

LIGANTES OBTIDOS POR ACTIVAÇÃO ALCALINA DE LAMAS RESIDUAIS DAS MINAS DA PANASQUEIRA. PARTE II. DURABILIDADE E POSSIBILIDADE DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

F.PachecoTorgal, J.P. de Castro Gomes, Said Jalali

Instituto Politécnico de Castelo Branco, Universidade da Beira Interior, Universidade do Minho
fernandotorgal@est.ipcb.pt, castro.gomes@ubi.pt, said@civil.uminho.pt

Resumo

O presente artigo analisa o comportamento de um ligante obtido por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira (AALRM) em termos da sua durabilidade (resistência ao desgaste e aos ácidos) e possibilidade de contaminação ambiental (lixiviação). Os ligantes AALRM apresentam porosidades aberta e capilar muito inferiores às dos ligantes tradicionais, boa resistência ao desgaste e uma resistência aos ácidos relativamente elevada. Em termos da classificação da toxicidade os resultados revelam que o material pode ser considerado como inerte, sendo que em termos de contaminação de águas na pior hipótese são verificadas as exigências relativas a águas de rega.

Palavras-chave: ligante, activação alcalina, durabilidade, porosidade, lixiviação

1 Introdução

As investigações sobre cimentos activados alcalinamente, tiveram um desenvolvimento com alguma expressão na antiga União Soviética, nos países escandinavos e em alguns países do Leste da Europa. Glukhovsky foi o primeiro investigador que enfatizou as diferenças entre a composição do cimento portland, CSH and Ca(OH)_2 , e a composição básica dos minerais da crosta terrestre, materiais zeolíticos contendo metais alcalinos [1]. Mais tarde Davidovits desenvolveu e patenteou cimentos activados alcalinamente designados por geopolímeros. O processo de polimerização envolve uma reacção química em meio de elevada alcalinidade, que gera ligações amorfas poliméricas Si-O-Al-O, as quais seguem uma fórmula empírica $\text{Mn} [-(\text{Si} - \text{O}_2)_z - \text{Al} - \text{O}]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, onde n é o grau de polimerização, z é 1, 2 or 3, e M é um ião alcalino, como sódio ou potássio [2,3]. Alguns geopolímeros são semelhantes a zeólitos amorfos nos quais a fase de cristalização não foi atingida,

devido a uma reacção muito rápida durante a dissolução e condensação e uma reacção muito lenta quando o endurecimento ocorre [4]. A maioria das investigações sobre ligantes activados alcalinamente usam sub-produtos como escórias de alto forno ou cinzas volantes, já que estes materiais não necessitam de operações de moagem ou de tratamento térmico [5]. Alguns investigadores avaliaram a possibilidade da activação de diversos minerais aluminossilicatados [6]. Contudo esses estudos usaram materiais com um elevado grau de pureza, não sendo de esperar que resíduos de minas apresentem o mesmo comportamento. Investigações recentes mostram que a partir da activação das lamas residuais das Minas da Panasqueira é possível sintetizar um ligante de características geopoliméricas (AALRM), com elevadas resistências quer iniciais quer a longo prazo [7]. O objectivo do presente artigo é nessa sequência de apresentar resultados dos ligantes AALRM, em termos da resistência ao desgaste, ao ataque em meio ácido e à possibilidade de contaminação ambiental.

2 Programa experimental

2.1 Materiais

A argamassa geopolimérica AALRM, foi obtida a partir da activação de lamas residuais das Minas da Panasqueira. Em termos mineralógicos as lamas são constituídas por muscovite e quartzo, sendo a sua composição química apresentada no Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química das lamas

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	SO ₄	TiO ₂	As	Outros óxidos
52,0	19,1	11,4	8,0	0,3	1,4	2,9	1,3	0,6	3,0

As lamas foram submetidas previamente a um tratamento térmico com uma temperatura de 950 °C durante 2 horas, a fim de se conseguir aumentar a sua reactividade por desidroxilação. As transformações estruturais provocadas pela fase de calcinação foram publicadas noutra artigo [8].

2.2 Composição, execução e cura dos provetes

A argamassa AALRM é constituída por uma mistura de agregados, lamas, hidróxido de cálcio, activador alcalino e água. A razão mássica entre agregados, lamas, hidróxido de cálcio e activador alcalino é 1,5:0,9:0,1:1. As composições aparecem referenciadas pelo tipo de agregado utilizado (XS – agreg. xisto, GR – agreg. granito e CL – agreg. calcário). O activador alcalino é constituído por hidróxido de sódio com uma concentração de (24M) e silicato de sódio, sendo utilizados numa proporção mássica de 1:2,5. Investigações sobre os ligantes AALRM revelaram que estas condições de composição revelaram ser aquelas que maximizam a resistência [7]. A execução do activador alcalino inicia-se com a operação de dissolução do hidróxido de sódio em palhetas, tendo-se utilizado água destilada para evitar o efeito de contaminantes desconhecidos da água da rede. O activador alcalino é composto por silicato e hidróxido de sódio, sendo preparado previamente pela mistura dos dois compostos, antes da sua mistura aos componentes sólidos. Os agregados, as lamas e o hidróxido de cálcio são misturados á parte antes da adição do activador alcalino, pelo facto desta ordem de mistura dos componentes se ter revelado como a mais adequada. Para a obtenção de uma mistura com alguma trabalhabilidade, utilizou-se água extra, água que é adicionada à mistura, após todos os componentes já estarem misturados. A razão mássica água/sólidos foi de 3,6% para a maioria das

composições, com excepção daquelas que apresentam uma razão mássica agregado ligante igual a 1,5 ou 1,7. Na execução dessas composições utilizaram-se percentagens de água extra de 7 e 10%. As composições contendo superplastificante apresentam a designação VS, seguida da designação relativa aos agregados utilizados. Nessas composições utilizou-se uma percentagem de 2% de superplastificante relativamente à massa das lammas e hidróxido de cálcio.

2.3 Condições experimentais

2.3.1 Resistência ao desgaste

Alem do ensaio de provetes de argamassas AALRM com as dimensões $50 \times 50 \times 50 \text{mm}^3$ decidiu-se para efeitos comparativos, executar este ensaio também em provetes de betão à base de cimento portland com as dimensões $50 \times 50 \times 50 \text{mm}^3$, das classes de resistência C20/25 e C30/37. O ensaio consistiu na introdução de oito provetes na câmara cilíndrica onde já se encontravam oito esferas, os quais são sujeitos a um ciclo de desgaste de 100 rotações, ao fim do qual se determina a perda de massa dos provetes. O ensaio consiste na avaliação da perda de massa ao logo de dez ciclos de desgaste.

2.3.2 Resistência aos ácidos

O ensaio de análise da resistência ao ataque químico, consiste numa adaptação da norma ASTM C-267. Enquanto aquele ensaio utiliza uma solução de ácido sulfúrico a 5% onde os provetes são parcialmente imersos, durante 30 dias, no presente trabalho foram utilizadas soluções de ácidos sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl) e nítrico (HNO_3) com uma concentração de 5%. A utilização destes ácidos em particular fica a dever-se ao facto de serem ácido extremamente agressivos para ligantes contendo compostos de cálcio. E também pelo facto das chuvas ácidas conterem usualmente ácidos sulfúrico e nítrico, pelo que a utilização destes ácidos fornece uma estimativa do um desempenho em condições não muito distintas da realidade. Em bom rigor, e embora a concentração da acidez das águas da chuva seja muito menor, o seu efeito a longo prazo só é passível de ser reproduzido num ensaio com apenas 30 dias, se a concentração for maior. A fim de manter a agressividade da solução ácida procedeu-se à substituição da solução ao fim de 15 dias. Este procedimento foi seguido por outros autores [9] e deve-se ao facto do pH de alguns ácidos passarem a alcalinos ao fim de 28 dias [10]. Dada a inexistência de normas sobre a avaliação de ataque químico em ligantes activados alcalinamente e atendendo à escassez da bibliografia sobre este assunto que utiliza as mais diversas condições químicas, optou-se por utilizar as mesmas condições descritas por Pinto [11], mantendo os provetes integralmente imersos. No ensaio foram utilizados provetes cúbicos com $50 \times 50 \times 50 \text{mm}^3$, com uma idade de cura de 28 dias. Para efeitos de comparação do desempenho, decidiu-se executar este ensaio também em provetes $50 \times 50 \times 50 \text{mm}^3$ de betão CPN, das classes de resistência C20/25 e C30/37

2.3.3 Possibilidade de contaminação ambiental

O ensaio de lixiviação foi realizado de acordo com a norma DIN 38414 – S4, sendo um ensaio que se pode classificar como ensaio de conformidade de acordo com o CEN TC 292, o qual permite classificar os resíduos de acordo com a sua toxicidade e sendo frequente a sua utilização por diversos autores [12,13]. A análise do comportamento ambiental do ligante foi feita a partir da determinação da concentração de metais e de outras substâncias previamente detectados na composição química das

lamas, após a lixiviação, tendo o ensaio sido conduzido em provetes de argamassa AALRM previamente triturados. Foi também feita uma comparação entre os resultados da concentração de metais e das outras substâncias e os parâmetros relativos à qualidade das águas, quer para rega quer para consumo humano, reguladas pelo Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, Decreto-Lei n.º 506/99 de 20 de Novembro, pela Directiva 98/83/CE e pelo Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro, por forma a poder fazer-se uma avaliação do potencial de contaminação de água do novo ligante.

3 Resultados e discussão

3.1 Resistência ao desgaste

Os resultados do ensaio de abrasão apresentam-se na Figuras 1, podendo observar-se que o ensaio permite estabelecer diferentes níveis de desgaste consoante o material utilizado. Sendo que o desgaste é bastante maior para os ligantes de CPN, este resultado não permite conclusões imediatas porque as resistências destes ligantes são muito inferiores à dos ligantes AALRM.

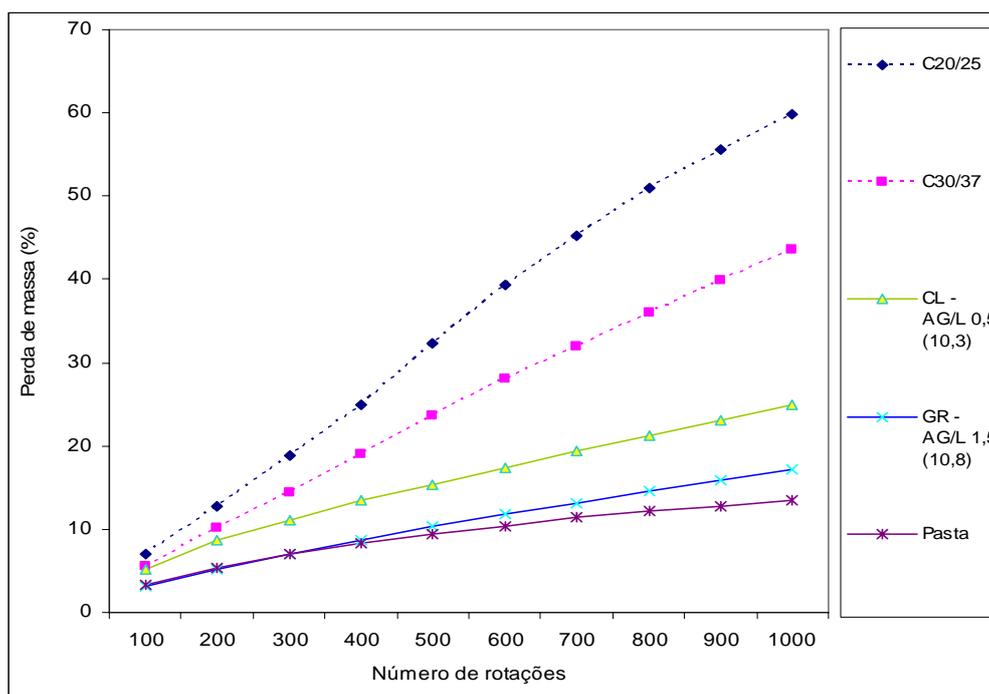


Figura 1 – Resistência ao desgaste no ensaio de Los Angeles de ligantes AALRM

Observa-se também que nos ligantes AALRM a resistência ao desgaste obteve valores máximos para o ligante somente com pasta, o que não tem paralelo com o que acontece para os ligantes CPN, onde segundo alguns autores [14,15] a resistência ao desgaste é condicionada pelo tipo de agregados, sendo tanto maior quanto a resistência destes. Outros autores utilizando cilindros com 50mm de diâmetro e 100 mm de altura referem perdas de massa por desgaste às 1000 rotações de 67% para uma resistência à compressão de 34MPa de um betão à base de CPN [16] o que parece confirmar a estabilidade dos

ligantes CPN no desgaste por abrasão. Pinto [11] obteve resultados com alguma similaridade para ligantes à base de activação alcalina de metacaulino, apesar de ter utilizado provetes com 40mm de aresta. Estes resultados são contraditórios com os observados por Wang et al. [17] para quem a capacidade de resistência ao desgaste dos ligantes activados alcalinamente não é elevada, contudo este autor utilizou um ensaio de desgaste em que os provetes são acoplados a uma máquina, na qual um disco com um material muito resistente ao desgaste roda continuamente contra o provete, situação que não é comparável à do presente ensaio.

3.2 Resistência aos ácidos

A resistência dos ligantes ao ataque de ácidos em termos de perda de massa apresenta-se na Figura 9.6. Os resultados são muito variáveis e dependentes do tipo de ácido utilizado bem como também do tipo de agregados empregues na execução dos provetes.

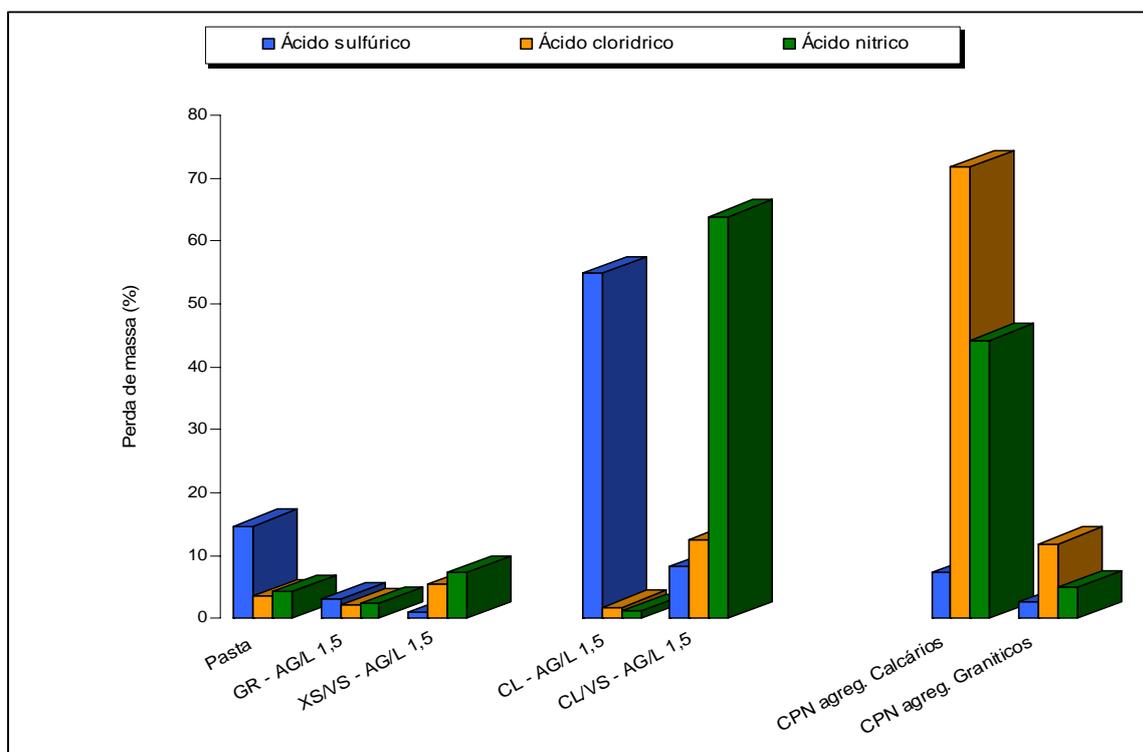


Figura 2 – Perda de massa por ataque químico

As composições GR e XS/VS de ligantes AALRM, apresentam valores de perda de massa baixos para todos os ácidos, já a pasta e as composições CL e CL/VS apresentam resultados de perdas de massa que são influenciados pelo tipo de ácido usado. A variação da perda de massa por ataque em ácido clorídrico é semelhante para as várias composições de ligantes AALRM embora ligeiramente maior para a composição CL/VS, já a perda de massa para o ataque de ácido sulfúrico e nítrico é bastante influenciada pela presença de agregados calcários.

A composição de ligante AALRM com o melhor desempenho (GR – AG/L 1,5) apresenta perdas de massa para a média dos três ácidos de 2,6%, enquanto que para o betão CPN essa média é mais do que

o dobro daquela. Se exceptuarmos este caso concreto, todos os outros provetes sujeitos a ataque por ácido sulfúrico experimentam perdas de massa relativamente baixas.

Enquanto que os provetes de betão CPN perderam massa devido à reacção do ácido com o cálcio presente na pasta de cimento à superfície, o que se depreende do facto dos agregados se encontrarem perfeitamente visíveis, já nos ligantes AALRM, as perdas de massa devem-se apenas ao destacamento de pequenas parcelas da superfície, que se podem ficar a dever por um lado ao ingresso de ácido no provete por difusão e por outro à lixiviação de sódio livre, com consequente aumento da porosidade e ingresso da solução ácida para o seu interior com remoção de Ca solúvel.

No ataque por ácido clorídrico, este reage com os compostos de cálcio formando cloreto de cálcio, um composto com uma solubilidade extremamente elevada (46,1%) [18], o que justifica o ataque dos agregados calcários expostos no provete serrado de betão CPN.

Relativamente aos restantes provetes à base de ligante AALRM pode afirmar-se que o grau de reacção é baixo, sendo influenciado pelo grau de lixiviação do sódio livre, já que o máximo de perda de massa volta a ocorrer para a composição CL/VS.

Um fenómeno similar sucede para o ataque com ácido nítrico, este ácido reage com compostos de cálcio formando nitrato de cálcio com uma solubilidade de (56,0%) superior até à do cloreto de cálcio. Percebe-se assim o motivo da destruição dos agregados calcários do betão CPN.

Atendendo ao facto desta composição ter sido a que perdeu maior massa de sódio livre por lixiviação, terá havido um aumento da porosidade e permeabilidade do provete com ingresso da solução ácida para o seu interior onde a reacção com os agregados terá originado um aumento de volume com destruição das camadas superficiais do provete.

3.3 Possibilidade de contaminação ambiental

A possibilidade de reaproveitamento de um resíduo não pode resumir-se somente à caracterização da sua aptidão em termos, quer de resistência quer de outras propriedades relacionadas com o seu desempenho físico e mecânico e com a sua durabilidade, mas também com o seu desempenho ambiental, em termos de fixação de metais pesados e outros elementos tóxicos.

A possibilidade de contaminação ambiental foi avaliada através de ensaio de lixiviação do provete de composição XS/VS após trituração, apresentando-se na Tabela 2 os resultados do ensaio.

Relativamente aos valores limites da norma DIN 38414-S4, aquela norma classifica os resíduos como inertes, quando todas as substâncias detectadas são inferiores aos valores do limite mínimo, os resíduos com valores entre os limites mínimos e máximos são classificados como não especiais e os resíduos com alguns valores superior aos limites máximos são considerados tóxicos.

Para os resíduos do presente trabalho todos os valores detectados são inferiores aos limites mínimos pelo que de acordo com aquela norma este tipo de resíduo é considerado inerte. Contudo e dado que aquela norma impõe também limites à condutividade o que não foi feito no presente trabalho, aquela classificação fica assim condicionada ao conhecimento daquele parâmetro.

Tabela 2 – Quantidade de metais e outras substâncias detectadas no ensaio de lixiviação segundo a norma DIN 38414 – S4

Substância	Quantidade detectada (mg/L)	Valores limites (DIN 38414 – S4)	
		Max.	Min.
Zinco (Zn)	0,011	2	5
Arsénio (As)	< 0,002	0,1	0,5
Chumbo (Pb)	0,197	0,5	1,0
Cobre (Cu)	0,062	2	5
Manganésio (Mn)	0,019	-	-
Ferro (Fe)	0,203	-	-
Potássio (K)	123,75	-	-
Sódio (Na)	3792,5	-	-
Magnésio (Mg)	0,163	-	-
Sulfatos (SO ₄)	< 0,003	500	1500

Tabela 3 – Parâmetros para a qualidade da água (valores em mg/l)

Parâmetros	Águas doces superficiais D.Lei 236/98 Anexo I						Consumo humano D.Lei 236/98 Anexo VI		Águas de rega D.Lei 236/98 Anexo XVI		D.Lei 506/99
	A1		A2		A3		VMR	VMA	VMR	VMA	
	VM R	VM A	VM R	VM A	VM R	VM A					
Zinco	0,5	3,0	1,0	5,0	1,0	5,0	(*)	-	2	10	-
Arsénio	0,01	0,05	-	0,05	0,05	0,1	-	0,05	0,1	10	***
Chumbo	-	0,05	-	0,05	-	0,05	-	0,05	50	20	-
Cobre	0,02	0,05	0,05	-	1,0	-	(**)	-	0,2	5,0	-
Manganésio	0,05	-	0,1	-	1,0	-	0,02	0,05	0,2	1,0	-
Ferro	0,1	0,3	1,0	2,0	1,0	-	0,05	0,2	5,0	-	-
Potássio	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	-	-	-
Sódio	-	-	-	-	-	-	0,02	0,15	-	-	-
Magnésio	-	-	-	-	-	-	0,03	0,05	-	-	-
Sulfatos	150	250			150	250	0,03	0,25	575	-	-

VMR – Valor máximo recomendado

VMA – Valor máximo admissível

A1 – Tratamento físico e desinfecção

A2 – Tratamento físico e químico e desinfecção

A3 – Tratamento físico e químico de afinação e desinfecção

* - À saída da estação de tratamento ($0,1 \times 10^{-3}$) e após 12 horas de permanência na rede de distribuição (5×10^{-3})

** - À saída da estação de tratamento (0,1) e após 12 horas de permanência na rede de distribuição (3,0)

*** - Para águas interiores e estuarinas (0,05) e para águas litorais e territoriais (0,025)

Relativamente aos limites regulamentares definidos para o consumo de água (Tabela 3), pode constatar-se que os valores das substâncias detectadas no ensaio de lixiviação apresentam condições distintas variando de substância para substância, isto é, enquanto que o zinco, o arsénio, o ferro, o manganésio e os sulfatos verificam até mesmo os limites mais rigorosos correspondentes à água para consumo humano, outras substâncias como o cobre e o chumbo, satisfazem apenas os limites previstos para as águas de rega.

Globalmente estes valores parecem indicar um material com boas possibilidades de reaproveitamento, dada a quase inexistente possibilidade de contaminação ambiental para a situação mais desfavorável de material ligante triturado.

Como se esperava o sódio apresenta valores muito elevados, o que se fica a dever ao facto de ter utilizado uma concentração do hidróxido de sódio no activador de 24M, este facto tem como resultado que embora esta concentração tivesse sido necessária para proceder à optimização da dissolução da sílica e alumina das lamas, o que tem que ver com a baixa superfície específica das lamas após a calcinação, somente parte do sódio utilizado seja incorporado na estrutura.

4 Conclusões

- Os ligantes AALRM caracterizam-se por apresentarem uma boa resistência ao desgaste por abrasão (perda de massa máxima inferior a 25%). Comparativamente os betões CPN apresentaram perdas de massa entre 40 a 60%. Observa-se também que nos ligantes AALRM a resistência ao desgaste obteve valores máximos para o ligante somente com pasta, o que não tem paralelo com o que acontece para os ligantes CPN, onde a resistência ao desgaste é condicionada pelo tipo de agregados, sendo tanto maior quanto a resistência destes
- Os ligantes apresentam uma resistência ao ataque de ácidos elevada, excepção feita aos casos de composições com agregados calcários quando sujeitos ao ataque de ácidos sulfúrico e nítrico. Este nível de resistência pensa-se que fica a dever-se ao baixo nível de compostos solúveis formados, o que é em grande parte devido ao baixo teor de hidróxido de cálcio utilizado e também ao baixo nível de absorção de água deste ligante.
- Em termos da legislação sobre águas quer para consumo humano e para rega, os limites detectados para a maioria das substâncias permite concluir que embora seja difícil cumprir os limites da água para consumo humano. Quanto aos limites de águas para rega, os valores detectados apontam para um nível de contaminação inferior aos valores regulamentados, indiciando um desempenho ambiental de perigosidade quase insignificante, atendendo a que se analisou a situação mais desfavorável, dado que não se contabiliza a capacidade de imobilização da matriz ligante.

Referências

- [1] Glukhovsky, V. D. *Soil Silicates*. Gostroiizdat Publish (1959). Kiev, USSR.
- [2] Davidovits, J. Mineral polymers and methods of making them. U.S. Patent 4349386. 1982.

- [3] Davidovits, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* Vol.37, 1991, 1633-1656.
- [4] Fernandez-Jimenez, A.;Palomo – Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research* Vol. 35, 2005, pp.1984-1992
- [5] Roy, Della M. Alkali – activated cements. Opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research* Vol. 29, 1999, pp.249-254.
- [6] Xu, Hua; Deventer, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate mineral. *International Journal of Mineral Processing* Vol. 59, 2000, pp.247-266.
- [7] Torgal, F. Pacheco, *Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira*, Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Julho de 2007, Covilhã
- [8] Torgal, F. Pacheco, Castro-Gomes, J.P., Jalali, Said, Geopolymeric binder using tungsten mine waste, *In Proceedings of Geopolymer 2005 World Congress*, pp.93-98, S.Quentin, France
- [9] Sobolev, K.; Yegnobali, A. – The development of high strength mortars with improved thermal and acid resistance. *Cement and Concrete Research* Vol. 35, 2005, pp.578-583
- [10] Roy, D.M.; Arjunan, P.; Silsbee, M.R. – Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete. *Cement and Concrete Research* Vol. 31, 2001, pp.1809-18013
- [11] Pinto, A.T. *Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina de metacaulino*. Tese de Doutoramento, 2004, Universidade do Minho.
- [12] Lima, L.A. *Hormigones con escórias de horno eléctrico como áridos: Propiedades, Durabilidad y comportamiento ambiental*. Tesis Doctoral Universitat, 1999, Politècnica de Catalunya
- [13] Valls, S.; Yague, A.; Vazquez, E. Leaching properties of stabilized/solidified cement-admixtures- sewage sludges systems. *Waste Management* Vol.22, 2002, pp.37-45.
- [14] Gjørsv, O.E. Abrasion resistance of high-strength concrete pavement. *ACI Materials Journal* Vol.6, 1990, pp.45-48
- [15] Ghafoori, N.; Surandar, B.M. Abrasion resistance of concrete block pavements. *ACI Materials Journal* Vol.1, 1995, pp.25-36.
- [16] Lee, Ming-Gin; Wang, Yung-Chih; Chiu, Chiu-Te A preliminary study of reactive powder concrete as new repair material. *Construction and building materials* Vol. 21, 2007, pp.182-189
- [17] Wang, H.; Li, H.; Yan, F. – Synthesis and tribological behaviour of metakaolinite-based geopolymer composites. *Materials Letters* Vol.59, 2005, pp.3976-3981
- [18] Zivica, V.; Bazja, Adolf Acid attack of cement based materials – a review. Part 1 Principle of acid attack. *Cement and Concrete Research* Vol.15, 2001, pp.331-340.