vez que o composto é a única fonte de sílica ativa do ativador cáustico. A quantidade de NaOH também foi controlada com base no valor de Na₂O necessário para composição da mistura, sendo o hidróxido sua fonte primária, produzindo aproximadamente 78% do óxido em meio aquoso.

Através de fontes de pesquisas, estabeleceu-se as razões mais comuns utilizadas por diferentes autores [5,6]. As razões entre os óxidos (SiO₂/Na₂O) que foram de 0,0; 1,25; 1,5; 1,85 para os percentuais de 12%, 15% e 18% de Na₂O e de 0,0; 1,0, 1,5, 1,7 para o teor de 10% de Na₂O.

Os percentuais do Óxido de Sódio, é relativo à massa de CV-E utilizada nas misturas, que em geral foi de 500g para todas as composições. A água utilizada na mistura também foi controlada e ajustada de acordo com a quantidade de sólidos utilizados. Além da água adicionada em cada amostra, o cálculo também levou em consideração a água presente no Silicato de Sódio.

Os corpos de provas foram curados à temperatura ambiente em moldes cilíndricos com dimensões de 3 cm de diâmetro por 5 cm de altura, envoltos por plástico de filme até o enrijecimento da amostra e a sua posterior desmoldagem. O ensaio de resistência mecânica a compressão foi realizado após o ciclo de 7 e 28 dias em temperatura ambiente. A Fig. 1 esquematiza através de um fluxograma, as etapas para a preparação das pastas geopoliméricas

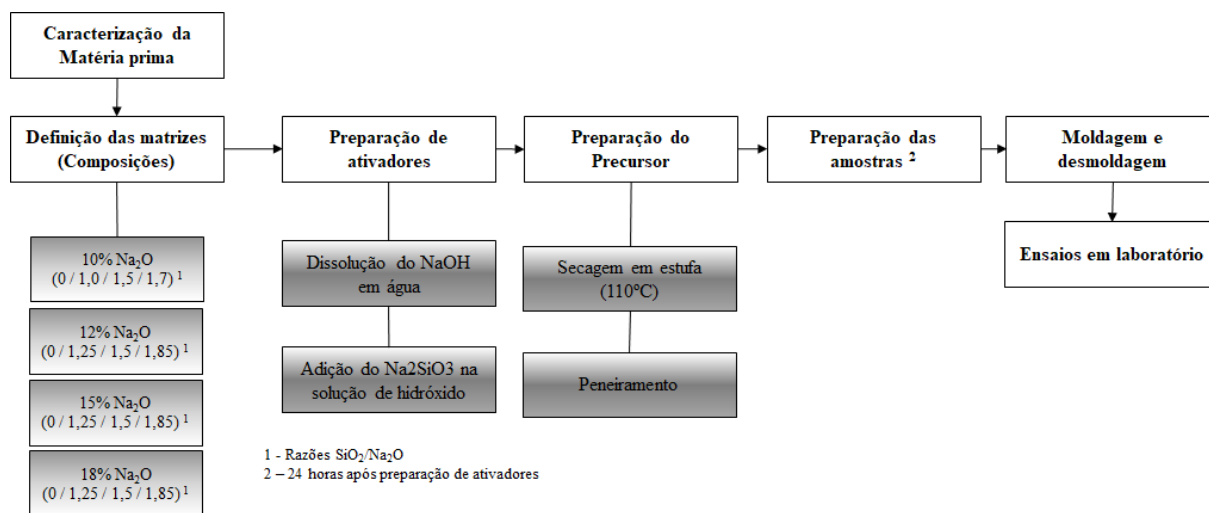


Fig. 1 – Fluxograma das etapas de preparação das pastas geopoliméricas.

Caracterização das matérias-primas

Antes da elaboração das matrizes foi necessário realizar a caracterização dos materiais que servirão como base para a reação de polimerização do material ligante. Por isso, na primeira etapa (Fig. 1) foram caracterizadas as matérias-primas que compõem as matrizes geopoliméricas, dessa forma foi possível conhecer as características dos compostos inorgânicos presentes nos materiais. Para o precursor realizou-se as análises de FRX (fluorescência de raio-X) e distribuição granulométrica, obtendo-se as características químicas e o tamanho médio das partículas além da sua distribuição no material, essas propriedades foram fundamentais para determinar as dosagens de material componentes no ativador que foram utilizadas para compor as matrizes geopoliméricas das amostras.

Definição das matrizes

As matrizes são as variações de quantitativo de material necessário para se chegar a determinados parâmetros pré-estabelecidos, com isso foram elaboradas levando-se em consideração o tipo de precursor e a composição do ativador utilizados. Os parâmetros foram fixados com base em estudos preliminares realizados e com base nos valores mais comuns utilizados por alguns autores, são eles:

- Os teores de Na₂O utilizados nesta pesquisa foram de 10%, 12%, 15% e 18% em relação à massa de cinza volante utilizada para a composição das matrizes;
- A relação água/ligante foi fixada em 0,30 para o percentual de 10% de Na₂O e 0,45 para os demais percentuais, observando a trabalhabilidade do material em seu estado fluído;
- A relação SiO₂/Na₂O variaram entre 0 e 1,85 em cada percentual de Na₂O fixado.

A Fig. 2 apresenta um esquema onde estão descritas as matrizes utilizadas para o desenvolvimento das pastas geopoliméricas e os parâmetros fixados, conforme a seguir:

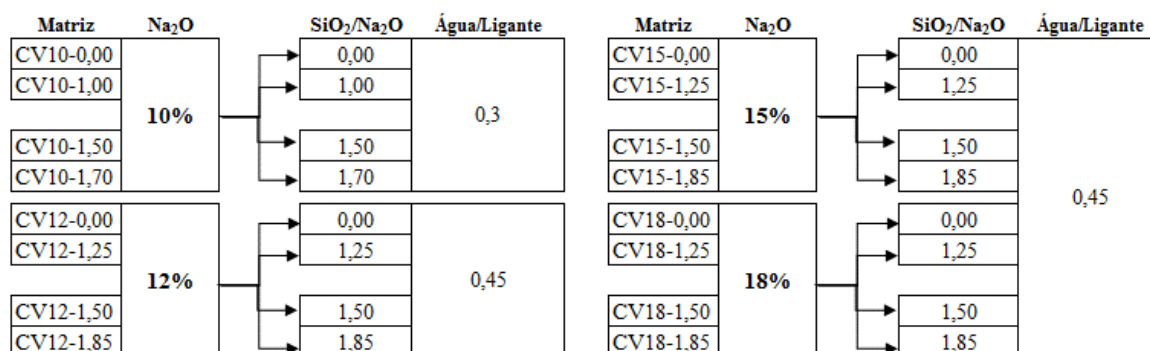


Fig. 2: Matrizes de dosagens utilizadas nas misturas

Preparação das matérias-primas e das pastas

A cinza volante passou por um processo de secagem à uma temperatura de 110°C por um período de 24 horas para evaporação da possível água presente no material e em seguida foi peneirada para separação de partículas mais grossas, que não foram utilizadas na pasta.

Para a preparação da solução ativadora pesou-se o quantitativo, previamente calculado, de hidróxido de sódio em uma balança analítica da marca Marte AS500C com precisão de 0,01g. As pérolas do álcali foram colocadas em um béquer e em seguida adicionado a água destilada obedecendo o valor das massas calculadas nas matrizes de dosagem. O Hidróxido sólido foi completamente dissolvido de forma manual com um bastão até que a solução ficasse completamente homogênea, por tratar-se de uma reação exotérmica, houve liberação de calor e dessa forma foi necessário aguardar o resfriamento da solução. Em seguida, foi adicionado o Silicato de Sódio, que também foi pesado previamente em uma balança de precisão com auxílio de um béquer obedecendo os valores já determinados nas matrizes. Para homogeneizar a solução foi utilizado um bastão de vidro até que houvesse completa dissolução do Silicato na solução de Hidróxido. O ativador permaneceu em repouso por 24 horas em um recipiente plástico fechado para que estabilizasse à temperatura ambiente.

A preparação das pastas seguiu o seguinte procedimento: O ativador foi colocado em um recipiente com capacidade de até 1,5 litro, sobre a solução foi adicionada a cinza volante (CV) de forma gradual, sempre mexendo manualmente com o auxílio de uma espátula metálica em movimentos uniforme e circulares para que não houvesse o acúmulo de material e nem a formação de fases (aglomerado de cinza) que impeça a reação entre o precursor e o ativador. A mistura foi agitada de forma manual por aproximadamente 1 minuto após a adição total da cinza, posteriormente, foi levada para o agitador mecânico por aproximadamente 5 minutos com velocidade angular de ± 800 RPM, variando de acordo com a fluidez da mistura que estava sendo processada, sendo necessário, algumas vezes, o aumento ou diminuição da velocidade. Os moldes de PVC foram preparados e vedados. As misturas foram colocadas nos moldes cilíndricos com dimensões de Ø3x5 cm. Para cada composição, foram feitos 12 corpos de provas para análise visual, ensaios e testes resistência mecânica à compressão em idades de 7 e 28 dias. A vedação dos corpos de prova (CP) foi feita com plástico filme comum e posteriormente deixados para curar em temperatura ambiente ($\sim 27^\circ\text{C}$) até que adquirissem forma e consistência adequadas para serem desmoldados.

Realização dos ensaios de compressão

O ensaio foi realizado no laboratório de ensaios mecânicos do Departamento de Mecânica e Materiais do IFMA, utilizando o equipamento da marca EMIC DL30000N a uma taxa de aplicação constante de 0,45 Mpa, conforme orientado pela NBR 5739/2007 (Norma paramétrica, pois os geopolímeros ainda não estão normatizados). Os corpos de prova foram colocados no centro entre os dois pratos de compressão, sendo posicionados de modo que, quando estiverem centrados, seus eixos coincidam com o da máquina. Foram rompidos 3 corpos de provas por matriz moldadas nas idades de 7 e 28 dias de cura, totalizando assim 96 ensaios de compressão simples ao total. Os resultados obtidos são a média simples das resistências para cada composição conforme a equação 1:

$$R_{\text{méd}} = \frac{(R_{\text{cp1}} + R_{\text{cp2}} + R_{\text{cp3}})}{3} \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fluorescência de raio-x

A Tabela 1 mostra a composição química dos óxidos presentes no precursor utilizados na pesquisa. Observa-se que a matéria-prima escolhida como precursor apresenta as características favoráveis para a formação de um material geopolimérico, pois a sua composição é predominantemente de aluminossilicato (SiO_2 e Al_2O_3), tendo ainda hematita (Fe_2O_3) e cal (CaO) como substâncias com teores expressivos no material.

Tabela 1: Composição química da cinza volante com base no FRX.

COMPOSIÇÃO CINZA VOLANTE											
ÓXIDOS	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	K_2O	TiO_2	MgO	P_2O_5	SrO	BaO
%	55,09	21,42	10,68	5,75	2,1	2,02	1,27	1,1	0,24	0,17	0,12

A cinza volante utilizada é classificada, de acordo com as definições de Davidovits, em Polissialatos-siloxo, pois sua proporção de Si/Al é de aprox. 2:1 [1,2], e pode ser utilizada para produção de cimentos com baixo teor de CO_2 , encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos, pois a proporção entre Si/Al está entre 2 e 3 [7].

Distribuição granulométrica

O resultado de distribuição granulométrica do material, visto na Fig. 3, mostra que a cinza possui partículas micrométricas, tendo seu tamanho mínimo $0,1\mu\text{m}$ e máximo de $180\mu\text{m}$, tendo um volume de aproximadamente 5% (maior frequência) em $0,25\mu\text{m}$, além disso a área superficial do material, obtido pela distribuição granulométrica, foi de $8,9 \text{ m}^2/\text{g}$.

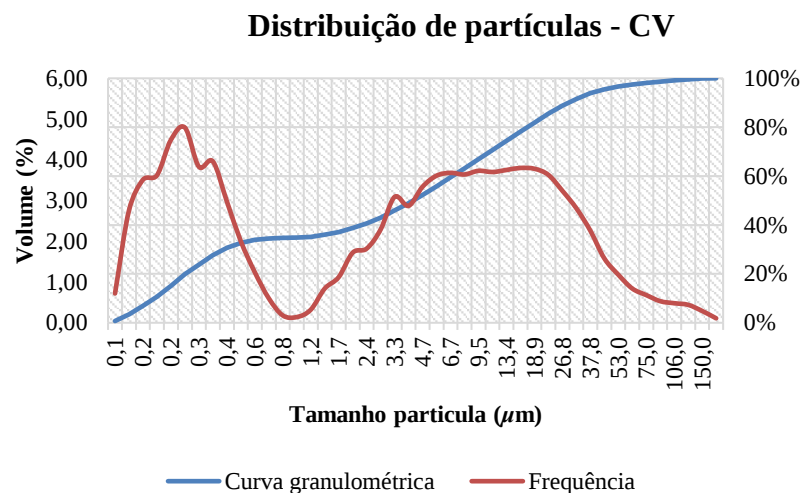


Fig. 3: Frequência e curva granulométrica da cinza volante.

Os resultados mostram que a cinza tem grandes capacidades reativas, pois sua superfície de contato equivale à de muitos materiais utilizados por alguns autores [8,10], sendo até maior que alguns materiais utilizados para compor um ligante do tipo 2 (cimento). Por isso o material tem uma importante propriedade favorável no desenvolvimento de um cimento geopolimérico.

Propriedades Mecânicas

A Fig. 4 apresenta as médias de resistências mecânicas no ensaio de compressão axial para as amostras nas idades de 7 e 28 dias. Com isso percebe-se que a matriz CV10-1,50 obteve o melhor desempenho quando comparada às outras matrizes, tendo uma resistência de 11,63 MPa aos 7 dias e de 42,63 Mpa aos 28 dias. As demais matrizes tiveram um desempenho positivo quando comparado as resistências de 7 e de 28 dias, ou seja, ganharam resistência com o passar dos dias. A particularidade apresentada nas matrizes CV15-1,85 e CV18-1,85 foi que aos 7 dias não foi possível realizar os ensaios, pois elas ainda não haviam enrijecido. Comprovando que o fator água/ligante e a proporção adequada entre $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ influenciam nas propriedades mecânicas da pasta, ou seja, a medida que se adiciona SiO_2 , mais plástico ficará a matriz, e quanto mais água for adicionada às pastas, menor será a resistência devido à formação de poros.

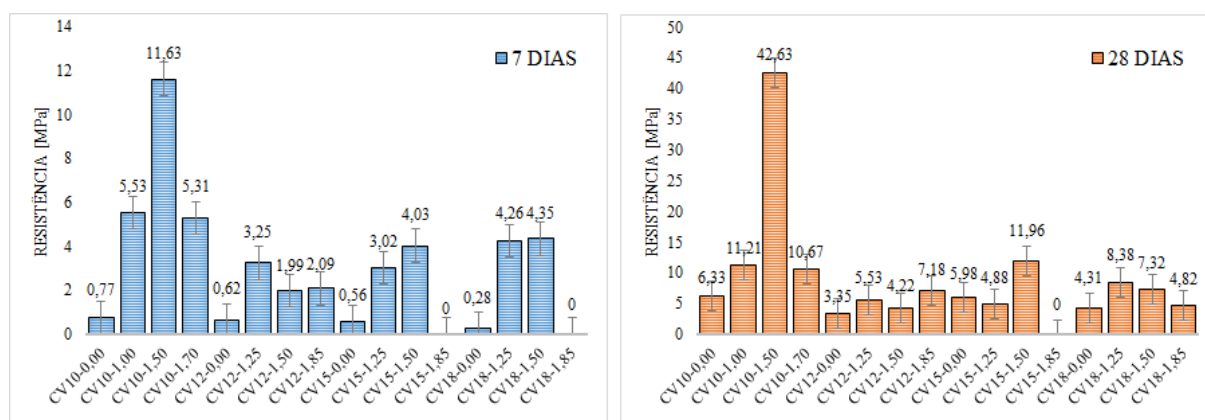


Fig. 4 - Valores das tensões médias para as matrizes aos 7 e 28 dias de cura.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através das análises em laboratório mostraram que a cinza utilizada como material precursor da pasta geopolimérica possui propriedades favoráveis à reação de policondensação (formação do geopolímero), pois é composta por alto teor de alumina e sílica. Ademais, o material possui uma elevada área superficial e partículas micrométricas, o que torna mais eficaz a dissolução das partículas de aluminossilicato realizada por meio do ativador cáustico à base de Hidróxido de Sódio e Silicato de Sódio.

Pode-se observar ainda que as pastas têm melhor desempenho mecânico à medida que se diminui o quantitativo de Na_2O , porém perdem resistência quando se aumenta significativamente o quantitativo de SiO_2 , mostrando-se mais adequada a dosagem proporcional de aproximadamente 1,5 de razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ presente no ativador cáustico. Além disso, a proporção água/ligante do material mostrou que o quantitativo de água adicionado à mistura contribui para a perda de resistência à compressão da pasta no seu estado endurecido, diminuindo também a trabalhabilidade do material e deixando mais difícil seu adensamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem primeiramente a Deus, à FAPEMA pelo fomento, à CAPES, ao IFMA e à PPGEM pelo apoio e coordenação do curso de mestrado em Engenharia dos Materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M.; DAVIDOVITS, N. Process for obtaining a geopolymeric aluminosilicate and products thus obtained. United States Patent 5.342.595, 30 August 1994.
- [2] DAVIDOVITS, J.; SAWYER, J. L. Early high-strength mineral polymer. US Patent 4.509.985, 9 Abril 1985.
- [3] HARDJITO, B.; RANGAN, B. V. Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. Research Report GC1. Faculty of Engineering, Curtin University of Technology. Perth, Australia, p. 103. 2005
- [4] JOHN L. PROVIS; JANNIE S. J. VAN DEVENTER. Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications. Woodhead publishing limited Oxford Cambridge New Delhi. 2009
- [5] BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers 158 of alumina and silica: sodium polysialate polymers. International Journal of Inorganic Materials, v. 2, p. 309-317, 2000.
- [6] KIHARA, Yushiro. O estudo mineralógico das cinzas volantes brasileiros: Origem, características e qualidade. São Paulo, 1983 223 p.
- [7] ALLEM, Patrícia Montagna. Avaliação do desempenho mecânico de concreto geopolimérico com o uso de fibra de aço. / Patrícia Montagna Allen ; orientador: Tiago Elias Allievi Frizon – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2016. 89 p. : il. ; 21 cm.
- [8] LIVI, C. N. Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [9] SILVA, F. J.; THOMAZ, E. C.; DIAS, D. P.; OLIVEIRA, M.C.; THAUMATURGO, C. Cimento Polimérico Inorgânico para Aplicações Cívicas. Instituto Militar de Engenharia, 2014.
- [10] Gasteiger, H. A., Frederik, W. J., Streise, R. C., Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 31, p. 1183–1990, 1992.
- [11] LIMA, Jofre Silva. Efeito da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e das condições de cura nas propriedades de geopolímeros obtidos com silicato de cinza da casca de arroz. 96 p. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental- Universidade Federal de Pernambuco - Caruaru, 2018.