COMPARAÇÃO DE SISTEMAS CIMENTÍCIOS UNITÁRIOS E HÍBRIDOS ATIVADOS COM SOLUÇÃO ÁCIDA E SOLUÇÃO ALCALINA

Comparison of unitary and hybrid cement systems activated with acid and alkaline solutions

Madeleing Taborda Barraza, pós-doutoranda PPGEC
Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, SC | madelatb@gmail.com

Vanessa Amorim Amorim, doutoranda PÓSENQ
Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, SC | vanessa.amorim2204@gmail.com

Thais Marques da Silva, doutoranda PPGEC
Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, SC | thaism21@ymail.com

Philippe Jean Paul Gleize, Professor Titular PPGEC
Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, SC | p.gleize@ufsc.br

Resumo

Paralelamente à ativação alcalina dos aluminossilicatos ocorre a ativação ácida, muitas vezes menos estudada, os chamados geopolímeros à base de fosfato são pouco divulgados devido ao receio que existe durante a sua fabricação. Porém, apresentam-se como materiais com maior resistência mecânica e maior estabilidade química que os resultantes de ativações alcalinas. Assim, suas aplicações não são tão simples como a conformação de peças estruturais, mas sim em aplicações específicas que não necessitam de núcleo integral. A ativação ácida e alcalina do metacaulim e da cinza volante foi avaliada no estado fresco e endurecido por meio de mini-slump, reologia rotacional e resistência à compressão. Para sistemas unitários, a ativação ácida conferiu maior resistência à compressão que a ativação alcalina em geopolímeros. Porém, para sistemas híbridos houve limitação na incorporação da cinza volante, que com o tempo favoreceu o desempenho mecânico dos sistemas alcalinos e não aos sistemas ácidos.

Palavras-chave: Ativação; Ácida; Alcalina; Resistência; Metacaulim;

ABSTRACT

In parallel with the alkaline activation of aluminosilicates, acid activation takes place, often less studied, the so-called phosphate-based geopolymers are little publicized due to the fear that exists during their manufacture. However, they are presented as materials with greater mechanical resistance and greater chemical stability than alkaline activations. Thus, its applications are not as simple as forming structural parts, but in specific applications that do not require an integral core. The acidic and alkaline activation of metakaolin and fly ash was evaluated in the fresh and hardened state using mini-slump, rotational rheology and compressive strength. For unitary systems, acid activation presented greater compressive strength than alkaline activation. However, for hybrid systems there was a limitation in the incorporation of fly ash, which over time favored the mechanical behavior of alkaline systems and not acids systems.

Keywords: Activation; Acid; Alkaline; Strength; Metakaolin.

1 INTRODUÇÃO

A ativação ácida de argilas calcinadas para fins cimentícios pode ser considerada uma novidade quando comparada com a ativação alcalina dos mesmos (GAO *et al.*, 2020; TCHAKOUTÉ; RÜSCHER, 2017). Entretanto, a insolubilidade dos produtos similares formados já era conhecida em outra área, na agronomia, onde a mistura de fertilizantes fosfatados com solos ácidos (predominantemente argilosos) gerava um solo duro descartável para fins agrícolas (MEDINA; GUIDA, 1995). Os chamados solos lateríticos teriam maior viabilidade de uso na engenharia civil, podendo ser utilizados para estabilização de solos com ácido fosfórico, aplicações em estrada ou pavimentação (EISAZADEH; KASSIM; NUR, 2012; MICHAELS; TAUSCH, 1961)

Considerando que, como Pereira (2003) indica, a ativação ácida altera a estrutura cristalina e as propriedades originais das argilas, devido a uma troca iônica entre os cátions interlamelares estruturais e os ânions providos pelo ácido, podem ser obtidos diferentes características dependendo da composição química da argila e do ácido adicionado, tais como adsorventes ou filtros (LE-PING *et al.*, 2010).

A cinética de reação de ativações ácidas é similar ao sistema de ativação alcalina. Louati; Baklouti; Samet, (2016) indicam que as cargas positivas do H_3PO_4 ionizado são equilibradas com o AlO_4, bem como as cargas positivas do NaOH dissociado são equilibradas pelo AlO_4 (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2015). Assim, as ligações formadas são do tipo Si/Al - O - P. Além disso, o grau de polimerização também estaria condicionado por uma relação molar, neste caso Si/P, e da mesma forma que nos sistemas alcalinos existe a condição mais favorável, ou seja, uma proporção ótima que também é influenciada por outra relação molar, a Al/P, e a temperatura de cura (ZRIBI; SAMET; BAKLOUTI, 2020).

Os produtos das ativações ácidas de aluminossilicatos são chamados também de geopolímeros a base de fosfato. Nesse caso, subprodutos com alto teor de fosfato pode ser incorporados aos tradicionais aluminosilicatos e com baixas concentrações de ácido é promovida a reatividade do sistema. Estes compósitos apresentam particularidades como: baixa eflorescência/carbonatação, estabilidade dimensional frente ao ataque ácido e propriedades dielétricas proporcionais ao desempenho mecânico (DEROUICHE; BAKLOUTI, 2021). Continuar pesquisando sobre eles permite dar viabilidade de uso a outros tipos de subprodutos, ter aplicações mais específicas e ser de base para micro-nanopartículas que tem maior afinidade em ambientes ácidos.

O objetivo deste artigo é elucidar, parcialmente, o comportamento elástico e plástico de ativações ácidas a base de metacaulim e cinza volante comparadas aos mesmos sistemas ativados em condições alcalinas, usando técnicas de caracterização reométricas e de desempenho mecânico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O metacaulim (MC) e a cinza volante (CV) foram obtidos de uma indústria nacional e de uma termoelétrica, respectivamente. Os materiais apresentam sua composição química resumida no Quadro 1.

Quadro 1: Composição química dos precursores

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Outros
MC (%)	50,73	39,20	6,13	0,56	2,20	0,11	1,07
CV (%)	58,58	27,98	5,18	2,00	0,33	3,57	2,36

Para a ativação ácida dos aluminossilicatos foi utilizada uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) a (85%), preparada com água deionizada, o que representa uma concentração molar de 6,12 mol/L de H_3PO_4. Já solução alcalina para a ativação básica, foi constituída de silicato e hidróxido de sódio, que formaram uma concentração de 6,26 mol/L de NaOH. Ambas as soluções foram preparadas num agitador magnético e utilizadas após 24 horas. Para o processo de mistura foi acrescentada a solução ao material em pó, e produzidas as amostras nomeadas na Tabela 1, com as proporções em massa utilizadas. Foi misturado usando um misturador mecânico a 600 rpm durante 4 minutos e depois moldadas em cilindros de diâmetro 19 mm X 24 mm de altura. Posteriormente, os moldes foram levados para a estufa a 65°C durante três dias e posteriormente, os corpos de prova obtidos foram ensaiados à compressão.

Tabela 1: Composições mássicas realizadas

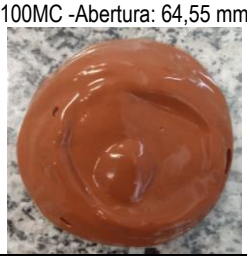
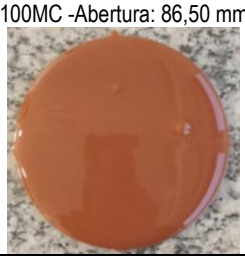
Nomenclatura	MC (gr)	CV (gr)	Solução Ácida (gr) (H_3PO_4:H_2O) (1:0,82)	ou	Solução Alcalina (gr) (Na_2SiO_3: NaOH) (1:0,066)
100MC	80	-	96		96
80MC-20CV	64	16	96		96
60MC-40CV	48	32	96		96
40MC-60CV	32	48	96		96

As amostras foram analisadas em seu estado fresco pelo ensaio de Kantro ou *mini-slump* a sua reologia com o reômetro Haake Mars (geometria Vane – pré-cisalhamento em 50 s^{-1}, rampa de subida de 0,1 até 100 s^{-1} e de 90 até 0,1 s^{-1} por quatro minutos) e em seu estado endurecido pelo ensaio de resistência à compressão, usando uma prensa Instron modelo 5569 e taxa de aplicação de carga de 4000 N/min.

3 RESULTADOS

O aspecto do estado fresco de algumas amostras, assim como seu espalhamento via *mini-slump* são registrados no Quadro 2. De modo específico, a ativação ácida mostrou-se com facilidade de mistura, porém sua consistência era firme, apresentando pouco espalhamento, quando comparado com a ativação alcalina. Conforme maior teor de cinza volante a amostra apresenta, maior é o espalhamento observado em ambos os sistemas, devido a que o formato da partícula típico da cinza favoreceu o escoamento. Estes sistemas têm em comum que o tempo de pega final tende a ser mais longo (superior a 3 dias) (XIE *et al.*, 2023), quando comparados com sistemas cimentícios a base de cimento Portland, por isso, com frequência é aplicada cura térmica (KAZE *et al.*, 2021). Esse fato é consequência da desaluminação das partículas que no ambiente ácido é lenta em temperatura ambiente. Em ambientes alcalinos é observada baixa taxa de dissolução de partículas a temperatura ambiente em misturas com baixos teores de cálcio e de hidróxido de sódio.

Quadro 2: Aparência de abertura no *mini-slump* de algumas pastas

Ativação Ácida	Ativação Ácida	Ativação Alcalina	Ativação Alcalina
100MC -Abertura: 64,55 mm	40MC-60CV -Abertura: 117,7 mm	100MC -Abertura: 86,50 mm	40MC-60CV -Abertura: 122,1 mm
			

De forma complementar, foi avaliada a reologia das pastas com curvas desenhadas na Figura 1. O comportamento de ambos os sistemas foi de redução da viscosidade à medida que ocorre o incremento da taxa de cisalhamento. Assim, ambos foram representados reologicamente como pseudoplásticos, e as equações representativas do modelo foram resumidas na Tabela 2. Ao determinar a tensão de escoamento dos sistemas foi observado que não era possível encaixar todas as amostras no mesmo modelo. Isso porque o valor da tensão de escoamento surgia negativo em algumas situações, o que poderia representar um fluido suficientemente fácil de ser espalhado. Esta ocorrência foi um comportamento obtido quando a cinza volante é incorporada em um sistema híbrido. Este comportamento também foi registrado por (ABOULAYT *et al.*, 2018).

Em amarelo foram escolhidos os modelos representativos para cada sistema. De modo congruente ao ensaio de *mini-slump*, a incorporação de cinza leva à redução da tensão de escoamento. Ambos os sistemas unitários requerem energia com valores próximos para levar ao escoamento do sistema, sendo que (avaliando no modelo Herschel-Bulkley), a ativação ácida possui maior consistência (firmeza visual), enquanto à viscosidade, (avaliando no modelo Bingham), as ativações alcalinas são mais viscosas que as ácidas.

Figura 1. Curvas da tensão de cisalhamento e a viscosidade aparente conforme varia a taxa de cisalhamento

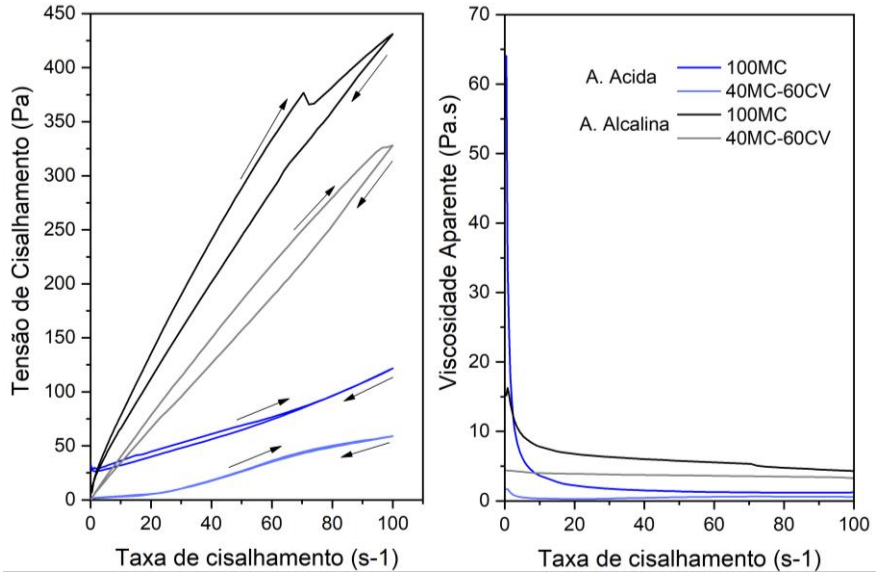


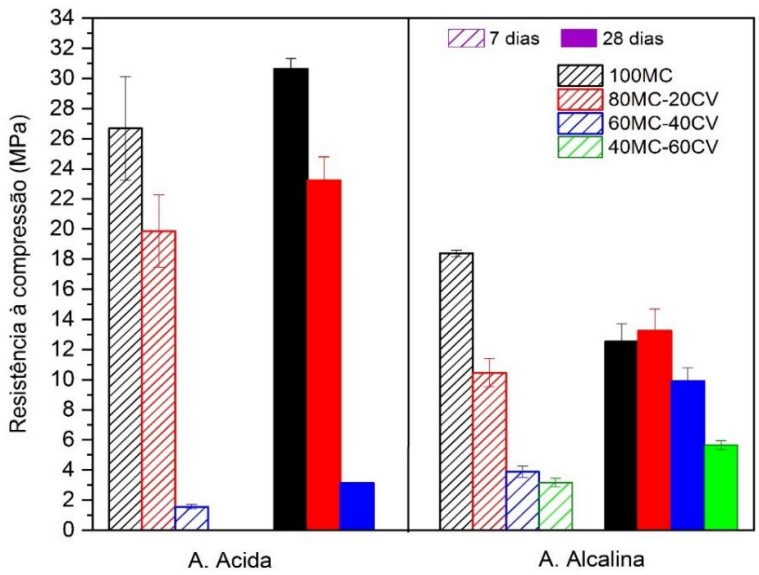
Tabela 2: Parâmetros reológicos determinados

Ativação	Amostra	**Modelo** Herschel-Bulkey $\boldsymbol{\tau = \tau_0 + K\gamma^n}$	**Modelo** Bingham $\boldsymbol{\tau = \tau_0 + \eta_p\gamma}$
Ácida	100MC	$\tau_0 = 29{,}22$ $\boldsymbol{K = 0{,}432}$ $\eta = 1{,}16$	$\tau_0 = 26{,}51$ $\eta_p = 0{,}88$
Ácida	40MC-60CV	$\tau_0 = 0{,}295$ $\boldsymbol{K = 0{,}174}$ $\eta = 1{,}28$	$\tau_0 = -2{,}820$ $\eta_p = 0{,}63$
Alcalina	100MC	$\tau_0 = -18{,}93$ $\boldsymbol{K = 23{,}90}$ $\eta = 0{,}65$	$\tau_0 = 38{,}94$ $\eta_p = 4{,}42$
Alcalina	40MC-60CV	$\tau_0 = -4{,}235$ $\boldsymbol{K = 6{,}16}$ $\eta = 0{,}87$	$\tau_0 = 7{,}27$ $\eta_p = 3{,}41$

Legenda: τ_0: Tensão de escoamento, η_p: Viscosidade plástica, η: índice de fluidez, K: índice de consistência, γ: taxa de cisalhamento

Em relação aos resultados de resistência à compressão, apresentados na Figura 2, as ativações ácidas se mostraram superiores em sistemas à base de 100MC e 80MC, registrando um incremento de 45% e aproximadamente 90% com respeito ao mesmo sistema em ativação alcalina. Entretanto, para combinações com menor proporção de MC, 40CV e 60CV, as ativações alcalinas tornaram-se superiores às ativações ácidas, tanto que, o sistema de 60CV registrou resistência foi nula porque não foi possível desmoldar, por apresentar consistência de pasta até as idades avaliadas. Estes valores de resistência se mostraram similares à ativação ácida de MC obtido por Louati; Baklouti; Samet (2016) e XIE et al. (2023).

Figura 2. Resultados de resistência à compressão em 7 dias.



4 CONCLUSÕES

A ativação ácida de sistemas unitários e binários à base de metacaulim e cinza volante são sistemas que possuem endurecimento e comportamento reológico similar a sistemas de ativação alcalina. Incorporações de até 20% de cinza volante são considerados convenientes para serem usados em ambos os sistemas, porém, substituições superiores ao 40% de cinza volante não são recomendadas num sistema de ativação ácida, porque nas condições avaliadas registraram baixa ou nula resistência à compressão. Entretanto, com o passar do tempo, para as ativações alcalinas, desde o 20% de teor incorporado de cinza volante no sistema os incrementos se tornam significativos.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelos recursos do processo 151351/2022-8 e às empresas doadoras dos materiais precursores. E em especial ao Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia na Construção Civil (NANOTEC) por dispor das instalações e equipamentos para desenvolvimento deste projeto.

REFERÊNCIAS

ABOULAYT, Abdelilah *et al.* Stability of a new geopolymer grout: Rheological and mechanical performances of metakaolin-fly ash binary mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 420–436, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.025

DEROUICHE, R.; BAKLOUTI, S.. Phosphoric acid based geopolymerization: Effect of the mechanochemical and the thermal activation of the kaolin. **Ceramics International**, v. 47, n. 10, p. 13446–13456, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.203

EISAZADEH, Amin; KASSIM, Khairul Anuar; NUR, Hadi. Stabilization of tropical kaolin soil with phosphoric acid and lime. **Natural Hazards**, v. 61, n. 3, p. 931–942, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11069-011-9941-2

GAO, Li *et al.* Effect of phosphoric acid content on the microstructure and compressive strength of phosphoric acid-based metakaolin geopolymers. **Heliyon**, v. 6, n. 4, p. e03853, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03853

KAZE, Cyriaque Rodrigue *et al.* Mechanical and physical properties of inorganic polymer cement made of iron-rich laterite and lateritic clay: A comparative study. **Cement and Concrete Research**, v. 140, n. May 2020, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106320

LASSINANTTI GUALTIERI, Magdalena *et al.* Inorganic polymers from laterite using activation with phosphoric acid and alkaline sodium silicate solution: Mechanical and microstructural properties. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 259–270, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.08.010

LE-PING, Liu *et al.* Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 4, p. 600–603, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.10.004

LOUATI, S.; BAKLOUTI, S.; SAMET, B. Acid based geopolymerization kinetics: Effect of clay particle size. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 571–578, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.007

MEDINA, J.; GUIDA, H. N. Stabilization of lateritic soils with phosphoric acid. **Geotechnical and Geological Engineering**, v. 13, n. 4, p. 199–216, 1995. Disponível em: https://doi.org/10.1007/BF00422210

MICHAELS, Alan S.; TAUSCH, Frederick W. **Phosphoric Acid Stabilization of Fine-Grained Soils : Improvements with Secondary Additives**. Washingtown DC: 1961. Disponível em: http://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/hrbbulletin/282/282-003.pdf.

PACHECO-TORGAL, F. *et al.* **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes**. Cambridge, Waltham, Kidlington: Elsevier Ltd, 2015.

PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba**. 95 f. 2003. - Universidade Federal de Campina Grande, 2003.

TCHAKOUTÉ, Hervé Kouamo; RÜSCHER, Claus Henning. Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution as hardeners: A comparative study. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 81–87, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.002

XIE, Xiaoli *et al.* Effect of acid-activator characteristics on the early hydration behavior and properties of metakaolin-based geopolymer. **Journal of Building Engineering**, [*s. l.*], v. 72, n. April, p. 106608, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106608

ZRIBI, M.; SAMET, B.; BAKLOUTI, S. Mechanical, microstructural and structural investigation of phosphate-based geopolymers with respect to P/Al molar ratio. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 281, n. August 2019, p. 121025, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121025