

LIGANTES OBTIDOS POR ACTIVAÇÃO ALCALINA DE LAMAS RESIDUAIS DAS MINAS DA PANASQUEIRA. PARTE III. INFLUÊNCIA DOS AGREGADOS NA RESISTÊNCIA E MICROESTRUTURA

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

Neste artigo analisa-se de que forma diferentes tipos de agregados contribuem para a resistência à compressão de argamassas obtidas por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira (AALRM). Os factores investigados foram a razão agregado/ligante, a dimensão do agregado e o tipo de agregado, tendo sido estudados agregados de xisto, de granito e de calcário. São apresentadas algumas análises da microestrutura junto ao interface ligante/agregado. As investigações permitem concluir que para as argamassas AALRM, os agregados parecem ser quimicamente reactivos, pela dissolução de espécies aluminosilicatadas quando em contacto com os alcális do activador. Não foram detectados interfaces porosas, típicas dos ligantes á base de cimento Portland.

Palavras-chave: activação alcalina, resistência, interface, microestrutura

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. Glukhovskiy 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 geopolimeros. 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

geopolimeros 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 em termos das propriedades físicas e mecânicas desse novo tipo de ligantes.

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 na 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 noutro 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 1,8% 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 2,9 e 3,3%.

2.3 Análise da resistência à compressão

A resistência á compressão foi determinada utilizando provetes cúbicos com 50mm de aresta de acordo com a norma ASTM C109. Para cada mistura ensaiaram-se 18 provetes, tendo sido determinada a resistência media obtida em três provetes ao fim de 1,3,7,14,28 e 56 dias de cura.

2.4 Análise da microestrutura

Para a análise da microestrutura, colocam-se amostras de ligante endurecido em resina epóxi de baixa viscosidade que preenche os vazios e consolida a estrutura do provete [9] e submetidos a vácuo, seguidamente são polidos para eliminar a resina em excesso. Após a eliminação dos resíduos de polimento por ultrasons e a fim de assegurar uma boa impregnação após a fase polimento, as amostras voltam novamente a ser colocadas em resina seguindo todos os passos subsequentes, descritos anteriormente, este procedimento é recomendado por [10] para ligantes activados alcalinamente. Seguidamente os provetes são levados a equipamento onde para determinadas condições de pressão, um fio de carbono é sujeito a descarga eléctrica vaporizando-se e recobrando os provetes com uma camada de carbono para que possuam uma superfície condutora.

3 Resultados e discussão

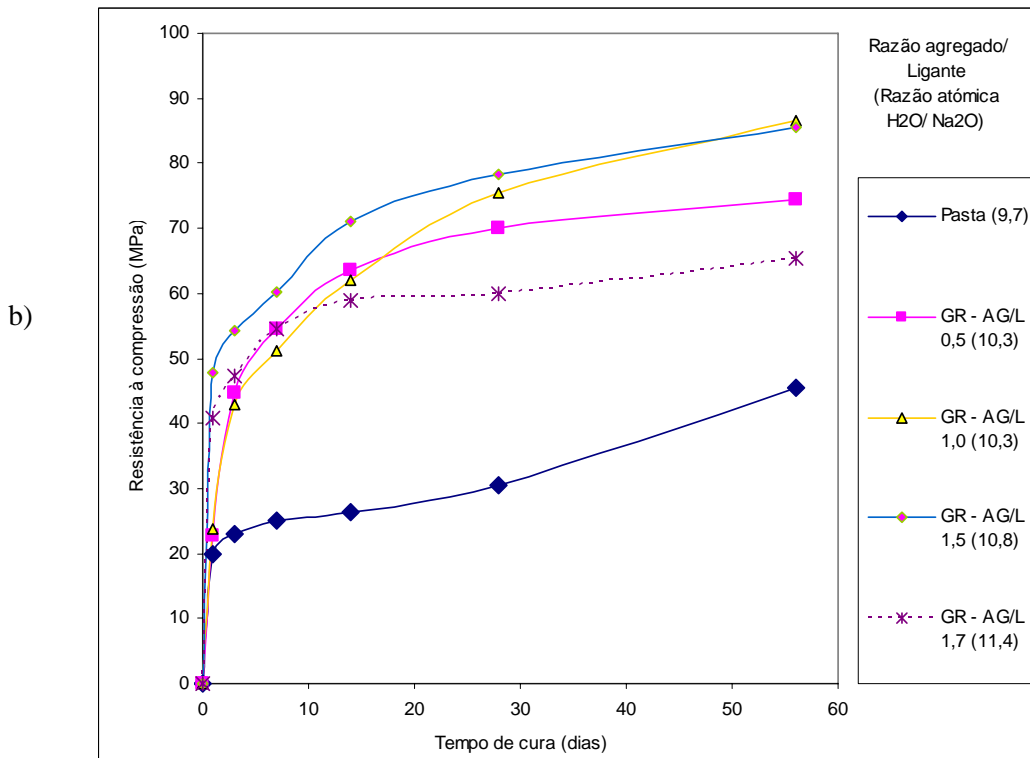
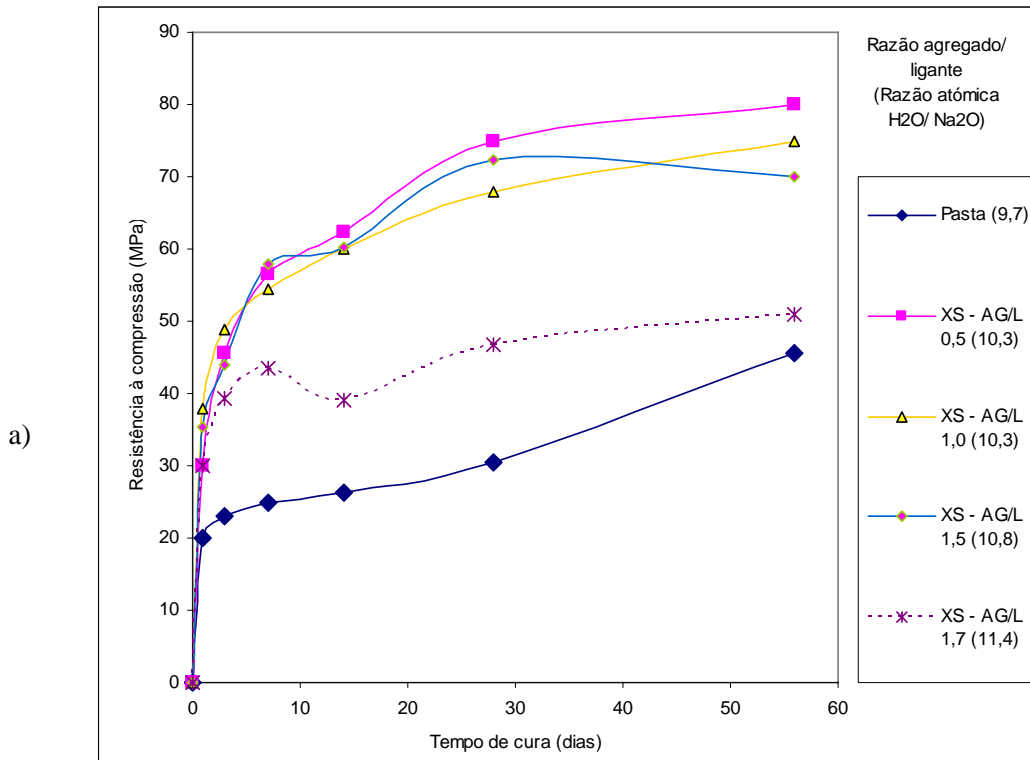
3.1 Resistência à compressão

Na Figuras 1 apresenta-se o comportamento mecânico das composições analisadas, separando-se as composições de acordo com o tipo de agregado. Enquanto que na Figura 2, apresenta-se a resistência das composições agrupando as composições com a mesma razão agregado/ligante.

Com excepção do comportamento mecânico da pasta, as argamassas AALRM apresentam uma resistência bastante elevada mesmo em idades iniciais, apresentando resistências semelhantes ou mesmo superiores á obtidas por outros investigadores que utilizaram materiais mais reactivos.

Este elevado desempenho mecânico parece ficar a dever-se á utilização de hidróxido de cálcio, que como demonstraram outros autores conduz à optimização das resistências mecânicas de ligantes activados alcalinamente, devido à formação de compostos de cálcio do tipo CSH, funcionando como micro agregados no interior de compostos de aluminosilicatos alcalinos [11].

Contudo pensa-se que existe uma outra diferença fundamental e que tem que ver com a presença de uma significativa quantidade de óxido de ferro nas lamas residuais (11,4%), o qual após dissolução em meio alcalino reprecipita muito mais rapidamente do que os iões Si e Al e fornece centros de nucleação, que seriam menores na sua ausência o que contribui para um incremento da resistência, tendo esta explicação sido recentemente avançada por [12].



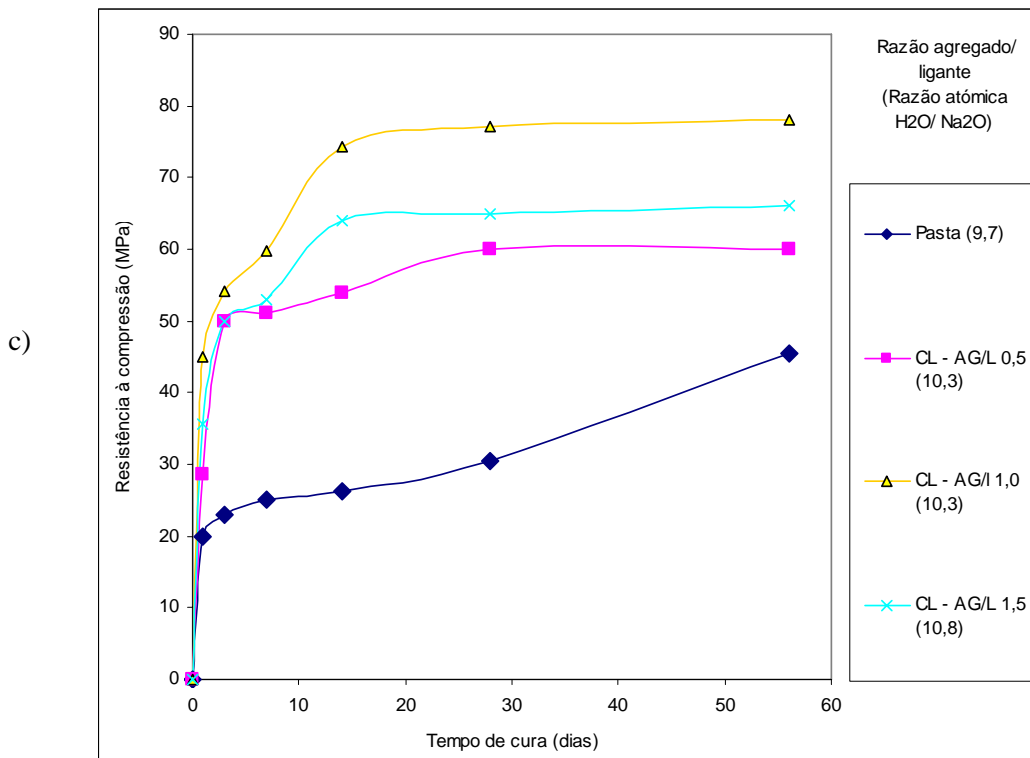


Figura 1 – Resistência à compressão com o tempo de cura, para diferentes tipos de agregados: a) Xisto; b) Granito, b) Calcário

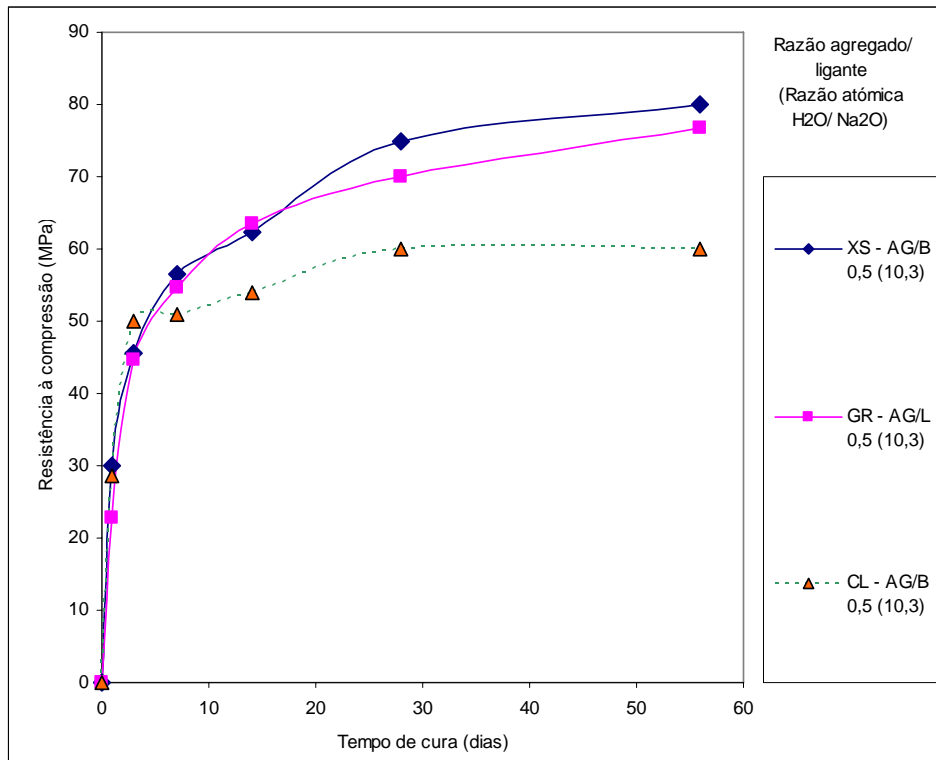
A resistência à compressão das argamassas contendo xisto é muito similar para razões agregado/ligante entre 0,5 e 1,5, até aos 14 dias (Figura 1 a). A partir dessa idade o crescimento é menor para a composição com a razão AG/L=1, sendo que a diferença poderá dever-se à menor quantidade de agregados. Contudo partir dos 28 dias, há perda de resistência da composição com uma razão AG/L=1,5, o que poderá ser devido a uma fenómeno que envolve a presença de uma determinada quantidade de agregados. Ou seja para uma mesma razão água/sódio, haverá uma quantidade de agregado de xisto óptima, para além da qual a resistência diminui. A composição com uma razão AG/L=1,7, tem menor resistência pelo facto de ter sido adicionada mais água extra para se conseguir manter a mesma trabalhabilidade, pelo que haverá menos material cimentício nesta composição.

Um comportamento similar ocorre quando são utilizados agregados de granito, em termos de haver uma razão agregado/ligante que maximiza a resistência, neste caso AG/L=1,5.

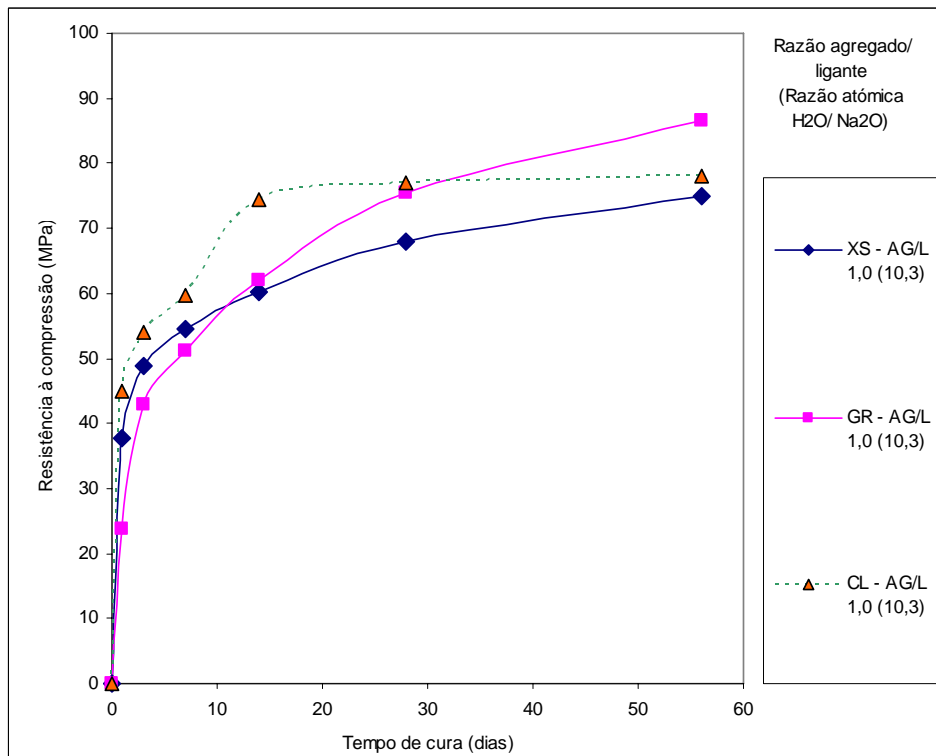
Para os agregados calcários é a razão AG/L=1,0, que conduz à resistência máxima. Sendo que para as várias composições a resistência estabiliza a partir dos 28 dias.

Nas composições com AG/L=0,5 (Figura 2), a resistência é independente do tipo de agregado quase até aos 7 dias, sendo que a partir dessa altura cresce rapidamente para os agregados de xisto e granito e menos para os agregados calcários.

a)



b)



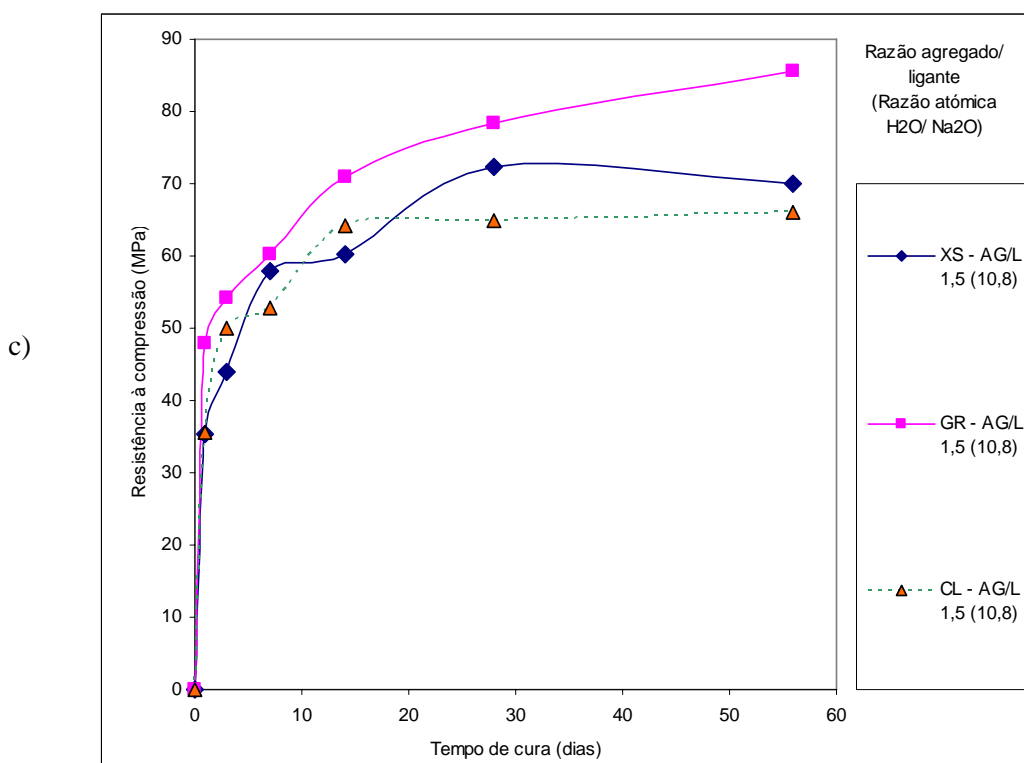


Figura 2 - Resistência à compressão com o tempo de cura, para diferentes tipos de agregados em função da razão mássica agregado/ligante: a)0,5 ; b) 1,0 and c)1,5

Quando se aumenta a quantidade de agregados para AG/L=1,0, até aos 7 dias não há diferenças significativas na resistência, contudo a partir dessa data crescem rapidamente até atingirem o máximo aos 14 dias para as composições com agregados calcários, enquanto que crescem menos até essa data para as composições com os outros agregados, sendo que a partir dos 14 dias, o crescimento da resistência é mais rápido para a composição com agregados graníticos.

Aumentando a quantidade de agregados para AG/L=1,5, a resistência cresce de forma similar até aos 7 dias para as composições com diferentes tipos de agregados. Até aos 14 dias há um crescimento rápido para as composições com agregados graníticos e calcários atingindo estes últimos a resistência máxima nessa data. A composição com agregados de xisto permanece estável nesse período. Até aos 28 dias, somente as composições com xisto e granito crescem, sendo que a partir dessa data, a composição com agregados de xisto começa a decrescer em termos de resistência, enquanto que a que contém agregados graníticos continua a crescer.

O comportamento observado, é distinto do que acontece em ligantes correntes á base de CPN em que o crescimento da resistência depende fundamentalmente da hidratação do cimento e evidencia a existência de um papel activo por parte dos agregados nos ligantes AALRM. Este resultado é confirmado pela resistência à compressão da pasta, que é bastante menor que a resistência das argamassas independentemente do tipo de agregado.

Para perceber o papel dos agregados em termos da resistência das argamassas importa ter em conta que nos betões correntes de CPN, a minimização da quantidade de ligante implica usualmente um elevado volume de agregados, sendo que o comportamento mecânico é determinado pela aderência

entre os agregados e pasta, mas fundamentalmente pelo facto da quantidade de agregados ser tão elevada que leva à existência de um efeito de quase continuidade, que permite que se fale da formação de um esqueleto rígido por parte dos agregados garantindo grande parte da resistência à compressão.

Contrariamente, nas argamassas o volume de agregados é bastante baixo pelo que os agregados funcionam não como um esqueleto, mas como elementos discretos dispersos numa fase de pasta, pelo que a resistência advém neste caso na sua maioria da própria resistência da pasta e em menor parte da aderência entre a pasta e os agregados.

Alem disso os resultados obtidos da mesma ordem de grandeza para agregados com diferentes níveis de dimensão e absorção (xisto e granito) impede que a explicação seja feita recorrendo à hipótese relacionada com a existência de água junto aos agregados, como acontece nos ligantes correntes à base de CPN. De facto como tem uma maior superfície específica, os agregados de xisto apresentam mais superfície de contacto e logo mais zonas porosas no interface pasta/agregado, pelo que apresentariam nítidas diferenças de resistência em relação às composições com agregados de granito, o que não sucedeu.

3.2 Microestrutura

Foi analisada a microestrutura da interface pasta/agregado em ligantes AALRM com diferentes tipos de agregados, (calcários, xistosos e graníticos), para se tentar perceber por um lado a composição química dos produtos de hidratação deste tipo de ligante e por outro a influência desempenhada pelos diversos agregados. A Figura 3 apresenta imagens da microestrutura da zona de interface pasta/agregado, apresentando-se nas Tabelas 2 e 3 os resultados da composição elementar obtida por MEV/EDS.

Em contraste com as porosas zonas de interface dos ligantes à base de CPN, os ligantes AALRM apresentam zonas de interface densas e uniformes, não se detectando no entanto geles característicos da reacção alcáli-silica.

As imagens da microestrutura em argamassas com agregados calcários, apresentam uma ligação de natureza química com o agregado, o que pode ficar a dever-se ao facto de haver necessidade da presença de catiões Ca^{++} na estrutura do ligante para compensarem a carga negativa do grupo de aluminatos. Contudo nota-se a existência de fendilhação que pode ficar a dever-se á retracção da pasta por excesso de cálcio o que explica algum do grau de aleatoriedade dos resultados obtidos em termos de resistência à flexão a partir dos 14 dias.

A composição química da zona designada por A, indica a existência de um gel constituído por sílica, sódio e cálcio sendo este último elemento em parte proveniente do agregado calcário. Já quanto à zona designada por B, a composição elementar aponta para o facto de continuar a tratar-se de um gel de sílica com algum alumínio, sódio e com menos cálcio, parece assim que o teor deste último elemento diminui consoante a distância aos agregados.

A razão atómica SiO_2/Al_2O_3 nas áreas designadas por C e D é menor que a razão original das lamas residuais devido a um aumento do alumínio que se ficará a dever a possível dissolução dos agregados. Este comportamento é de alguma forma consistente com a evolução da resistência nas composições com agregados do tipo aluminosilicatado, em que a maior resistência à compressão aparece associada a baixas razões Si/Al.

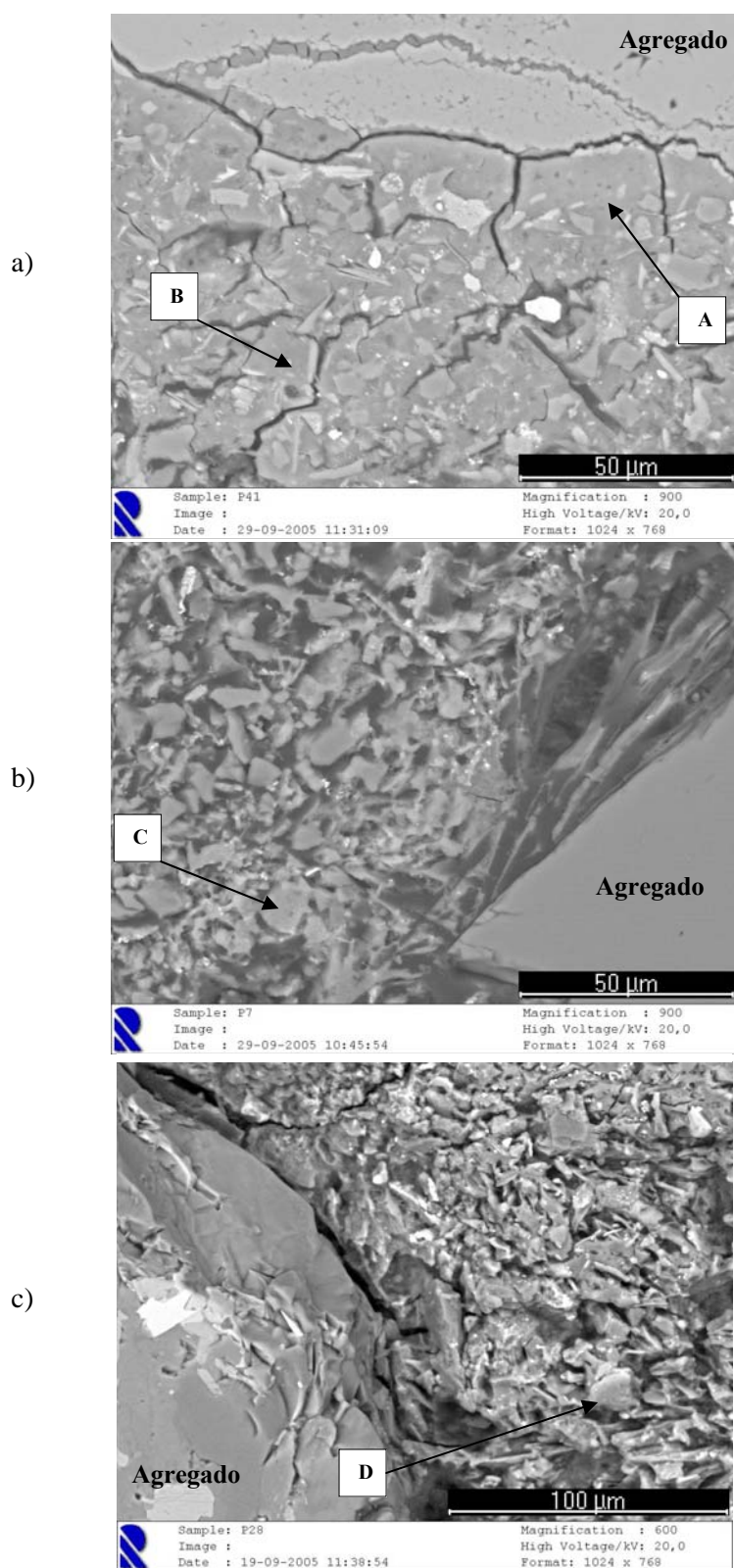


Figura 3 - Microestrutura da zona de interface em argamassas AALRM com agregados: a) Calcário; b) Xisto, b) Granito

Tabela 2 – Composição elementar obtida por MEV/EDS

Óxidos (%)	Argamassas de acordo com o tipo de agregado			
	Calcário (CL)		Xisto (XS)	Granito (GR)
	A	B	C	D
SiO ₂	49,2	51,1	53,1	39,4
Al ₂ O ₃	-	7,5	28,8	13,9
Fe ₂ O ₃	-	4,8	3,5	27,4
K ₂ O	1,8	2,6	9,2	8,9
CaO	36,1	24,1	0,8	2,6
MgO	1,9	-	2,9	4,4
Na ₂ O	8,8	9,9	1,7	3,4
TiO ₂	-	-	-	-
SO ₃	2,2	-	-	-

Tabela 3 – Composição elementar expressa em razão atômica

Razão atômica	Lamas residuais	Argamassas de acordo com o tipo de agregado			
		Calcário (CL)		Xisto (XS)	Granito (GR)
		A	B	C	D
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,5	-	11,6	3,3	4,8
Al ₂ O ₃ /Na ₂ O _{eq}	1,8	-	0,4	2,2	0,9
CaO/SiO ₂	-	0,8	0,5	0,02	0,07
Na ₂ O _{eq} /CaO	-	0,25	0,4	8,8	3,1
Al ₂ O ₃ /CaO	-	-	0,2	19,6	3,0
MgO/Al ₂ O ₃	0,2	-	-	0,25	0,8
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	0,5	-	0,4	0,08	1,3

A zona D (ligantes com agregados de granito) apresenta um teor de sódio superior ao da zona C, o que poderá ser explicado com o facto da distância ao agregado ser também superior pelo que a dissolução de sílica do agregado poderá condicionar a incorporação de sódio. Tal comportamento pode explicar, porque razão nas composições com agregados graníticos e com a mesma razão atômica H₂O/Na₂O um aumento na quantidade de agregados de uma razão agregado/ligante=0,5 para 1,0 conduzem a aumentos da resistência à compressão.

4 Conclusões

- Os ligantes AALRM apresentam elevados níveis de resistência à compressão mesmo em idades iniciais, confirmando a reactividade das lamas residuais utilizadas quando activadas com soluções alcalinas. A adição de agregados mostra um desempenho quase catalisador. Sugerindo-se que esse comportamento se possa ficar a dever à dissolução de sílica e alumina dos agregados, aumentando a ligação pasta-agregado.
- O interface pasta-agregado das diversas composições caracterizam-se por serem zonas densas e uniformes, não tendo no entanto sido possível quantificar a sua espessura. Na análise da microestrutura não foram detectados geles característicos da reacção alcáli-silica. Relativamente aos resultados do EDS embora insuficientes eles apontam para a possibilidade da dissolução de elementos da superfície dos agregados que contribuem para as reacções de hidratação.

Referências

- [1] Glukhovskiy, V. D. *Soil Silicates*. Gostroiizdat Publish (1959). Kiev, USSR.
- [2] Davidovits, J. Mineral polymers and methods of making them. U.S. Patent 4349386. 1982.
- [1] 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] Brough, A. R.; Atkinson, A. Automated identification of the aggregate paste Interfacial transition zone in mortars of silica sand with Portland or alkali-activated slag cement paste. *Cement and Concrete Research* Vol.30, 2000, pp.849-854.
- [10] Stutzman, P.; Clifton, J. Specimen preparation for scanning electron microscopy. *Proceedings of Twenty – First International Conference on Cement Microscopy*, 1999, pp.10-22 Las Vegas Nevada USA

- [11] Yip, C. K.; Deventer, S. J. S. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science* Vol.38, 2003, pp.3851-3860
- [12] Deventer, S.J.; Provis, J.L.; Duxson, P.; Lukey, G.C. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of Hazardous Materials*, Vol.139, 2007, pp.506-513.