

Caracterização de um cimento álcali ativado monofásico a partir da ativação de escória de alto forno com hidróxido de sódio

(Characterization of a one-part alkali activated cement from the activation of blast furnace slag with sodium hydroxide)

M. Perardt¹, C. Angulski da Luz¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco

Via do Conhecimento, s/n - KM 01 - Fraron, Pato Branco - PR, 85503-390

perardtmariana@gmail.com; angulski@hotmail.com

Resumo

Os cimentos álcali ativados (CATs) convencionais são preparados pela adição de uma solução ativadora alcalina a um mineral aluminossilicato (usualmente um subproduto industrial. Os CATs monofásicos, por sua vez, são preparados através de uma mistura seca do ativador sólido ao mineral e posterior adição de água. O objetivo deste trabalho é obter um CAT monofásico de escória de alto forno ativada por hidróxido de sódio e compará-lo com o CAT convencional. Foram confeccionadas pastas de três misturas: CAT convencional, CAT monofásico e CAT monofásico pré-misturado (preparado e armazenado 90 dias antes). Ensaios de resistência mecânica, calorimetria, DRX e MEV foram realizados. O CAT monofásico teve os melhores resultados e apresenta-se como um material adequado para fins que exijam ganho acelerado de resistência. No entanto, quando pré-misturado, mostrou ser bastante suscetível à umidade sofrendo elevado aventamento e não desenvolvendo as reações de hidratação como esperado, segundo calorimetria.

Palavras chave: cimento álcali ativado, cimento álcali ativado monofásico, escória de alto forno

Abstract

The conventional alkali activated cement (AAC) are prepared by the addition of an alkaline activator solution to an aluminosilicate mineral (usually an industrial by-product). The one-part AAC, in turn, are prepared by dry mix of solid activator to mineral and subsequent addition of water. The aim of this work is to obtain a one-part alkali activated cement (AAC) of blast-furnace slag activated by sodium hydroxide and compare it with conventional AAC. Pastes of three mixtures were made: conventional AAC, one-part AAC and pre-mixed one-part AAC (prepared and stored 90 days before). Tests of mechanical resistance, calorimetry, XRD and SEM were performed. The one-part AAC had the best results and is presented as a suitable material for purposes that require accelerated gain of resistance. However, when pre-mixed, it was shown to be quite susceptible to humidity, suffering high hump formation and did not develop hydration reactions as expected, according to calorimetry.

Keywords: alkali activated cement, one-part alkali activated cement, mortar, blast furnace slag

INTRODUÇÃO

O cimento álcali ativado (CAT) é um material preparado através da mistura de um precursor mineral rico em aluminossilicato com uma solução alcalina ativadora, usualmente um hidróxido ou um silicato [1]. O ativador alcalino é responsável por elevar o pH da mistura, solubilizando o mineral para que aconteçam as reações de hidratação [2]. O CAT é uma alternativa interessante nos âmbitos econômico e ambiental, uma vez que o mineral utilizado em grande parte dos casos é um subproduto industrial cuja destinação não atende todo o volume produzido. Assim, se dá destino a um resíduo e ainda se obtém um cimento que demanda menos energia e libera menos dióxido de carbono na atmosfera [3].

Apesar de o CAT apresentar essas vantagens com relação ao cimento Portland, manipular a mistura da solução ativadora ao material precursor em obra é inconveniente porque abre espaço para equívocos na dosagem. Soma-se ainda a isso a complicação no transporte de grandes volumes dessa solução, altamente corrosiva, até o local da obra, onerando o processo.

Nesse contexto, CATs monofásicos, chamados de *one-part* ou ainda *just add water*, onde a ativação se dá pela mistura do ativador alcalino no estado sólido com o precursor mineral, trazem a vantagem de se adicionar somente água à mistura pronta, da mesma forma que se trabalha com o cimento Portland.

Entretanto, para um CAT à base de escória de alto forno ativada por hidróxido de sódio, produzido através desse método de mistura, ainda há poucos registros na bibliografia [4-6], e estes empregam a trituração em conjunto de ativador e escória ou utilizam materiais adicionais em sua composição. Este estudo visa, portanto, estabelecer uma comparação entre o CAT misturado de forma convencional e o CAT monofásico, ambos à base de escória de alto forno ativada com hidróxido de sódio, a fim de obter entre estes o método de preparação que apresenta melhores propriedades e desempenho. Ainda, verificar o comportamento do CAT monofásico quando preparado previamente e armazenado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Como precursor mineral foi empregada a escória de alto forno, que é obtida granulada e é preparada da seguinte forma: secagem à temperatura de 105 ± 2 °C por 24 horas e em seguida moagem em moinho de bolas por 2 horas. Quanto às características físicas, possui massa específica igual a 2,89 g/cm³, superfície específica de Blaine igual a 4307 cm²/g e diâmetro médio de 7,62 µm. Na composição química da Tab. I, nota-se que é composta pelo menos 3/4

da massa total pela soma dos óxidos de silício e cálcio. A curva granulométrica e o difratograma de raios X, mostrando uma microestrutura vítrea, são apresentados na Fig. 1.

Tab. I – Composição química da escória de alto forno

SiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	SrO (%)	SO ₃ (%)	P.F. (%)
38,1	37,0	13,9	6,2	1,3	1,1	0,9	0,8	0,2	0,1	0,1	0,2

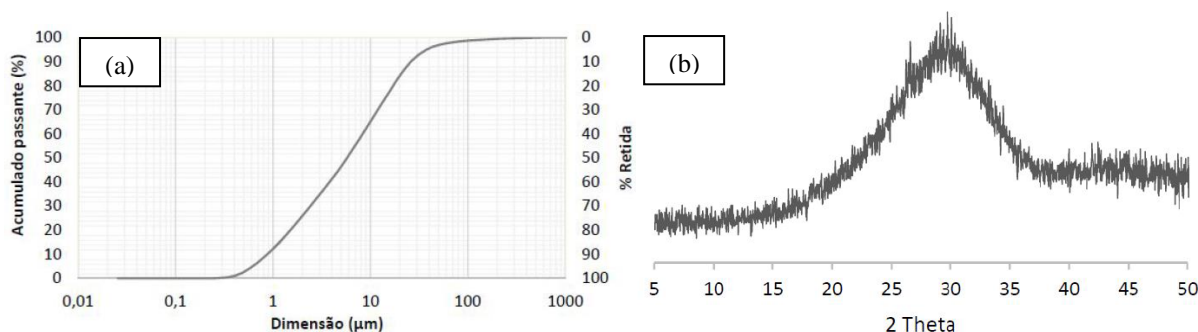


Fig. 1– a) curva granulométrica e b) difratograma de raios X da escória de alto forno

Métodos

Foram produzidas pastas de três diferentes misturas CAT convencional, CAT monofásico e CAT monofásico pré-misturado, todas com relação água/aglomerante igual a 0,40.

Para produção do CAT convencional, primeiramente se prepara a solução ativadora (NaOH + água) a qual é adicionada e misturada manualmente à escória. Para o CAT monofásico, não há preparo de solução ativadora; o ativador sólido é misturado à escória, formando uma mistura seca heterogênea e na sequência a água é adicionada. Para verificar se há influência da data de fabricação, foi produzido o CAT monofásico pré-misturado fazendo-se a mistura prévia do ativador e escória e somente após 90 dias adicionou-se água à mistura.

As amostras foram moldadas em forma cúbica de 3 x 3 x 3 cm. Após 48 h foram desmoldadas e submetidas à cura úmida (23 ± 2 °C e RH = 95-100%).

Foi realizada análise do calor de hidratação com amostras de pasta dos três CATs em um calorímetro Calmetrix, modelo I-Cal 2000 (HPC) por 7 dias. O ensaio de resistência à compressão foi realizado aos 7, 28 e 90 dias para os CATs convencional e monofásico e aos 7 e 28 dias para o CAT monofásico pré-misturado, sendo seis corpos de prova por idade. Os dados de resistência à compressão passaram por análise de variância (ANOVA) e pelo teste Tukey com nível de significância de 5%. Para análise da microestrutura, fragmentos de amostras foram submetidos à interrupção de hidratação por imersão em acetona por 2h. Para análise de difração por raios X (DRX), essas amostras foram trituradas até a granulometria passante em 150 µm.

A DRX foi realizada aos 7, 28 e 90 dias para os CATs convencional e monofásico e aos 7 e 28 dias para o CAT monofásico pré-misturado com os seguintes parâmetros: comprimento de onda de 1,54 Å; intervalo de leitura de 5° a 80° (2 θ); passo de 0,02° com tempo de 0,4 segundos para cada passo; radiação de Cu-K α e voltagem da corrente de 40 kV. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foi realizada aos 28 dias com os fragmentos de amostras dos três CATs.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises visuais

Durante os procedimentos de preparação e moldagem das amostras de CAT monofásico pré-misturado foi observado um aspecto diferente dos demais, apresentando elevado aventamento na embalagem e não propiciou uma homogeneização adequada da pasta (Fig. 2), diferente dos cimentos CAT convencional e CAT monofásico. Hidróxidos de metais alcalinos (Li, Na, K, entre outros) são extremamente higroscópicos [7]. Assim, entende-se que, apesar de ter sido mantido em embalagem vedada, o ativador NaOH presente no cimento absorveu umidade do ar.

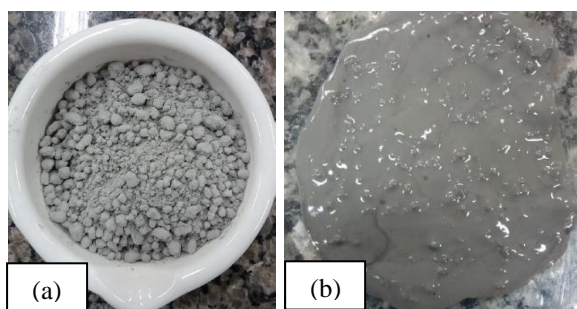


Fig. 2 – a) CAT monofásico pré-misturado com grau elevado de aventamento; b) Pasta de CAT monofásico pré-misturado no estado fresco

Calor de hidratação

Na Fig. 3, pode-se verificar que o cimento com maior liberação total de calor foi o CAT monofásico, o que explica este ter apresentado a maior resistência à compressão aos 7 dias. O CAT monofásico pré-misturado, por sua vez, apresentou uma liberação baixíssima de calor comparada a do CAT convencional e ao CAT monofásico. Isso pode estar relacionado ao excessivo aventamento apresentado por esse cimento.

No gráfico da taxa de calor liberado (Fig. 4), observa-se que o CAT monofásico inicia a liberação de calor antes que o CAT convencional. Além disso, nota-se que as reações de hidratação do CAT monofásico ocorrem mais intensamente e por mais tempo. Isso pode ser

devido à maior liberação de calor gerada pela própria dissolução do ativador. Quando se prepara a solução alcalina em um instante anterior ao da preparação da pasta (CAT convencional), parte do calor gerado na reação exotérmica que acontece ao se dissolver o ativador na água já é perdida para o ambiente. No CAT monofásico, esse calor proveniente da dissolução do ativador acaba por permanecer na amostra. Os valores superiores de resistência à compressão fornecidos pelo CAT monofásico estão relacionados a esse fator. O CAT monofásico pré-misturado apresentou taxas baixas de liberação de calor em todo o período. Assim, é visto que as condições de armazenamento do CAT monofásico pré-misturado podem comprometer diretamente a sua qualidade. O ativador, por já ter absorvido umidade no período anterior à sua utilização, pode não ter elevado o pH da mistura ao nível requerido para solubilizar a escória de alto forno.

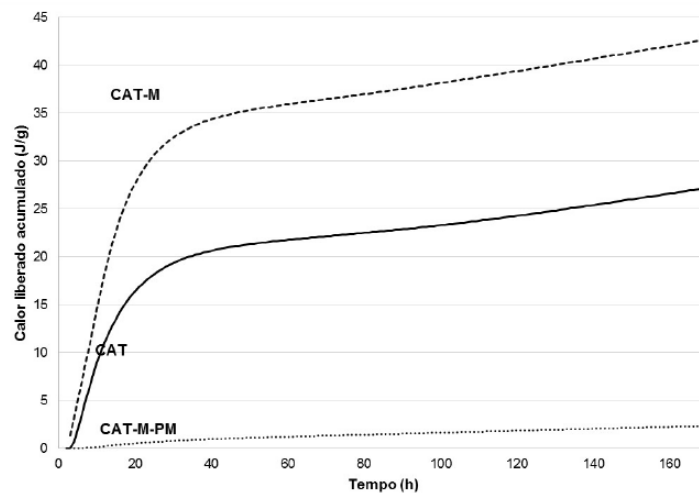


Fig. 3 – Calor liberado acumulado do CAT convencional (CAT), CAT monofásico (CAT-M) e CAT monofásico pré-misturado (CAT-M-PM)

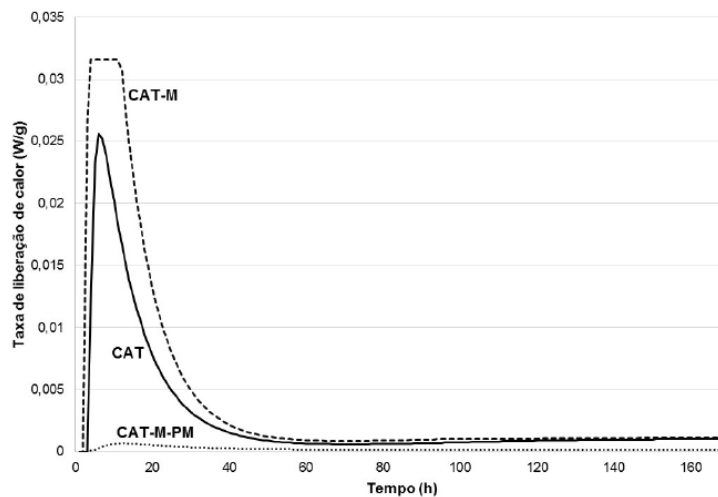


Fig. 4 – Taxa liberação de calor de hidratação do CAT convencional (CAT), CAT monofásico (CAT-M) e CAT monofásico pré-misturado (CAT-M-PM)

Resistência à compressão

Como se observa na Fig. 5, aos 7 dias a melhor resistência à compressão é do CAT monofásico, com 29 MPa. O CAT monofásico pré-misturado e o CAT convencional apresentaram resistências estatisticamente iguais, em torno de 20 MPa. A maior resistência à compressão aos 28 dias foi do CAT convencional, igual a 51 MPa. Os dois CATs monofásicos foram estatisticamente iguais, apresentando resistências próximas de 43 MPa. Na idade de 90 dias, os CATs convencional e monofásico apresentaram resistências estatisticamente iguais, em torno de 56 MPa.

Fica evidente que o método monofásico de mistura proporciona melhores resistências nas primeiras idades. O CAT monofásico apresentou uma resistência 50% superior ao CAT convencional aos 7 dias concordando com os resultados de calorimetria, onde o CAT monofásico liberou maior de calor de hidratação. Gawwad, El-Aleem e Ouda [5] utilizaram escória de alto forno e NaOH triturado em conjunto, a resistência à compressão ótima foi próxima de 70 MPa, para um teor de ativador de 6% e relação água/aglomerante igual a 0,10. No presente estudo, atingiu-se 56 MPa com uma relação água/aglomerante significativamente superior a do trabalho citado. Comparando também com os CATs monofásicos já desenvolvidos com outros minerais precursores e ativadores apresentados por Luukkonen *et al.* [8], poucos atingiram valores similares de resistência à compressão.

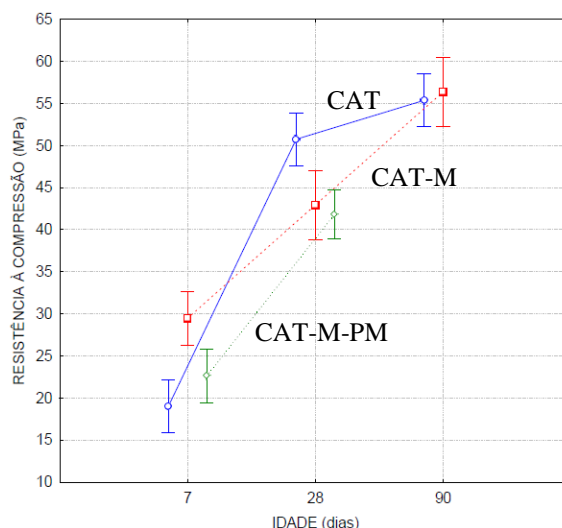


Fig. 5 – Resistência à compressão média do CAT convencional (CAT), CAT monofásico (CAT-M) e do CAT monofásico pré-misturado (CAT-M-PM).

Difração de raios X (DRX)

Nas análises da DRX apresentadas na Fig. 6, observa-se uma pequena quantidade de fases cristalinas, sendo elas o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal produto da hidratação do CAT convencional de escória de alto forno [3,7], em 30° e, em alguns casos, 26°; e CaCO₃ (calcita), próximo a 30°.

Como em CATs de escória, mineral com grande teor de Al₂O₃, o C-S-H incorpora alumínio, formando o C-(A)-S-H que possui microestrutura mais amorfa [9], somente a parcela cristalina do C-S-H é vista nessas análises. Por esse motivo, observa-se que a intensidade do pico de C-S-H não retrata as resistências à compressão. O CAT convencional aos 7 dias, por exemplo, apresentou a maior intensidade de C-S-H e a menor resistência, o que concorda também com Taylor [10], que concluiu que picos de C-S-H mais alargados e em menor quantidade, ou seja, em fases menos cristalinas, proporcionam maiores valores de resistência mecânica. Além disso, em 30°, encontra-se também o pico característico da calcita, se sobrepondo ao C-S-H.

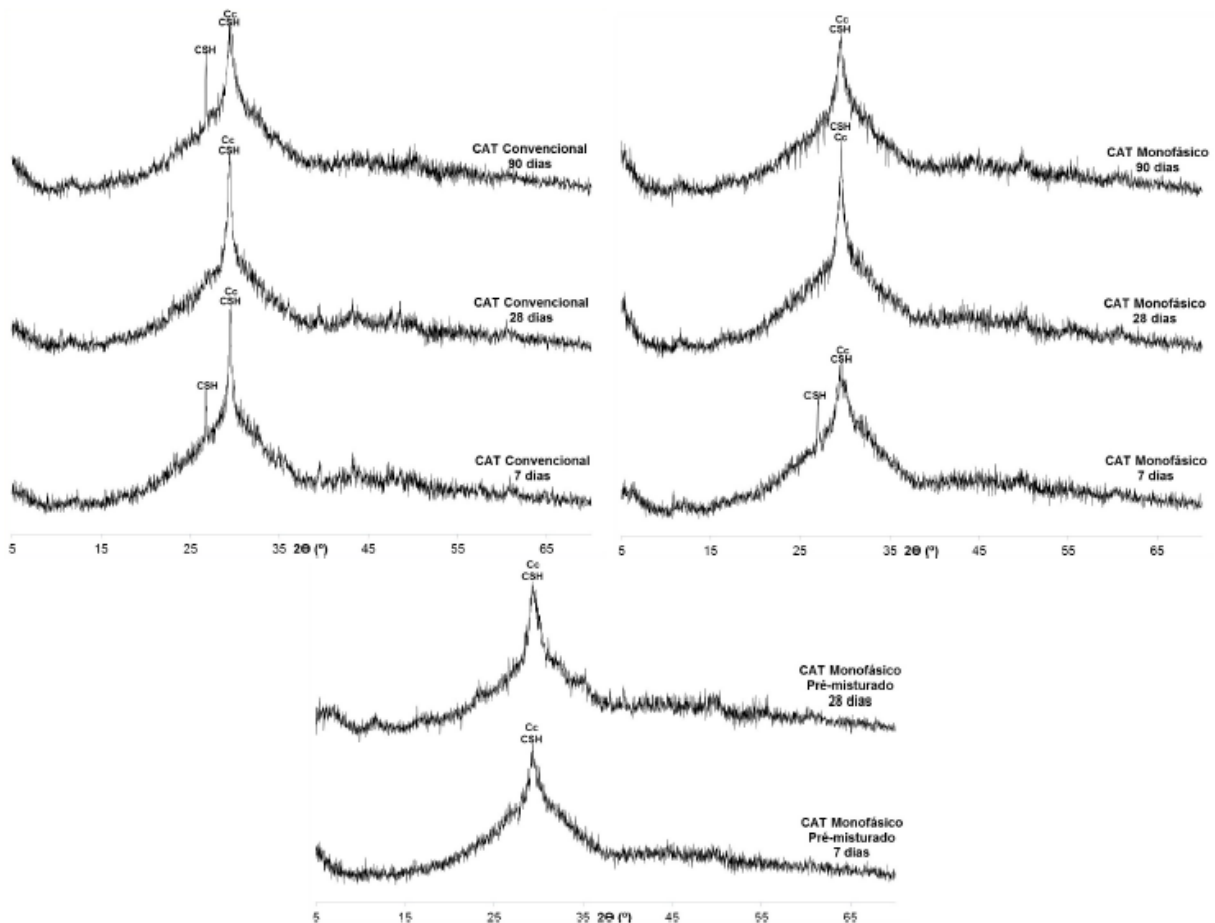


Fig. 6 – DRX dos CATs convencional e monofásico aos 7, 28 e 90 dias e do CAT monofásico pré-misturado aos 7 e 28 dias

O pico de C-S-H em 26°, que apareceu em apenas algumas amostras também foi observado com comportamento semelhante por Langaro [11] e pode ser justificado pela variação na estrutura do C-S-H com o tempo. A formação de hidrotalcita, observada como produto da hidratação de CATs desses materiais [11-14], não foi identificada, possivelmente por ter sido formada em quantidade muito pequena.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Fig. 7, observa-se que o CAT convencional é o que possui maior presença de poros de grandes dimensões. O C-S-H apresenta uma microestrutura bastante amorfa nas três amostras.

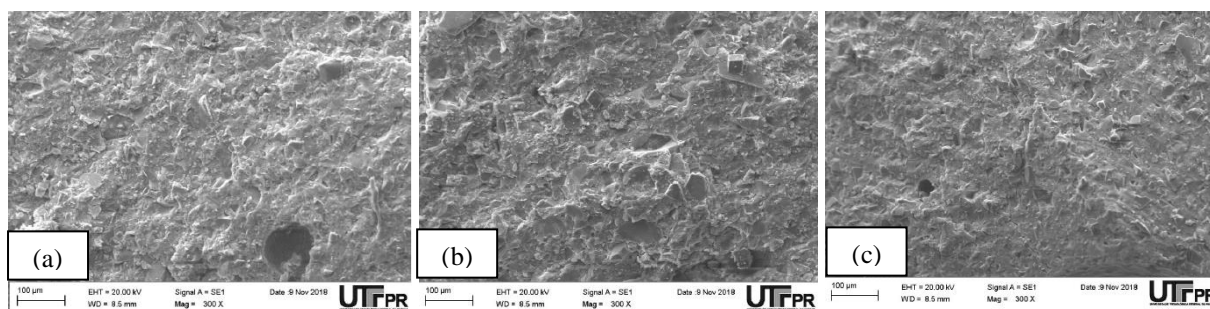


Fig. 7 – MEV panorâmica com ampliação de 300 vezes do a) CAT convencional, b) CAT monofásico e c) CAT monofásico pré-misturado

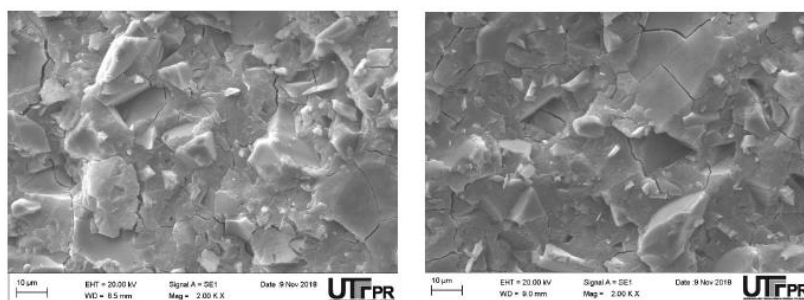


Fig. 8 – MEV com ampliação de 2000 vezes do CAT convencional

Ampliando a imagem da amostra de CAT convencional (Fig. 8), nota-se grande fissuração do C-S-H. Em imagens mais aproximadas do CAT monofásico (Fig. 9), grande quantidade de fissuras também são observadas. Uma fase cristalina de estrutura molecular cúbica foi identificada como sendo calcita, com base na análise de EDS. Essa substância já foi encontrada com a mesma morfologia (15-17) e é o principal produto da carbonatação pela penetração de CO₂ no material. O CAT monofásico pré-misturado também sofreu carbonatação mas a calcita teve forma de pequenos grãos irregulares, menores e aderidos à superfície de C-S-H (Fig. 8).

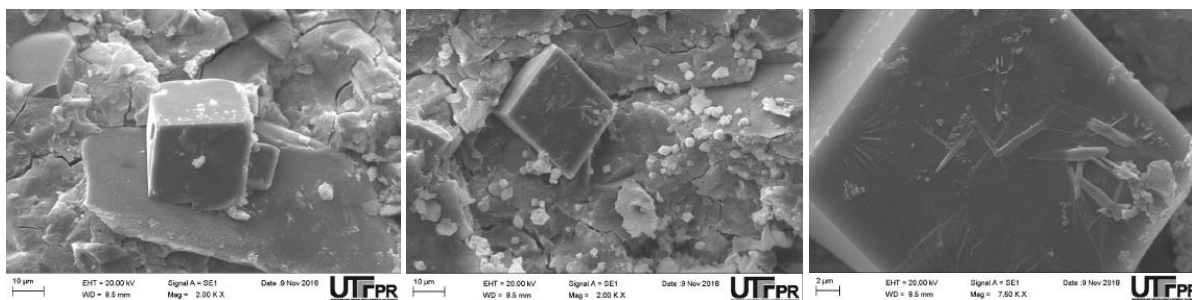


Fig. 9 - MEV com ampliação de 2000 e 7500 vezes do CAT convencional

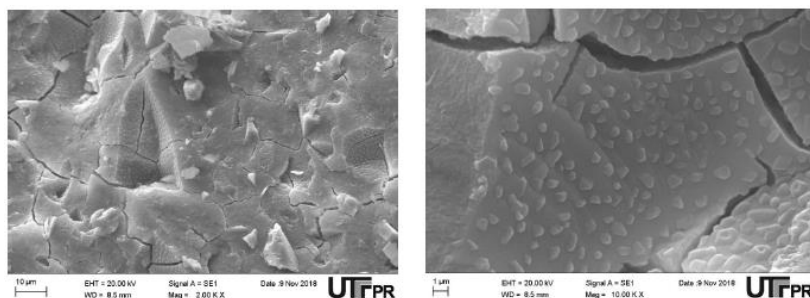


Fig. 10 – MEV com ampliação de 2000 e 7500 vezes do CAT convencional

CONCLUSÕES

Neste trabalho, produziu-se um CAT monofásico de escória de alto forno ativada por hidróxido de sódio e suas propriedades foram comparadas com as do CAT convencional de mesmos materiais. Ainda, verificou-se o comportamento do CAT monofásico pré-misturado. Concluiu-se que:

- Os CATs monofásicos desenvolveram resistências superiores ao CAT convencional nas primeiras idades. A resistência menor do CAT monofásico pré-misturado, pode ser devida ao seu aventamento.

- O CAT monofásico liberou maior quantidade de calor total até os 7 dias. Ainda, o pico principal de fluxo de calor desse cimento se inicia antes que o CAT convencional e permanece intenso por mais tempo. O CAT monofásico pré-misturado liberou baixíssima quantidade de calor, não tendo desenvolvido as reações de hidratação como esperado.

- As intensidades dos picos de C-S-H no DRX não retrataram a resistência, podendo os cimentos de maior resistência terem desenvolvido fases mais amorfas de C-S-H ou ainda pelo fato de o pico em 30° coincidir com a calcita. Nas imagens de MEV, o CAT convencional teve aspecto mais poroso. Os três CATs apresentaram fissuração elevada e nos CATs monofásicos observou-se calcita em morfologias diferentes entre si.

- O CAT monofásico teve os melhores resultados e apresenta-se como um material adequado para fins que exijam ganho acelerado de resistência. No entanto, quando pré-misturado, mostrou ser bastante suscetível à umidade, aventando e não desenvolvendo as

reações de hidratação. Para que seja efetivamente empregado em obra só adicionando água, ainda é preciso que se conheça e controle melhor a influência da umidade.

REFERÊNCIAS

- [1] FONT, A. et al. **A 100% waste-based alkali-activated material by using olive-stone biomass ash (oba) and blast furnace slag (bfs)**. *Materials Letters*, Elsevier, v. 203, p. 46–49, 2017.
- [2] BEHFARNIA, K.; ROSTAMI, M. **An assessment on parameters affecting the carbonation of alkali-activated slag concrete**. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 157, p. 1–9, 2017.
- [3] GRUSKOVNJAK, A. et al. **Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary portland cement**. *Advances in Cement Research*, Thomas Telford Ltd, v. 18, n. 3, p. 119–128, 2006.
- [4] GAWWAD, H. A.; EL-ALEEM, S. A.; OUDA, A. **Preparation and characterization of one-part non-portland cement**. *Ceramics International*, Elsevier, v. 42, n. 1, p. 220–228, 2016.
- [5] ABDOLLAHNEJAD, Z. et al. **Fiber-reinforced one-part alkali-activated slag/ceramic binders**. *Ceramics International*, v. 44, n. 8, p. 8963–8976, 2018.
- [6] ADESANYA, Elijah et al. **One-part geopolymer cement from slag and pretreated paper sludge**. *Journal of cleaner production*, v. 185, p. 168–175, 2018.
- [7] SPAETH, M. et al. **Proton transport phenomena in pure alkaline metal hydroxides**. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 97, n. 1–4, p. 291–297, 1997.
- [8] LUUKKONEN, T. et al. **One-part alkali-activated materials: A review**. *Cement and Concrete Research*, Elsevier, 2017.
- [9] HAHA, M. B. et al. **Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast furnace slag—part II: Effect of Al₂O₃**. *Cement and Concrete Research*, Elsevier, v. 42, n. 1, p. 74–83, 2012.
- [10] TAYLOR, H. **Cement chemistry**. 2nd. Ed., T Telford, London, 459pp, 1997.
- [11] LANGARO, E. A. **Cimento álcali ativado a partir da valorização da escória de alto forno a carvão vegetal**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.
- [12] WANG, S.-D.; SCRIVENER, K. L. **Hydration products of alkali activated slag cement**. *Cement and Concrete Research*, Elsevier, v. 25, n. 3, p. 561–571, 1995.
- [13] NETO, A. A. d. M. **Estudo da retração em argamassa com cimento de escória ativada**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2002.
- [14] ZHANG, J. et al. **Durability of alkali-activated materials in aggressive environments: A review on recent studies**. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 152, p. 598–613, 2017.
- [15] LIU, Y. et al. **Visualizing the toughening origins of gel-grown calcite single-crystal composites**. *Chinese Chemical Letters*, Elsevier, 2018.
- [16] ZHUANG, D. et al. **Calcite precipitation induced by bacillus cereus mrr2 cultured at different Ca²⁺ concentrations: Further insights into biotic and abiotic calcite**. *Chemical Geology*, Elsevier, 2018.
- [17] MAVROMATIS, V. et al. **Barium partitioning in calcite and aragonite as a function of growth rate**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 237, p. 65–78, 2018.