

Ativação alcalina de cinzas de fundo provenientes da incineração de resíduos sólidos urbanos na produção de argamassas com agregados reciclados de betão

Alkali activation of municipal solid waste incinerator bottom ashes in the production of mortars with recycled concrete aggregates

Sofia Casanova
Rui Vasco Silva
Jorge de Brito

Resumo

Este estudo mostra os resultados de uma campanha experimental que analisou a influência da incorporação de agregados reciclados no desempenho de argamassas ativadas alcalinamente, utilizando cinza volante da combustão do carvão ou cinzas de fundo da incineração de resíduos sólidos urbanos como precursores. Foi analisado o efeito de diferentes regimes de ativação térmica no desempenho. As argamassas foram avaliadas no estado fresco (trabalhabilidade e densidade) e endurecido (resistência à flexão e compressão, módulo de elasticidade dinâmico, carbonatação, absorção de água por capilaridade e retração). A ativação das cinzas de fundo resultou em argamassas com alguma resistência, porém com desempenho inferior ao das misturas com cinzas volantes. Esta perda resultou da menor presença de compostos reativos nas cinzas de fundo assim como a presença de alumínio, que provocou a expansão excessiva dos provetes. Contudo, o desempenho melhorou consideravelmente ao serem expostos a uma cura por carbonatação acelerada.

Abstract

This study shows the results of an experimental campaign that analysed the influence of the incorporation of recycled aggregates on the performance of alkali-activated mortars, using fly ash from coal combustion or bottom ash from the incineration of municipal solid waste as precursors. The effect of different thermal activation regimes on performance was also analysed. Mortars were evaluated in their fresh (workability and density) and hardened states (flexural and compressive strength, dynamic modulus of elasticity, carbonation, water absorption by capillarity and shrinkage). The activation of the bottom ash resulted in mortars with some resistance, but with a lower performance when compared to mixes with fly ash. This decline was a result of the smaller presence of reactive compounds in the bottom ashes as well as the presence of aluminium, which caused the excessive expansion of the specimens. However, performance improved considerably when exposed to an accelerated carbonation curing process.

Palavras-chave: Argamassas / Misturas ativadas alcalinamente / Cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos / Agregados reciclados / Carbonatação

Keywords: Mortars / Alkali-activated mixes / Bottom ash from municipal solid waste / Recycled aggregates / Carbonation

Sofia Casanova

Mestre de Engenharia Civil
CERIS, Instituto Superior Técnico
Lisboa, Portugal
sofia3casanova@gmail.com

Rui Vasco Silva

Doutor em Engenharia Civil, Investigador
CERIS, Instituto Superior Técnico
Lisboa, Portugal
rui.v.silva@tecnico.ulisboa.pt

Jorge de Brito

Professor Catedrático
CERIS, Instituto Superior Técnico
Lisboa, Portugal
jb@civil.ist.utl.pt

Aviso legal

As opiniões manifestadas na Revista Portuguesa de Engenharia de Estruturas são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Legal notice

The views expressed in the Portuguese Journal of Structural Engineering are the sole responsibility of the authors.

CASANOVA, S., [et al.] – Ativação alcalina de cinzas de fundo provenientes da incineração de resíduos sólidos urbanos na produção de argamassas com agregados reciclados de betão. **Revista Portuguesa de Engenharia de Estruturas**. Ed. LNEC. Série III. n.º 19. ISSN 2183-8488. (julho 2022) 87-98.

1 Introdução

Atualmente, uma das grandes preocupações do sector da Construção, assim como de muitos outros, é a de garantir uma maior sustentabilidade nas suas atividades e das quais nasce a maior motivação para o desenvolvimento de novos materiais com menor impacte ambiental. Um dos materiais produzidos pelo Homem com maior impacte ambiental é o cimento. Deste modo, urge a descoberta de alternativas mais “amigas do ambiente” e que sejam, ao mesmo tempo, económica e tecnicamente viáveis para a produção de compósitos cimentícios. Em paralelo, tem-se verificado um aumento na produção de resíduos sólidos urbanos (RSU) com o desenvolvimento económico de diversos países industrializados. Isto tem resultado numa maior pressão nos aterros sanitários quando a tendência ideal deveria ser a redução em número até à sua extinção. Para evitar a abertura de novos aterros ou aumentar o tamanho dos existentes, foi desenvolvido um sistema que permite a recuperação energética através da incineração destes resíduos. Este método tem dois subprodutos: as cinzas volantes, que são considerados resíduos perigosos e que têm que ser inertizados antes de serem enviados para aterros próprios; e as escórias ou cinzas de fundo de RSU (CFRSU). Na Europa, cerca de 20 milhões de toneladas de CFRSU são produzidas anualmente [1]. Geralmente, estas são utilizadas para o enchimento de terrenos ou em camadas de sub-base de estradas. Contudo, este resíduo contém componentes potencialmente reativos para a produção de materiais ativados alcalinamente. Trata-se de um método relativamente recente para a produção de um ligante equivalente ao cimento, utilizando aluminossilicatos amorfos (e.g. resíduos industriais de processos de elevada temperatura, metacaulino, cinzas vulcânicas [2-4]) e misturados numa solução fortemente alcalina. A viabilidade técnica e a redução do impacte ambiental deste novo método já foram comprovadas em diversos estudos; estudos acerca da análise ao ciclo de materiais ativados alcalinamente demonstraram reduções de emissões de CO₂ em 55-75 % quando comparados a compósitos cimentícios equivalentes [5]. Contudo, muito pouco existe acerca do potencial das CFRSU como precursor único na produção de materiais ativados alcalinamente. Alguns dos estudos existentes enfatizaram a optimização do ativador alcalino [6], a influência da quantidade de sílica amorfa disponível para a ativação [7], a influência do método de cura [8], ou a necessidade de um pré-tratamento do material devido à libertação de hidrogénio da oxidação do alumínio quando exposto a um ambiente alcalino [9-11]. Este último fator é considerado o maior problema deste material como precursor, uma vez que resulta em instabilidade dimensional dos compósitos resultantes e que se reflecte geralmente num desempenho mecânico diminuído.

Neste estudo, foram produzidas argamassas com a substituição integral de cimento por CFRSU, pelo meio de ativação alcalina. Como material de referência, foram utilizadas cinzas volantes (CV) da combustão do carvão, que se trata de um precursor bastante utilizado na produção destes materiais e demonstra, consistentemente, um elevado desempenho devido à sua adequada composição de sílica e alumina [12, 13]. De forma a reduzir ainda mais o impacte ambiental destas argamassas para a produção de um compósito completamente reciclado, incorporou-se agregados reciclados finos de betão triturado. Adicionalmente, uma vez que a

reação dos materiais ativados alcalinamente necessita de ativação térmica como catalisador, foram analisadas diversas condições. As argamassas resultantes foram avaliadas no seu estado fresco (trabalhabilidade e densidade) e endurecido (resistência à flexão e compressão, módulo de elasticidade dinâmico, carbonatação, retração e absorção de água por capilaridade).

2 Materiais e métodos

2.1 Constituintes

A CFRSU foi recolhida nas instalações da Valorsul, em São João da Talha, Loures, Portugal. A amostra era representativa de todo o montante gerado ao longo de Janeiro de 2019. A preparação da CFRSU incluiu a secagem do material a 105 °C, triagem manual para remoção de plástico, madeira ou metal e uma etapa de moagem de forma a obter um material com finura equivalente à do cimento. As CV, de classe F [14], foram fornecidas pela Central Termoeléctrica de Sines da EDP. Cimento CEM I 42,5R foi utilizado para argamassas de referência sem ativação alcalina. Os materiais foram analisados através de difração e fluorescência de raios-X (DRX e FRX, respetivamente; DRX - Bruker D8 Discover A25 com radiação Cu-K α e padrões de difração obtidos de 10° a 80° (2 θ) a uma velocidade de 0,05°·s⁻¹; FRX – espectrómetro Niton XL3T GOLDD DA Thermo Scientific com um gerador de raios-X de 50 kV/200 μ A), microscopia electrónica de varrimento (MEV – microscópio electrónico JEOL JSM-6300 com uma aceleração de voltagem de 20 kV e uma distância de trabalho de 15 mm) e difração de raios laser (Mastersizer S da Malvern Instruments). A CFRSU foi submetida a ensaios de quantificação de material ferroso e de alumínio, com a utilização de um ímã de neodímio e reação com uma solução de NaOH, respetivamente. Para o primeiro ensaio, determinou-se a quantidade de metal ferroso a partir de uma amostra aleatória de cerca de 25 g. O segundo ensaio consistiu em deixar uma amostra de 10 g de CFRSU a reagir em 800 ml de solução de NaOH por 24 h. Foi determinado o volume de ar deslocado e comparado com uma referência de pó de alumínio puro, procedimento semelhante ao efectuado por outros [15]. Para argamassas com CFRSU, foi utilizado um redutor de água à base de lignosulfonato (2 % de Sikament 400 Plus em relação à massa do ligante). Foram utilizados dois tipos de areia siliciosa de Sesimbra (areia grossa 0/4 e areia fina 0/1). Foi analisada a distribuição granulométrica [16], baridade [17] absorção de água e densidade aparente [18] dos agregados. A absorção de água dos agregados reciclados, obtidos através da trituração de betão, foi analisada através do método proposto por Rodrigues *et al.* [19] de forma a calcular a quantidade de água de compensação. Para a produção do ativador alcalino, foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) com pureza de 99% e densidade de 2,13 g/cm³. As percentagens dos componentes em massa foram 71,4 % e 28,6 % para água (torneira) e NaOH.

2.2 Argamassas

A produção das argamassas foi feita de acordo com a norma EN 1015-2 [20]. Foi produzido um total de 336 provetes com um tamanho padronizado de 40 mm x 40 mm x 160 mm; 21 provetes por

cada família. Para o cálculo do valor médio de cada propriedade, foram ensaiados 3 provetes; no caso da resistência à compressão, foram ensaiados 6 correspondentes às metades dos provetes ensaiados à flexão. A trabalhabilidade das mesmas foi analisada de acordo com a EN 1015-3 [21]. Para avaliar o desempenho das misturas ativadas alcalinamente, ensaiou-se as argamassas à baridade [22], módulo de elasticidade dinâmico [23], absorção de água por capilaridade [24] e retração [25]. As argamassas produzidas tinham um traço volumétrico 1:3 (ligante / areia) e relação ativador alcalino / ligante de 0,50 para as argamassas com CV e 0,65 para as com CFRSU. As argamassas poderão ser consideradas microbetões, uma vez que a sua composição é semelhante à de betões, faltando incorporar agregados grossos. Foram realizadas diversas iterações de modo a que fosse possível obter resultados razoáveis de um ponto de vista de trabalhabilidade e compactação. No caso da CFRSU, uma relação ativador alcalino / ligante de 0,50 não permitia a trabalhabilidade imposta inicialmente, mesmo com o auxílio de superplastificante. A substituição de areia natural por agregados reciclados foi feita de forma integral. Em relação ao ligante, a sua substituição também foi sempre total. No que concerne à temperatura de ativação, depois de uma cura de 24 horas em ambiente de laboratório, colocou-se os provetes numa câmara de cura térmica a 70 °C durante 24 h; 70 °C durante 48 h; 90 °C durante 24 h; ou temperatura ambiente por 24 h (~18 °C e HR de ~65%). Depois da ativação térmica, todos os provetes foram armazenados numa câmara seca (~20 °C e HR de ~60%) até ao momento do ensaio. Na Tabela 1, são identificadas todas as famílias de argamassas produzidas. De notar que as argamassas de CFRSU curadas em ambiente de laboratório (não ativadas termicamente) não mostraram ganhar presa ao fim de uma semana e, por isso, não foram ensaiadas.

Tabela 1 Identificação da argamassas ativadas alcalinamente

Ligante	Ativador alcalino / ligante	Agregados	Cura	Misturas
Cinza volante	0,50	Naturais	70 °C por 24 h	CV-AN 70/24
			70 °C por 48 h	CV-AN 70/48
			90 °C por 24 h	CV-AN 90/24
		Reciclados	70 °C por 24 h	CV-AR 70/24
			70 °C por 48 h	CV-AR 70/48
			90 °C por 24 h	CV-AR 90/24
Cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos	0,65	Naturais	70 °C por 24 h	CF-AN 70/24
			70 °C por 48 h	CF-AN 70/48
			90 °C por 24 h	CF-AN 90/24
		Reciclados	70 °C por 24 h	CF-AR 70/24
			70 °C por 48 h	CF-AR 70/48
			90 °C por 24 h	CF-AR 90/24

3 Resultados e discussão

3.1 Componentes das argamassas

A composição química, por FRX, dos materiais está na Tabela 2. Efetuou-se esta análise tendo em conta a fração metálica (M) e não-metálica (NM) da CFRSU via separação magnética com um íman de neodímio; <12 % e >88 % em massa, respetivamente. Estes resultados mostram que a separação magnética dos metais ferrosos poderá ser melhorada, permitindo a recuperação de mais material para reciclagem. Os resultados da análise DRX da CFRSU moída (tamanho de partícula média de 45 µm) mostraram a existência de uma fase amorfa entre as posições 2θ de 15° e 40°, principalmente devido à existência de resíduos de vidro. O espectro de DRX mostrou fases cristalinas de quartzo (SiO₂ – International Centre for Diffraction Data - ICDD # 33-1161), calcite (CaCO₃ – ICDD # 05-0586), rutilo (ICDD # 21-1276) e anortite ([Ca, Na] [Si, Al]₄O₈ – ICDD # 20-0020). O espectro das CV sugere uma quantidade considerável de material amorfo e apenas um pequeno pico de quartzo (ICDD # 33-1161).

Tabela 2 Composição química dos ligantes estudados

Óxidos	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	CuO	K ₂ O	Na ₂ O	
M (%)	62,6	14,9	4,17	9,86	0,58	0,15	0,48	–	
CFRSU NM (%)	6,69	53,7	4,49	24,3	0,33	0,18	1,60	–	
M+NM (%)	9,29	51,8	4,99	23,0	0,34	0,16	1,57	–	
CV (%)	16,0	51,9	18,8	4,46	2,39	1,60	3,24	0,76	
CEM I 42,5 (%)	3,32	19,5	5,02	63,5	–	–	–	–	



Figura 1 MEV de CFRSU moída

Os resultados da MEV (Figura 1) mostraram que as partículas da CFRSU são irregulares e com formato angular, podendo afectar a trabalhabilidade das argamassas. Os resultados da análise semiquantitativa da espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, efetuada em paralelo com a MEV, mostraram que a CFRSU é composta principalmente por oxigénio (~23 %), seguido

de cálcio (~15 %), silício (~9 %), alumínio (~7%) e ferro (~4 %). A quantificação da fração de alumínio na CFRSU, que se baseou na quantificação do gás hidrogénio resultante da reação com NaOH, mostrou que existe cerca de 4,36 g de alumínio para cada kg de CFRSU. Significa que, por cada kg da cinza, 6,3 L de hidrogénio serão produzidos ao reagir com os iões OH⁻ provenientes do NaOH.

Tabela 3 Propriedades e curva granulométrica dos agregados

Material	Areia fina	Areia grossa	Agregados reciclados		
Densidade (kg/m ³)	ρ _a	2652	2636	2510	
	ρ _{rd}	2624	2601	2040	
	ρ _{ssd}	2634	2614	2230	
	ρ _b	1544	1556	1217	
Absorção de água (%)		0,40	0,51	9,33	
		8,00	100	100	100
Material passado (%) no peneiro (mm)		4,00	100	96,6	100
		2,00	99,9	84,5	77,2
		1,00	98,9	42,6	42,3
		0,50	67,4	10,2	21,3
		0,250	9,5	3,3	8,3
		0,125	0,7	0,8	3,1
		0,063	0,3	0,3	1,8

A curva granulométrica adoptada para as argamassas (Tabela 3) corresponde a 50 % de areia fina e 50 % de areia grossa (total equivalente à curva dos agregados reciclados). Como esperado, a absorção de água e densidade dos agregados reciclados foram mais altos e mais baixos, respetivamente, quando comparadas com as dos agregados naturais.

3.2 Propriedades das argamassas no estado fresco

3.2.1 Trabalhabilidade

Uma vez que as argamassas estudadas podem ser consideradas microbetões, foi importante estabelecer uma trabalhabilidade adequada. Assim, adoptou-se 170 ± 25 mm como consistência adequada. Para a amostra de referência com agregados naturais, obteve-se um espalhamento de 223 mm. Para famílias de CFRSU, esperou-se 1 hora após a amassadura, até se observar um equilíbrio na reação do alumínio, antes de fazer a compactação nos moldes. Como mencionado, o alumínio reage com iões OH⁻ no NaOH, resultando na libertação de hidrogénio. Foi necessária esta etapa para evitar a expansão excessiva dos provetes. Adicionou-se 8 % (da massa dos agregados reciclados) de água de compensação para absorção ao fim de 10 minutos. Contudo, a introdução de agregados reciclados resultou numa pasta menos trabalhável. Isto deve-se à maior capacidade de absorção de água, maior angulosidade e menor finura dos agregados reciclados, relativamente aos congéneres naturais [26]. A diferença de espalhamento entre as CV-AN e CV-AR é de 18 % enquanto para a CFRSU, entre AN e AR, é 5,1 %.

3.2.2 Massa volúmica

A densidade da argamassa de referência foi de 2248 g/dm³. A incorporação de agregados reciclados provocou uma diminuição da massa volúmica das argamassas; as CV-AN e CV-AR mostraram densidades iguais a 2260 g/dm³ e 1970 g/dm³, respetivamente. Como esperado, foi observada uma pequena variação na densidade entre a argamassa de referência e a das CV ativadas. As argamassas CF-AN e CF-AR exibiram valores iguais a 1901 g/dm³ e 1744 g/dm³, respetivamente. Esta tendência, que está de acordo com a literatura [27], deve-se à menor densidade da pasta cimentícia aderida aos agregados reciclados. Para compreender o efeito da reação do alumínio com o ativador alcalino, efectuou-se o ensaio da densidade 1 hora depois da amassadura. Verificou-se um aumento de 5 % após 1 hora nas misturas CF-NA (i.e. 2004 g/dm³), provocado pela libertação de bolhas de hidrogénio. Deste modo, obteve-se uma matriz menos porosa, logo mais densa e mais resistente.

3.3 Propriedades das argamassas no estado endurecido

3.3.1 Resistência à flexão e compressão

Os resultados obtidos para a resistência à flexão estão apresentados da Figura 2 à Figura 5 e os da resistência à compressão da Figura 6 à Figura 9. As resistências à flexão da argamassa de referência foram iguais a 5,3 MPa, 6,9 MPa e 6,8 MPa após 7, 28 e 91 dias de cura, respetivamente. As resistências à compressão foram de 43,9 MPa, 55,2 MPa e 66,2 MPa após os mesmos períodos. Todas as argamassas de CV ativada mostraram resistências à flexão superiores às das argamassas de referência de cimento. É provável que a existência de cadeias poliméricas, resultantes da ativação alcalina da CV, tivesse melhorado a interconectividade dos produtos de reação na microestrutura e, conseqüentemente, aumentado a resistência à rotura de secções expostas a um mecanismo de tração. Quanto à resistência à compressão, verificou-se uma disparidade significativa; as misturas de CV ativada apresentaram valores entre 26,3 e 46,3 MPa aos 28 dias, inferiores ao verificado para a argamassa de referência. Contudo, estas demonstraram um ganho significativo até aos 91 dias (entre 45,5 e 51,2 MPa), sugerindo a existência de reações contínuas de polimerização.

Os resultados obtidos confirmam as conclusões de outros investigadores [28]. Para a mesma temperatura de ativação, o aumento do período de exposição à mesma promove o desenvolvimento da resistência. Para a mesma duração de ativação térmica, a resistência aumenta para uma temperatura superior. Para estas duas propriedades, as condições de ativação térmica ótimas para as CV e CFRSU foram de 70 °C / 48 horas e 90 °C / 24 horas, respetivamente.

Quanto à substituição de agregados naturais por reciclados, a tendência verificada está de acordo com Nuaklong *et al.* [29]. Para as amassaduras com CV e CFRSU e mesmas condições de cura, a substituição dos agregados provocou uma redução da capacidade resistente devido à maior porosidade dos agregados reciclados.

Apesar da composição diferente entre as misturas com CV e CFRSU, nota-se uma clara diferença de desempenho entre elas. O menor

desenvolvimento da resistência das misturas com CFRSU deve-se principalmente à menor reatividade do precursor por conter uma menor porção de fases amorfas quando comparada com a CV. Adicionalmente, apesar do repouso de 1 h depois da amassadura, as partículas de alumínio não reagiram totalmente com o ativador alcalino durante esse tempo. Como consequência, as restantes não oxidadas reagiram durante o processo de ativação térmica, resultando em expansão extrema dos provetes. A porosidade excessiva provocada pelas bolhas de hidrogénio da oxidação do alumínio diminuíram substancialmente a resistência das argamassas.

3.3.2 Carbonatação

Foi preconizado um ensaio de carbonatação acelerada ao fim de 28 e 91 dias numa câmara com uma concentração de 5 ± 0,1 % de CO₂, a 23 ± 3 °C e uma humidade relativa de 60 ± 5 %. Contudo, ao fim da primeira idade, todas as famílias estavam carbonatadas na sua totalidade com a utilização de uma solução alcoólica de fenoltaleína, tornando o ensaio inconclusivo quanto à penetração relativa do CO₂. Em contrapartida, as argamassas de referência apresentaram profundidades de 3,7 mm e 4,4 mm depois de 28 e 91 dias, respetivamente, demonstrando uma maior estabilidade à alteração do pH depois de uma exposição a um ambiente adverso rico em CO₂. Uma vez que as misturas ativadas alcalinamente contêm pouco Ca(OH)₂ para carbonatar [30] e devido às reações contínuas dos iões OH⁻, provenientes do NaOH, com o precursor [31], houve uma redução muito rápida do pH, o que inviabilizou a leitura da profundidade de carbonatação. No entanto, os mesmos provetes foram ensaiados à resistência à flexão e compressão depois da exposição ao ambiente rico em CO₂ para perceber as eventuais alterações mecânicas.

Os valores obtidos, correspondentes às idades de 56 e 112 dias (28 e 91 dias, respetivamente, sob o efeito de CO₂), estão apresentados da Figura 2 à Figura 9. Houve um aumento notável na resistência ao comparar com as argamassas sem carbonatação. Após 28 dias de carbonatação, a resistência à compressão das misturas CV-AN 70/24 e 90/24 aumentou cerca de 20 MPa. Todas as misturas carbonatadas com 112 dias de idade mostraram um ganho de resistência entre 18% e 36 % quando comparadas com as misturas não carbonatadas de 91 dias. Foi observado um aumento mais proeminente nas misturas CF-AN, com aumentos de 275 % a 306 % (variações absolutas entre 11 MPa e 18 MPa). As misturas CF-AN 90/24 apresentaram uma resistência à compressão de cerca de 28 MPa após 91 dias de carbonatação. Este aumento de resistência deve-se, inicialmente, à dissolução de CO₂ em ácido carbónico (H₂CO₃), diminuindo o nível de pH localmente, o que, subseqüentemente, levou à decomposição de alguns compostos com metais alcalinos, silicatos e aluminatos. No caso de compostos à base de Ca (principalmente para argamassas com CFRSU), houve uma descalcificação seguida pela precipitação de polimorfos de carbonato de cálcio (CaCO₃ na forma de vaterite, aragonite ou calcite) e processo de polimerização de SiO₂ amorfo [32]. Os compostos de CaCO₃ em espaços intersticiais adjacentes aumentam a densidade do material, resultando num aumento do desempenho. Adicionalmente, o gel de SiO₂ também tem um papel predominante no aumento da resistência da microestrutura, uma vez que as ligações Si-O têm uma força de adesão considerável [33].

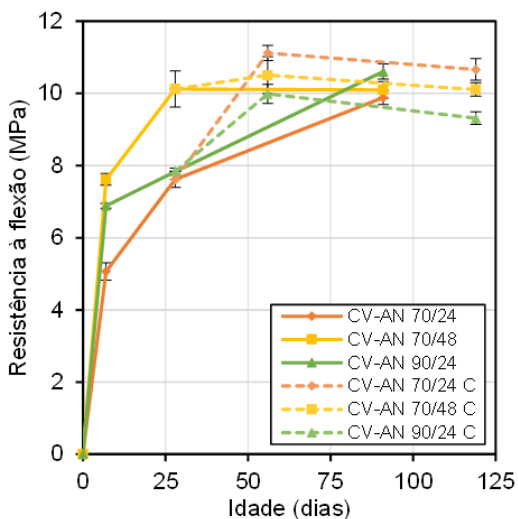


Figura 2 Resistência à flexão da família CV-AN aos 7, 28 e 91 dias e 28 e 91 dias sob efeito de CO₂

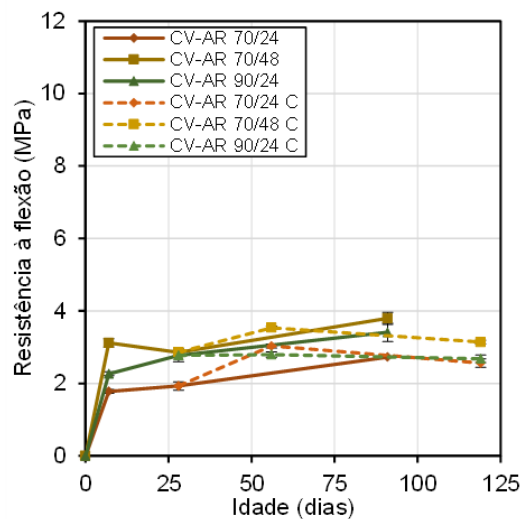


Figura 3 Resistência à flexão da família CV-AR aos 7, 28 e 91 dias e 28 e 91 dias sob efeito de CO₂

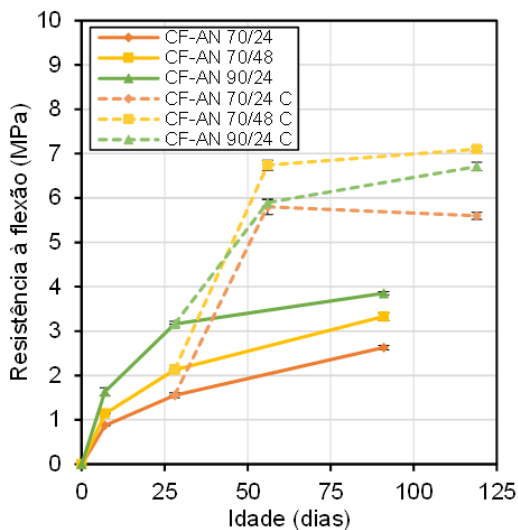


Figura 4 Resistência à flexão da família CF-AN aos 7, 28 e 91 dias e 28 e 91 dias sob efeito de CO₂

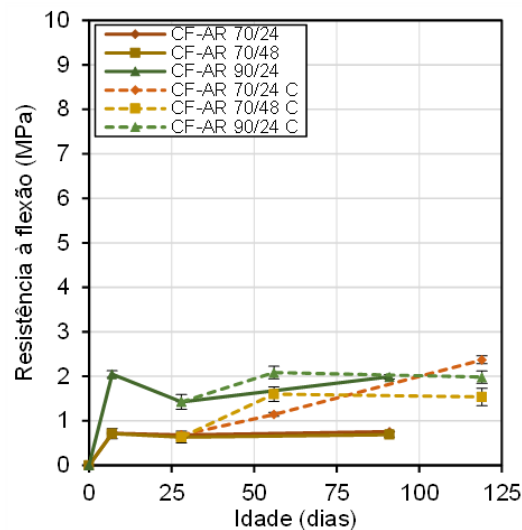


Figura 5 Resistência à flexão da família CF-AR aos 7, 28 e 91 dias e 28 e 91 dias sob efeito de CO₂

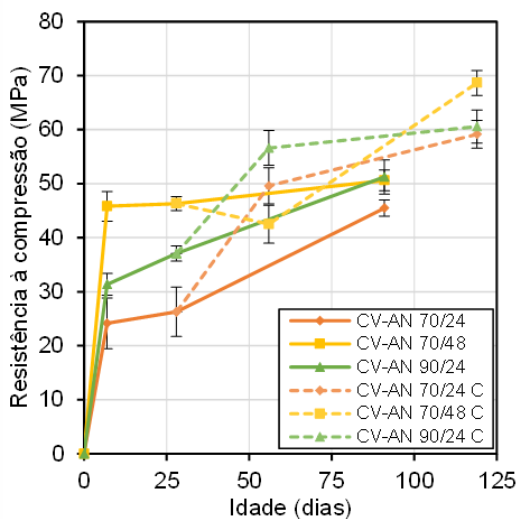


Figura 6 Resistência à compressão da família CV-AN aos 7, 28 e 91 dias e 28 e 91 dias sob efeito de CO_2

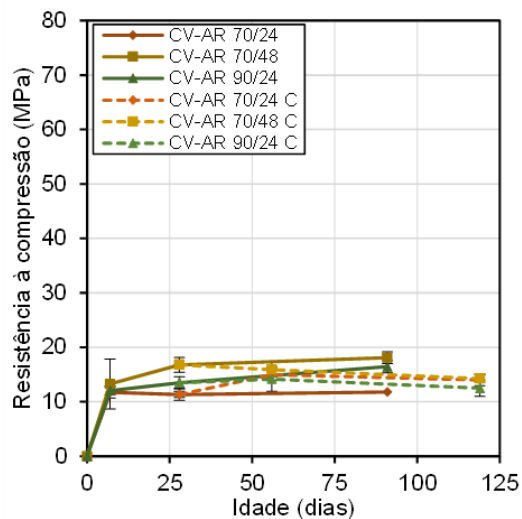


Figura 7 Resistência à compressão da família CV-AR aos 7, 28 e 91 dias e 28 e 91 dias sob efeito de CO_2

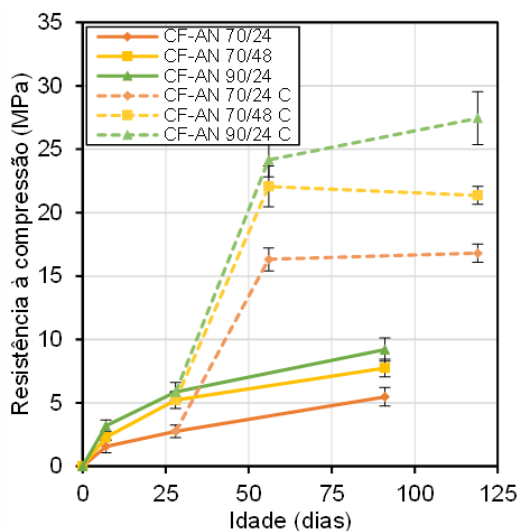


Figura 8 Resistência à compressão da família CF-AN aos 7, 28 e 91 dias e 28 e 91 dias sob efeito de CO_2

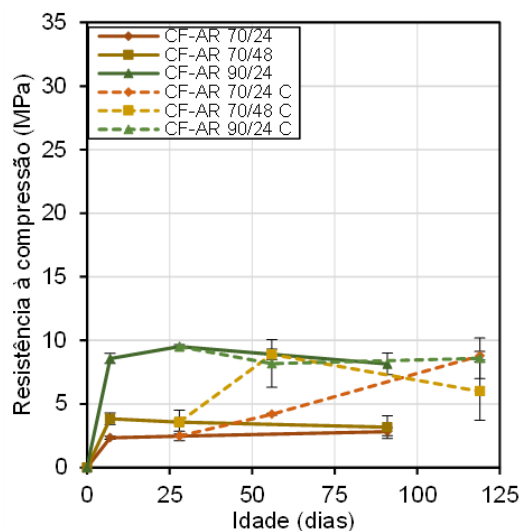


Figura 9 Resistência à compressão da família CF-AR aos 7, 28 e 91 dias e 28 e 91 dias sob efeito de CO_2

As misturas com CV têm menos fases com cálcio e o gel N-A-S-H é relativamente estável com difusão de CO₂ na microestrutura. Portanto, é provável que o aumento de resistência dos provetes com CV seja principalmente devido à formação de produtos de carbonatação a partir da reação de iões Na⁺ e Ca²⁺, presentes na solução aquosa nos poros, em bicarbonato de sódio (nahcolite - NaHCO₃), para além de polimorfos de carbonato de cálcio. Contudo, uma vez que isto levou a uma diminuição de catiões disponíveis para preservar o equilíbrio do gel N-A-S-H metaestável, grupos vizinhos Si-OH, Si-ONa, Al-OH ou Al-ONa condensaram e combinaram para formar gel de Si-O-Si ou Si-O-Al contribuindo para um maior grau de polimerização [34].

Os resultados da análise de DRX de pastas carbonatadas e não carbonatadas equivalentes à mistura CF-NA 70/24 mostraram a ocorrência de reações de polimerização pela presença de aluminossilicatos de sódio hidratados (Na₆[AlSiO₄]6·4H₂O). Também foi verificada a presença de carbonato de sódio hidratado (Na₂CO₃·7H₂O), assim como SiO₂ cristalino, proveniente do precursor. A pasta carbonatada continha silicatos de cálcio hidratados ou C-S-H, aragonite (CaCO₃) e nahcolite (NaHCO₃).

3.3.3 Módulo de elasticidade dinâmico

A Figura 10 e a Figura 11 apresentam os resultados da densidade aparente e do módulo de elasticidade dinâmico das argamassas com CV e CFRSU. Uma vez que o módulo de elasticidade corresponde à rigidez do material, é interessante comparar os valores deste parâmetro com as respetivas densidades aparentes.

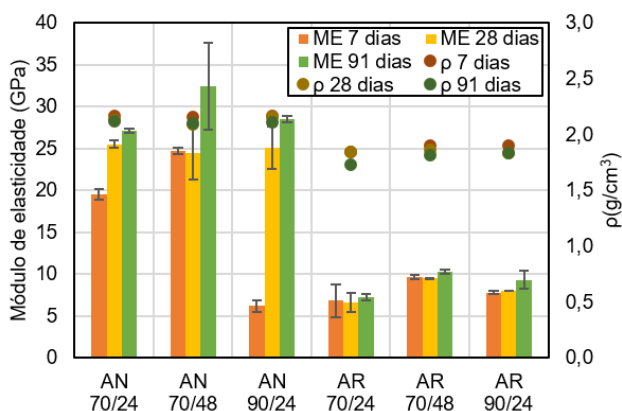


Figura 10 Módulo de elasticidade e densidade das argamassas com CV

As argamassas de referência apresentaram valores iguais a 35,6 GPa, 38,4 GPa e 40,7 GPa após 7, 28 e 91 dias, respetivamente. As com CV ativadas mostraram valores de módulo de elasticidade dinâmico à volta de 25 GPa, cerca 35 % mais baixo do que os das argamassas de referência. É possível que esta maior deformabilidade se deva à existência de uma maior quantidade de polímeros à base de silicatos nas misturas ativadas e que demonstram uma maior elasticidade do que os produtos de reação do cimento [35]. Foi verificado, por

nanoindentação, que o módulo de Young das fases de N-A-S-H poderá ser equivalente a ~17-18 GPa [36], enquanto que o do C-S-H do cimento é de 23 e 31 GPa [37]. Como esperado, observou-se um aumento no módulo de elasticidade ao longo do tempo devido às reacções contínuas de dissolução de aluminossilicatos e consequente nucleação, crescimento e polimerização de fases C-(N)-A-S-H, contribuindo para uma maior interconectividade dos produtos de reação. Nas argamassas com CV, observou-se um decréscimo de 12 % na densidade depois de adicionar os agregados reciclados. Contudo, esta adição traduziu-se numa redução em quase 70 % no módulo de elasticidade. Era expectável uma redução nesta propriedade, mas não com tal magnitude. É possível que os agregados reciclados tivessem criado uma pasta enfraquecida devido à maior porosidade dos mesmos, que absorveram parte da água da amassadura com iões de Na⁺ e OH⁻ necessários para a ativação do precursor. A amassadura que demonstrou melhor desempenho foi a submetida a 70 °C durante 48 horas. Nas argamassas com CFRSU e agregados naturais, é possível observar mais claramente o crescimento gradual no módulo de elasticidade ao longo do tempo, embora a densidade aparente destas misturas se mantenha constante independentemente das condições. Os provetes submetidos a 90 °C durante 24 horas mostraram um desempenho equivalente aos 70 °C / 48 horas.

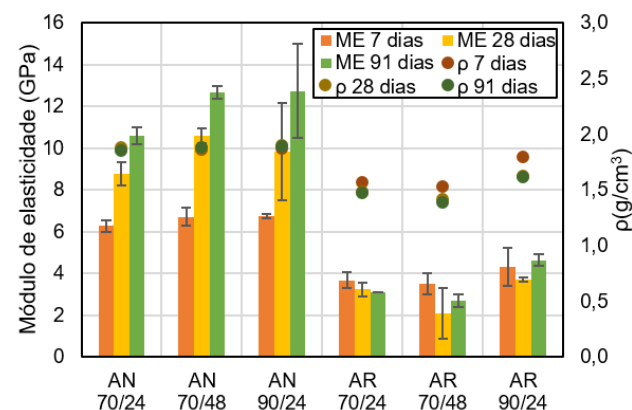


Figura 11 Módulo de elasticidade das argamassas com CFRSU

3.3.4 Retração

Os resultados obtidos para os dois ligantes estão apresentados na Figura 12 e Figura 13. As misturas com CV mostraram uma melhor estabilidade dimensional. De entre estas, a CV-AN 70/24 demonstrou a menor variação ao longo do tempo (cerca de 200 μm/m depois de 91 dias). As argamassas CV-AN 70/48 e 90/24 mostraram um desempenho equivalente com uma retração de 91 dias de 500-600 μm/m. Estes valores são expectáveis de uma argamassa à base de cimento com traço igual. Como esperado, as argamassas com agregados reciclados demonstraram uma maior retração devido à maior deformabilidade da pasta cimentícia aderida à superfície dos mesmos [26].

Nas misturas com CFRSU, observou-se uma maior dispersão de valores. A mistura CF-AR 70/24 demonstrou os maiores valores de retração com cerca de 1400 $\mu\text{m/m}$. Em contraste, as misturas CF-AR 70/48 e 90/24 mostraram valores à volta de 600 $\mu\text{m/m}$. Adicionalmente, as misturas CF-AN 70/24 e 70/48 mostraram expansão considerável nos primeiros 3-5 dias de cura e começaram a retrair desde então. É possível que esta variação se deva, principalmente, à presença do alumínio e respetivas reacções de oxidação [38].

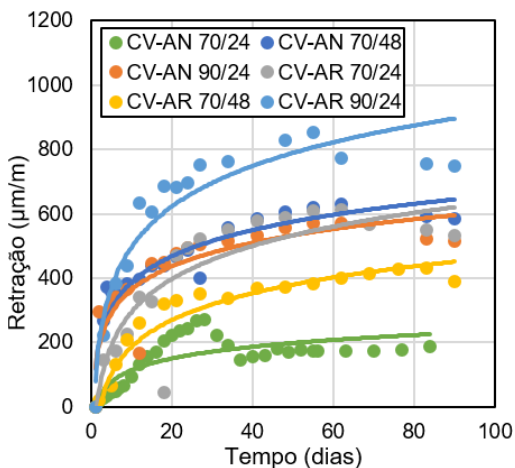


Figura 12 Retração das amassaduras com CV

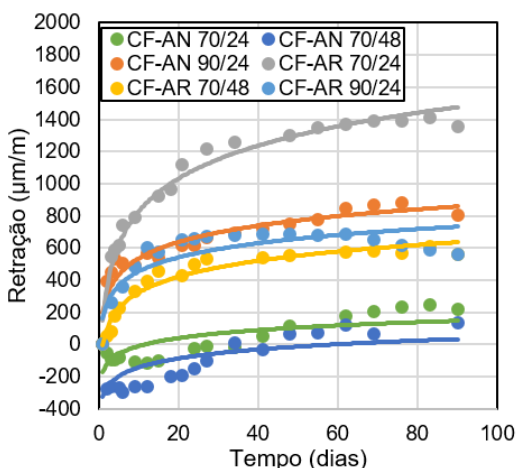


Figura 13 Retração das amassaduras com CFRSU

3.3.5 Absorção de água por capilaridade

A Figura 14 apresenta os resultados do ensaio da absorção de água por capilaridade das argamassas com CV. A CV-AN 70/24 apresentou a menor absorção ao longo do tempo. Contudo, não se verificou uma diferença significativa em misturas expostas

a diferentes regimes de ativação térmica. Expectavelmente, é possível que a adição de agregados reciclados tivesse levado a uma maior porosidade interna e interconectividade dos poros, levando a uma maior absorção de água por ação capilar. A argamassa de referência de cimento apresentou uma absorção de cerca de $12 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^2$ após 72 horas, quase duas vezes mais do que as misturas CV-AN com um traço equivalente. Deste modo, pode-se concluir que a ativação alcalina da CV é capaz de produzir uma rede porosa mais tortuosa e menos interconectada [39].

A Figura 15 apresenta os provetes com CFRSU no decorrer do ensaio à absorção de água por capilaridade. Foi observada uma mudança na cor da água para um tom acastanhado e também eflorescências na superfície dos provetes. Adicionalmente, estes começaram a desintegrar ao toque, mostrando perda de massa significativa interna e externa durante o ensaio. Deste modo, os resultados deste ensaio não foram conclusivos. A fraca estabilidade física das argamassas com CFRSU, quando expostas à água, deve-se à lixiviação dos constituintes, provavelmente os compostos ferrosos, o que levou a uma coloração acastanhada da água do ensaio. Os compostos ferrosos, para além de não se dissolverem num ambiente alcalino, podem formar ligações com o alumínio, diminuindo a quantidade disponível de material para as reacções de polimerização e, consequentemente, um decréscimo na resistência [40]. O material precipitado, resultante da evaporação da água, foi analisado por DRX para perceber a natureza dos compostos lixiviados e os resultados mostraram que este continha principalmente carbonatos de sódio e cloreto de sódio. Estes resultados sugerem que uma quantidade considerável de Na^+ na solução não participou da reação com o precursor [31, 41], migrou para a água do ensaio e reagiu com o CO_2 atmosférico.

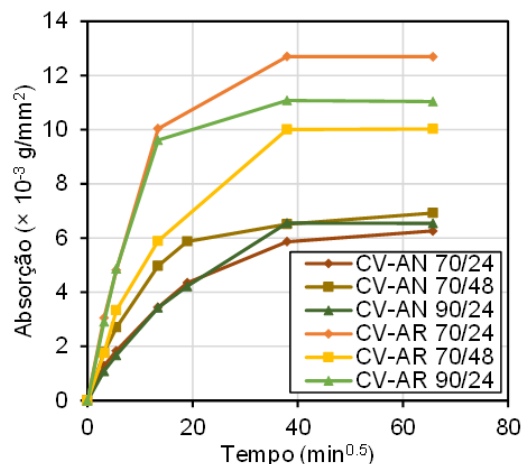


Figura 14 Absorção de água por capilaridade de argamassas com CV



Figura 15 Ensaio de absorção de água por capilaridade

4 Conclusões

Neste estudo, foi avaliado o efeito da adição de agregados reciclados no desempenho de argamassas de CV e CFRSU ativadas alcalinamente expostas a diferentes regimes de ativação térmica. A CFRSU tem uma composição química semelhante à das cinzas volantes de classe C (i.e. elevado teor de cálcio). No entanto, tem uma menor quantidade de fases amorfas e, por isso, apresenta menor reatividade num meio alcalino quando comparado com a CV. Adicionalmente, a CFRSU contém uma quantidade notável de metais ferrosos e não ferrosos, que poderiam ser extraídos na central de incineração. O material resultante contém uma fração de alumínio que reage com os iões OH^- da solução de NaOH, formando hidrogénio, que fica preso na mistura no estado fresco. Adicionalmente, o processo de ativação térmica, que catalisa esta reação e promove a presa, poderá provocar expansão excessiva e porosidade interna, que, quando combinado com a reatividade mais baixa da CFRSU, leva a um declínio considerável no desempenho. No entanto, verificou-se uma melhoria considerável no desempenho ao expor os provetes a um processo de carbonatação acelerada. Neste processo, ocorre uma descalcificação das fases portadoras de cálcio e consequente precipitação dos polimorfos de carbonato de cálcio. Adicionalmente, a libertação de Si e Al das fases descalcificadas aumenta o grau de polimerização do gel de Si-O-Si e de Si-O-Al, aumentando significativamente a resistência do material. Também ocorre a carbonatação dos iões de sódio na solução dos poros para carbonatos de sódio. A incorporação dos agregados reciclados, como esperado, levou a um declínio no desempenho. Contudo, este decréscimo foi maior do que o normalmente observado em betões à base de cimento. Isto infere a presença de um fenómeno nefasto químico que diminui a resistência do material, possivelmente devido à microrrotura nos agregados devido à reação álcalis-silica de com o ativador alcalino. É necessário avaliar esta hipótese em campanhas experimentais futuras.

Agradecimentos

Os autores reconhecem o apoio da Unidade de Investigação CERIS, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa e da Fundação

para a Ciência e Tecnologia (FCT), através do projecto de investigação PTDC/ECI-CON/29196/2017 "Recycled Inorganic Polymer Concrete: Towards a fully recycled and cement-free concrete" (RInoPolyCrete). Os autores também reconhecem o apoio da Valorsul, EDP e SIKA por fornecerem parte dos materiais para esta campanha experimental.

Referências

- [1] Nørgaard, K.P.; Hyks, J.; Mulvad, J.K.; Frederiksen, J.O.; Hjelmar, O. – "Optimizing large-scale ageing of municipal solid waste incinerator bottom ash prior to the advanced metal recovery: Phase I: Monitoring of temperature, moisture content, and CO₂ level" em *Waste Manage.*, 85 (2019), pp. 95-105.
- [2] Chen, L.; Wang, Z.Q.; Wang, Y.Y.; Feng, J. – "Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer" em *Materials*, 9(9), (2016), 12 p.
- [3] Bernal, S.; De Gutierrez, R.; Delvasto, S.; Rodriguez, E. – "Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with steel fibers" em *Constr. Build. Mater.*, 24(2), (2010), pp. 208-214.
- [4] Lemougna, P.N.; Chinje Melo, U.F.; Delplancke, M.-P.; Rahier, H. – "Influence of the chemical and mineralogical composition on the reactivity of volcanic ashes during alkali activation" em *Ceram. Int.*, 40(1, Part A), (2014), pp. 811-820.
- [5] Yang, K.-H.; Song, J.-K.; Song, K.-I. – "Assessment of CO₂ reduction of alkali-activated concrete" em *J. Clean. Prod.*, 39 (2013), pp. 265-272.
- [6] Huang, G.; Yang, K.; Sun, Y.; Lu, Z.; Zhang, X.; Zuo, L.; Feng, Y.; Qian, R.; Qi, Y.; Ji, Y.; Xu, Z. – "Influence of NaOH content on the alkali conversion mechanism in MSWI bottom ash alkali-activated mortars" em *Constr. Build. Mater.*, 248 (2020), 118582.
- [7] Huang, G.; Ji, Y.; Li, J.; Zhang, L.; Liu, X.; Liu, B. – "Effect of activated silica on polymerization mechanism and strength development of MSWI bottom ash alkali-activated mortars" em *Constr. Build. Mater.*, 201 (2019), pp. 90-99.
- [8] Huang, G.; Ji, Y.; Zhang, L.; Li, J.; Hou, Z. – "The influence of curing methods on the strength of MSWI bottom ash-based alkali-activated mortars: The role of leaching of OH⁻ and free alkali" em *Constr. Build. Mater.*, 186 (2018), pp. 978-985.
- [9] Alderete, N.M.; Joseph, A.M.; Van den Heede, P.; Matthys, S.; De Belie, N. – "Effective and sustainable use of municipal solid waste incineration bottom ash in concrete regarding strength and durability" em *Resour. Conserv. Recy.*, 167 (2021), 105356.
- [10] Maldonado-Alameda, A.; Giro-Paloma, J.; Svobodova-Sedlackova, A.; Formosa, J.; Chimenos, J.M. – "Municipal solid waste incineration bottom ash as alkali-activated cement precursor depending on particle size" em *J. Clean. Prod.*, 242 (2020), 118443.
- [11] Tian, X.; Rao, F.; León-Patiño, C.A.; Song, S. – "Effects of aluminum on the expansion and microstructure of alkali-activated MSWI fly ash-based pastes" em *Chemosphere*, 240 (2020), 124986.
- [12] Fang, G.; Ho, W.K.; Tu, W.; Zhang, M. – "Workability and mechanical properties of alkali-activated fly ash-slag concrete cured at ambient temperature" em *Constr. Build. Mater.*, 172 (2018), pp. 476-487.
- [13] Fang, G.H.; Bahrami, H.; Zhang, M.Z. – "Mechanisms of autogenous shrinkage of alkali-activated fly ash-slag pastes cured at ambient temperature within 24 h" em *Constr. Build. Mater.*, 171 (2018), pp. 377-387.
- [14] ASTM-C618 – *Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2019, 5 p.

- [15] Wang, C.-C.; Chou, Y.-C.; Yen, C.-Y.J.P.E. – "Hydrogen generation from aluminum and aluminum alloys powder" em 36 (2012), pp. 105-113.
- [16] EN-1015-1 – *Methods of test for mortar for masonry – Part 1: Determination of particle size distribution (by sieve analysis)*. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 1999, 8 p.
- [17] EN-1097-3 – *Tests for mechanical and physical properties of aggregates – Part 3: Determination of loose bulk density and voids*. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 1998, 10 p.
- [18] EN-1097-5 – *Tests for mechanical and physical properties of aggregates – Part 5: Determination of the water content by drying in a ventilated oven*. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 2008, 54 p.
- [19] Rodrigues, F.; Evangelista, L.; de Brito, J. – "A new method to determine the density and water absorption of fine recycled aggregates" em *Materials Research*, 16 (2013), pp. 1045-1051.
- [20] EN-1015-2 – *Methods of test for mortar for masonry – Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars*. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 1999, 8 p.
- [21] EN-1015-3 – *Methods of test for mortar for masonry – Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)*. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 1999, 10 p.
- [22] EN-1015-6 – *Methods of test for mortar for masonry – Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar*. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 1999, 8 p.
- [23] ASTM-E1876 – *Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration*. American Society for Testing and Materials, USA, 2015, 17 p.
- [24] EN-1015-18 – *Methods of test for mortar for masonry – Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar*. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 2002, 12 p.
- [25] EN-1015-13 – *Methods of test for mortar for masonry – Part 13: Determination of dimensional stability of hardened mortars*. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 1993, 20 p.
- [26] Silva, R.V.; de Brito, J.; Dhir, R.K. – "Properties and composition of recycled aggregates from construction and demolition waste suitable for concrete production" em *Constr. Build. Mater.*, 65 (2014), pp. 201-217.
- [27] Evangelista, L.; de Brito, J. – "Concrete with fine recycled aggregates: A review" em *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 18(2), (2014), pp. 129-172.
- [28] Atiş, C.D.; Görür, E.B.; Karahan, O.; Bilim, C.; İlkentapar, S.; Luga, E. – "Very high strength (120MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration" em *Constr. Build. Mater.*, 96 (2015), pp. 673-678.
- [29] Nuaklong, P.; Sata, V.; Chindapasirt, P. – "Influence of recycled aggregate on fly ash geopolymer concrete properties" em *J. Clean. Prod.*, 112, Part 4 (2016), pp. 2300-2307.
- [30] Palacios, M.; Puertas, F. – "Effect of carbonation on alkali-activated slag paste" em *J. Am. Ceram. Soc.*, 89(10), (2006), pp. 3211-3221.
- [31] Provis, J.L.; van Deventer, J.S.J. – *Alkali Activated Materials – State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2014, 388 p.
- [32] Morandeau, A.; Thiéry, M.; Dangla, P. – "Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties" em *Cem. Concr. Res.*, 56 (2014), pp. 153-170.
- [33] Li, Z.; He, Z.; Shao, Y. – "Early age carbonation heat and products of tricalcium silicate paste subject to carbon dioxide curing" em *Materials*, 11(5), (2018), 730.
- [34] Nedeljković, M.; Zuo, Y.; Arbi, K.; Ye, G. – "Carbonation resistance of alkali-activated slag under natural and accelerated conditions" em *Journal of Sustainable Metallurgy*, 4(1), (2018), pp. 33-49.
- [35] Olivia, M.; Nikraz, H. – "Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method" em *Mater. Des.*, 36 (2012), pp. 191-198.
- [36] Němeček, J.; Šmilauer, V.; Kopecký, L. – "Nanoindentation characteristics of alkali-activated aluminosilicate materials" em *Cem. Concr. Compos.*, 33(2), (2011), pp. 163-170.
- [37] Zhu, W.; Hughes, J.J.; Bicanic, N.; Pearce, C.J. – "Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks" em *Mater. Charact.*, 58(11), (2007), pp. 1189-1198.
- [38] Jurič, B.; Hanžič, L.; Ilič, R.; Samec, N. – "Utilization of municipal solid waste bottom ash and recycled aggregate in concrete" em *Waste Manage.*, 26(12), (2006), pp. 1436-1442.
- [39] Shi, X.S.; Collins, E.G.; Zhao, X.L.; Wang, Q.Y. – "Mechanical properties and microstructure analysis of fly ash geopolymeric recycled concrete" em *J. Hazard. Mater.*, 237 (2012), pp. 20-29.
- [40] Chen-Tan, N.W.; Van Riessen, A.; LY, C.V.; Southam, D.C. – "Determining the reactivity of a fly ash for production of geopolymer" em *J. Am. Ceram. Soc.*, 92(4), (2009), pp. 881-887.
- [41] Criado, M.; Palomo, A.; Fernández-Jiménez, A. – "Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products" em *Fuel*, 84(16), (2005), pp. 2048-2054.

Ativação alcalina de cinzas de fundo provenientes da incineração de resíduos sólidos urbanos na produção de argamassas com agregados reciclados de betão
Sofia Casanova, Rui Vasco Silva, Jorge de Brito