

Utilização de Ligantes obtidos por Activação Alcalina de Lamas de Minas para Reparação de Estruturas de Betão

Fernando Pacheco Torgal^{*}, J. P. Castro-Gomes^{**}, Said Jalali^{***}

^{*} Departamento de Engenharia Civil
Escola Superior de Tecnologia
Instituto Politécnico de Castelo Branco
Avenida do Empresario - Castelo Branco
Telf: + 351 272 339300; fax: +351 272 339399; e-mail: fernandotorgal@est.ipcb.pt

^{**} Departamento de Engenharia Civil
Universidade da Beira Interior
Calçada Fonte do Lameiro - Covilhã
Telf: +351 275 329 925; fax: +351 275 329 972; e-mail: castro.gomes@ubi.pt

^{***} Departamento Engenharia Civil
Universidade do Minho
Campus de Azurém - Guimarães
Telf: +351 253 510200; fax: +351 253 510213, e-mail: said@civil.uminho.pt

Resumo - Neste artigo apresentam-se resultados de uma investigação sobre o desenvolvimento de um novo material ligante sintetizado a partir de lamas de minas. O desempenho mecânico do novo ligante é comparado com o desempenho de dois produtos comerciais de reparação de estruturas de betão. Os resultados obtidos indicam que o novo ligante apresenta um desempenho mecânico superior aos produtos comerciais, com um custo inferior e com vantagens ambientais acrescidas. São também apresentados resultados da microestrutura da ligação betão/novo ligante comprovando a existência de uma ligação de natureza química.

1. Introdução

Em termos históricos os ligantes que estiveram na base do desenvolvimento dos actuais ligantes geopoliméricos, foram ligantes à base de escórias de alto forno com elevadas percentagens de óxido de cálcio, obtidos por activação com soluções alcalinas de baixa ou média concentração, e objecto de intensas análises por parte de investigadores do Leste da Europa e da Escandinávia. Contudo em 1978, Davidovits criou a designação "geopolimero", para caracterizar novos materiais com a capacidade para se transformarem, policondensarem e adquirirem forma rapidamente a baixas temperaturas como os "polímeros" [1]. O processo de polimerização envolve uma reacção química, sob condições de elevada alcalinidade com minerais aluminosilicatados, originando ligações poliméricas Si-O-Al-O com uma fórmula empírica $Mn[-(Si-O)_z-Al-O]n \cdot wH_2O$, em que n é o grau de polimerização, z é 1, 2 or 3, e M é um catião alcalino, como o sódio ou potássio. A geopolimerização

requer a utilização de matérias-primas contendo quantidades significativas de sílica e alumina em estado amorfo, como as cinzas volantes, as escórias de alto forno ou resíduos de minas e pedreiras após seu tratamento térmico. Contudo em Portugal o volume de produção de escórias e de cinzas volantes é em termos globais de apenas 0,4 milhões de ton. (Mt) por ano, no entanto o volume de produção de resíduos industriais de minas e pedreiras é de aproximadamente 16 Mt/ano representando 58% do total de resíduos industriais [2,3]. Adicionalmente importa ter presente que uma tão elevada quantidade de resíduos minerais, significa a inutilização de vastas áreas para a sua deposição. Tal facto constitui-se como um entrave ao cumprimento das Directivas Aves e Habitats, que prevêem um aumento das áreas protegidas do território português dos actuais 7,2% para 21,3% no âmbito da Rede Natura 2000.

As Minas da Panasqueira, ainda hoje em actividade estão localizadas no distrito de Castelo Branco, próximo do parque natural da Serra da Estrela e junto à Paisagem protegida da Serra do Açor. Este complexo mineiro gerou ao longo do séc.20 alguns milhões de toneladas de lamas residuais, que se encontram depositadas em vários lagos de superfície considerável e com um impacto ambiental muito significativo. Investigações recentes mostram que a partir da activação das lamas residuais das Minas da Panasqueira é possível sintetizar um ligante de características geopoliméricas, com elevadas resistências iniciais, baixa absorção e elevada durabilidade [4], no entanto e atendendo a que actualmente não existe qualquer benefício económico para a utilização de resíduos minerais, constata-se que o fabrico de ligantes geopolimérico com lamas

residuais apresenta um custo superior aos dos ligantes tradicionais, o que se fica a dever ao custo relativamente elevado das soluções alcalinas de activação à base de hidróxidos e silicatos. É no entanto expectável que a longo prazo esta situação se possa inverter, muito por força do aumento do custo dos ligantes tradicionais devido à contabilização do custo de emissões de carbono [5]. Dessa forma e a curto prazo a utilização de ligantes do tipo geopolimérico passará necessariamente por aplicações alternativas a materiais de elevado custo como sejam os produtos de reparação de estruturas de betões CPN, tendo algumas investigações preliminares revelado que os ligantes AALRM apresentam um desempenho bastante promissor nesse área específica [6]

A aderência entre o material de reparação e o betão da estrutura a reparar é uma das mais importantes propriedades dos materiais de reparação. Esta aderência depende não só das características do material de reparação, mas também da rugosidade da superfície do betão do substrato. Para quantificar o nível de aderência tem sido utilizados vários ensaios, como o ensaio de “pull-off”, o ensaio de compressão, de flexão ou o ensaio de “slant shear”, os quais são influenciados quer pelo material de reparação quer pelo estado de tensão na superfície de reparação [7,8]. O ensaio “slant shear” tem mostrado ser um ensaio significativo, sendo um ensaio económico, sensível à rugosidade da superfície de ligação e apresentando uma boa correlação com o ensaio de pull-off [9].

2. Programa experimental

A. Materiais

Usando o método das curvas de referência de Faury [10,11] foi feito o estudo da composição de um betão da classe de resistência C30/37. Na TABELA I são apresentados elementos relativos ao betão do substrato, quer em termos da sua composição como das suas propriedades mecânicas. Os provetes de betão foram curados em água durante 3 meses, pois este período de cura leva a um processo de hidratação quase completo à semelhança do que acontece em betões já com alguma idade das estruturas deterioradas, como referem alguns autores [12].

Componentes	C30/37
Cimento II 32,5 (Kg/m ³)	504
Areia	417
Agregados	1154
Razão A/C	0,43
fc _{28d} ^a (MPa)	37,8
ft _{28d} ^b (Mpa)	8,7

^aValor médio para 3 provetes com (150×150×150mm³)

^bValor médio para 6 provetes com (40×40×160mm³)

Foram utilizados dois produtos comerciais correntemente utilizados para reparação de estruturas de betão, aqui genericamente designados somente por R1 e R2. Os produtos comerciais de reparação de estruturas, são

fornecidos como misturas pré-preparadas de areia fina (D_{máx}=2mm), cimento, sílica de fumo e outros aditivos bastando misturar água, sendo a densidade do material fresco de 2100 Kg/ m³. As suas características mecânicas, fornecidas pelo fabricante, são as seguintes:

Material R1 - fc_{28d} = 45MPa, ft_{28d} = 9Mpa

Material R2 -fc_{28d} = 49MPa, ft_{7d} = 6Mpa, ft_{28d} = 8Mpa

O ligante geopolimérico AALRM utilizado no presente trabalho como material de reparação, foi obtido a partir da activação de lamas residuais das Minas da Panasqueira. Em termos mineralógicos as lamas são constituídas por moscovite e quartzo. 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 [4]. Para aquelas condições térmicas, a análise da difracção de raios-X revela a formação de uma fase amorfa que ocorre predominantemente no intervalo entre os 850 °C e os 950 °C. A calcinação não provoca no entanto o colapso integral da estrutura de moscovite. Análises relativas à dimensão do principal pico de moscovite revelaram que após a fase de tratamento térmico continua a persistir um pico correspondente a 12% do inicial.

O ligante AALRM é constituído por uma mistura de agregados, lamas, hidróxido de cálcio, activador alcalino e água. Os agregados foram os mesmos já descritos para a execução do betão do substrato. A razão mássica entre agregados, lamas e activador alcalino é 1,5:1:1. O hidróxido de cálcio é utilizado numa percentagem de 10%, devido ao facto de investigações relacionadas com o estudo da composição deste tipo de ligante, terem revelado que esta percentagem conduz à optimização da resistência à compressão [4]. 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 de longo prazo. 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 4%. O desempenho mecânico desta mistura em termos de resistência à compressão e à flexão é o seguinte:

fc_{1d} = 47MPa, fc_{7d} = 60,3MPa, fc_{28d} = 78,3MPa

ft_{1d} = 7MPa, ft_{7d} = 11,5MPa, ft_{28d} = 10,7MPa

B. Ensaio “slant shear”

A quantificação da aderência entre o betão do substrato e os produtos de reparação foi levada a cabo através da análise da resistência ao corte no ensaio slant shear. O ensaio utiliza provetes prismáticos, compostos por duas metades, uma de betão CPN e outra de material de reparação, sendo submetidas a um esforço de compressão. A dimensão dos provetes é de $50 \times 50 \times 125 \text{mm}^3$, com uma superfície de ligação fazendo um ângulo de 30° com a vertical. A resistência ao corte foi calculada, dividindo a carga máxima de rotura pela área da superfície de ligação e foi obtida da média do ensaio de 4 provetes para cada idade de cura. Os provetes foram ensaiados para as idades de cura de 1, 3, 7 e 28 dias. Com o objectivo de se aumentar a superfície específica do betão do substrato, algumas superfícies do betão do substrato, foram tratadas com uma solução ácida. A superfície dessas metades de betão foi imersa numa fina lâmina líquida, com 5% de ácido clorídrico durante 5 minutos, sendo posteriormente lavadas para assegurar a remoção do CaCl_2 resultante da reacção entre o ácido HCl e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, presente na superfície do betão do substrato. De acordo com alguns investigadores este procedimento conduz a um aumento da micro-rugosidade do betão [14].

Os provetes aparecem referenciados ao material de reparação utilizado e ao acabamento da superfície de ligação. Os provetes reparados com ligantes AALRM aparecem designados por GP, enquanto os reparados com os produtos comerciais aparecem designados por R1 e R2. Os diferentes tipos de superfície do betão do substrato, aparecem referenciados com as seguintes designações:

- NTS – Superfície serrada sem tratamento
- ES – Superfície serrada sujeita a tratamento químico
- MF – Superfície betonada sobre cofragem metálica
- WF - Superfície betonada sobre cofragem de madeira de pinho

3. Análise dos resultados

Na Figura 1 são apresentados os resultados da resistência ao corte para as diversas soluções de reparação.

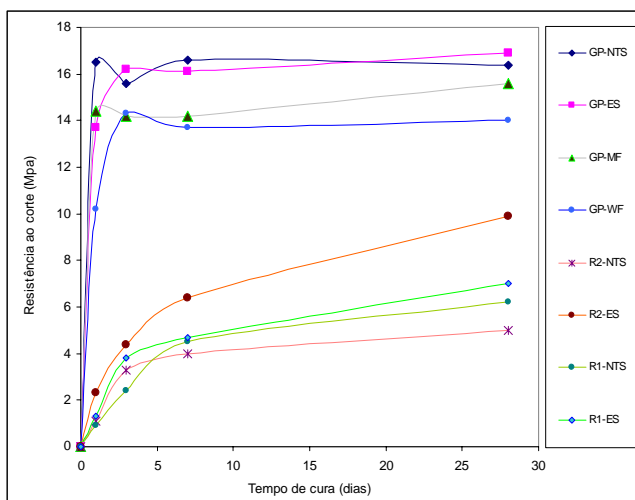


Figura 1 – Resistência ao corte no ensaio slant-shear

Pode constatar-se que os valores da resistência ao corte por aderência nos provetes reparados com ligantes AALRM, apresentam altas resistências logo a partir do primeiro dia, apresentando nessa idade uma resistência superior aos provetes reparados com produtos comerciais ensaiados aos 28 dias. São ainda, bastante superiores ao valor mínimo recomendado para a resistência à adesão pela Concrete Society [15] de 0,8MPa no ensaio de (pull-off test), valor que corresponde a aproximadamente 5MPa no ensaio de “slant shear” de acordo com a correlação obtida por Júlio et al. [12]. A resistência ao corte nos provetes reparados com ligantes AALRM não é influenciada pelo tratamento químico da superfície serrada do betão do substrato, pois os resultados são idênticos para a superfície serrada com e sem tratamento químico, mas sim pelo uso de provetes de substrato com superfícies betonadas contra cofragem. Nestes dois casos a resistência diminui ligeiramente. A justificação para este comportamento tem que ver com o facto deste tipo de superfície ser composta essencialmente por hidróxido de cálcio, sem agregados expostos, cuja dissolução permite um aumento da resistência da ligação entre os materiais como acontece nos provetes de betão serrados. Estes resultados confirmam investigações relacionadas com a influência dos agregados [13]. O desempenho em termos de aderência dos provetes reparados com produtos de reparação comerciais é muito dependente do tempo de cura, pelo que isso constitui um obstáculo quando se pretendem altas aderência iniciais. Os resultados mostram que a utilização do produto R2 é claramente influenciada pelo tipo de tratamento da superfície do betão do substrato, evidenciando um ganho de resistência muito substancial (quase o dobro) relativamente à adesão sobre superfície serrada. Por seu lado o produto R1, apresenta em superfícies sem tratamento um valor de aderência superior ao produto R2, contudo o nível de aderência pouco cresce com o aumento da rugosidade da superfície. Porque sendo uma rugosidade quase microscópica, deverá influenciar de forma pouco significativa a capacidade adesiva deste produto, porquanto deve só ser utilizado em superfícies de elevada rugosidade, sujeitas aos tratamentos de superfícies convencionais, com escova de aço ou a jacto de areia.

4. Microestrutura da zona de aderência

Na Figura 2, apresentam-se imagens da microestrutura da zona de ligação entre os provetes de betão CPN da classe de resistência C30/37 reparados com ligantes AALRM. Pode constatar-se a inexistência de uma zona de transição clara entre os materiais o que parece indicar que teve lugar uma ligação química entre estes. A explicação para esse fenómeno reside no facto do betão CPN do substrato ser composto de duas fases. Uma rica em hidróxido de cálcio que reage com o ligante activado alcalinamente devido á necessidade em haver iões positivos como o Ca^{++} presentes na estrutura polimérica por forma a equilibrar electricamente a carga negativa dos iões Al^{3+} , e uma outra fase de agregados cuja dissolução pelo activador alcalino permite contribuir para uma interligação do tipo mecânico.

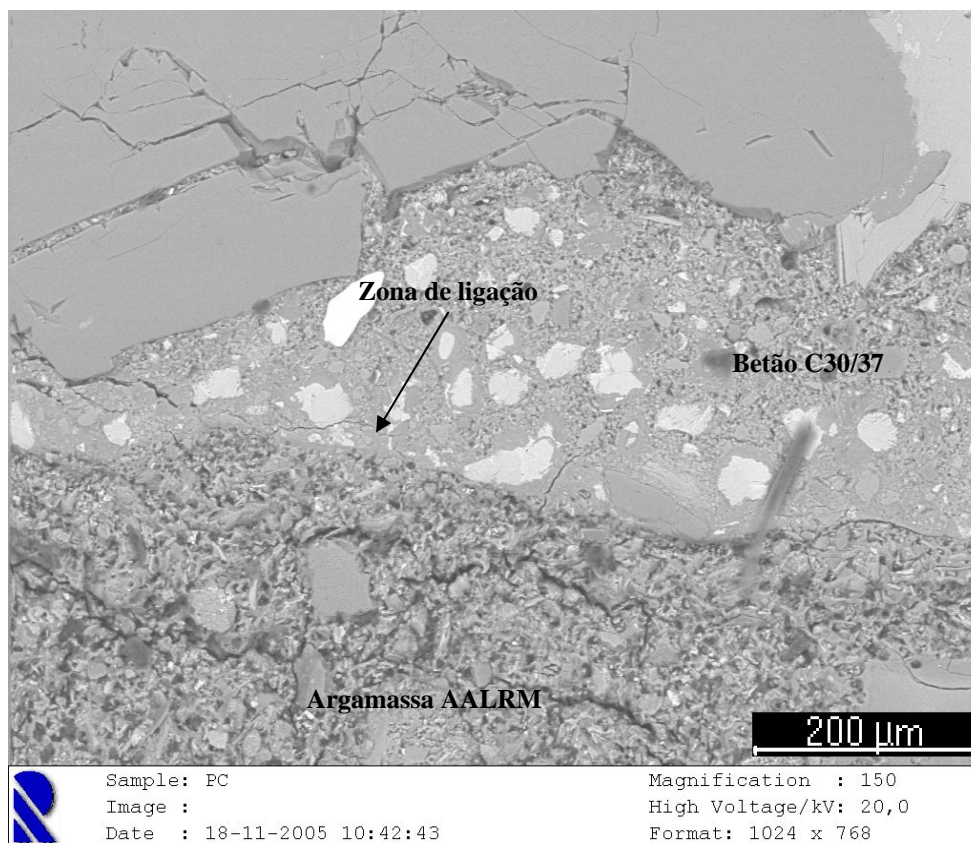


Figura 2 – Microestrutura da ligação entre um betão CPN do substrato e o ligante AALRM

Pode também observar-se ao nível da microestrutura do ligante AALRM, a existência de fissuras próximo da zona de ligação, a explicação para a sua ocorrência poderá ter que ver com o elevado nível de retracção dos ligantes activados alcalinamente, que embora não tenha podido ser analisada na sua globalidade com recurso ao ensaio de retracção com início 24 horas após a betonagem, é no entanto visível ao nível da microestrutura. Contudo deve também admitir-se a hipótese de haver algum esforço de corte induzido pela adesividade entre os dois materiais e gerado durante a retracção, que explique ainda que parcialmente a fendilhação detectada.

5. Considerações económicas

Com o objectivo de analisar a eficiência económica das diversas soluções de reparação, compararam-se na TABELA 2 os custos das diferentes argamassas em termos de custos nominais. Mesmo que os produtos comerciais de reparação (R1 e R2), apresentassem o mesmo desempenho em termos de aderência a betões CPN, as soluções de reparação com ligantes AALRM eram 6,9 vezes mais económicas que a solução envolvendo o produto comercial de reparação com o menor preço. Quando a comparação é feita em termos de rácio custo/resistência ao corte as diferenças tornam-se bastante maiores, neste caso a solução envolvendo o produto comercial mais barato é 13,8 vezes mais cara que a solução com ligantes AALRM. (Figura 3), o que é indicativo da capacidade concorrencial evidenciada por este tipo de ligantes.

6. Conclusões

Os ligantes AALRM apresentam uma elevada aderência a betões CPN logo a partir do primeiro dia de cura, não estando dependentes da rugosidade da superfície. Já os produtos comerciais utilizados na reparação de betão, revelaram que a sua aplicabilidade se restringe a superfícies com um determinado nível de rugosidade, além do que o seu desempenho é bastante influenciado pelo tempo de cura, não sendo por isso adequados a situações em que se exige um elevado nível de aderência logo a seguir á operação de reparação. Além das vantagens mecânicas, os ligantes AALRM, caracterizam-se ainda por apresentarem um custo bastante mais baixo do que o dos produtos comerciais.

Referências

- [1] Davidovits, J.; "Geopolymers: Inorganic polymeric new materials". *Journal of Thermal Analysis* 37 (1991) 1633-1656.
- [2] Davidovits, J.; "Chemistry of geopolymeric systems, Terminology". *Proceedings of Geopolymer 1999 International Conference*. France
- [3] Instituto Português de Resíduos, "Produção de escórias e cinzas no ano 2002". 2004.
- [4] Torgal, Fernando M. Alves S.P.; (2007) Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil. Universidade da Beira Interior

TABELA 2 – CUSTO DAS DIVERSAS SOLUÇÕES DE REPARAÇÃO

Solução de reparação	Custo dos materiais (€/ton.)							Custo total	
	AALRM ^a (25 €/ton)	Agregados (7,7 €/ton)	Silicato de sódio (428 €/ton)	Hidróxido de sódio (728 €/ton)	Hidróxido de cálcio (100 €/ton)	Argamassa R1 (910 €/ton)	Argamassa R2 (1646 €/ton)	(€/ton.)	(€/m ³)
Argamassa	6,3	3,3	85,6	28,5	2,8	-	-	126,5	263
AALRM									
Argamassa R1	-	-	-	-	-	910	-	910	1820
Argamassa R2	-	-	-	-	-	-	1646	1646	3292

^aInclui os custos de tratamento térmico e de moagem

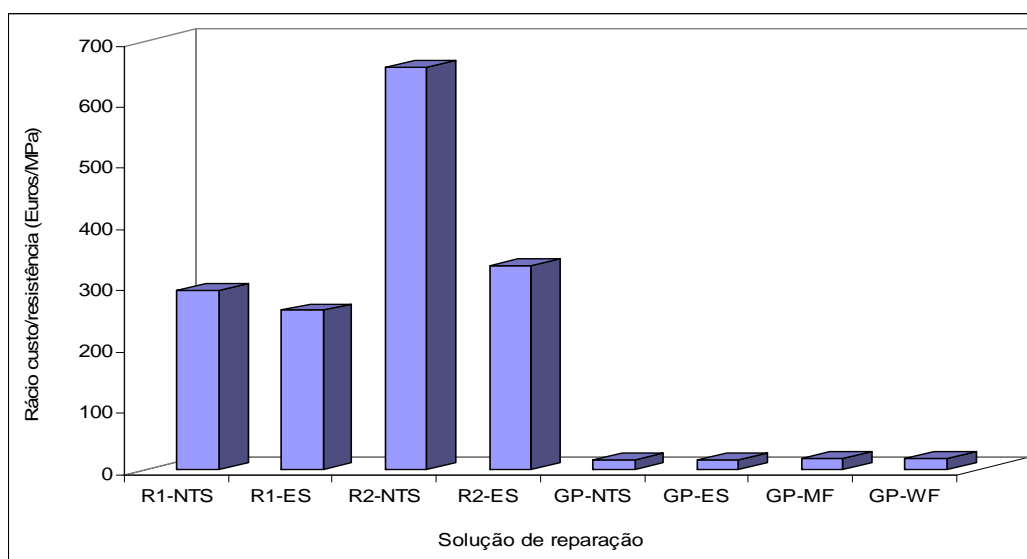


Figura 3 – Rácio custo/resistência ao corte para as diversas soluções de reparação analisadas

- [5] Torgal, F. M. Alves S. P.;Castro Gomes, J. P.; Jalali, Said; “Cimento Portland versus ligantes geopoliméricos: Considerações económicas sobre as implicações do mercado de carbono no custo dos betões”. *Engenharias 2005*. Universidade da Beira Interior. Covilhã.
- [6] Torgal, F. M. Alves S. P.;Castro Gomes, J. P.;Jalali, Said; “Bond strength between concrete substrate and repair materials. Comparisons between Tungsten mine waste geopolymeric binder versus current commercial repair products”. (2006) 7th International Congress on Advances in Civil Engineering, , n° 482, 10 p,Turquia.
- [7] Austin, S.; Robins; Pan; Youguang; “Shear bond testing of concrete repairs”. *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1067-1076
- [8] Momayez, A.; Ehsani, M.; Ramezianpour, A. A.; Rajaie,H. ; “Comparison of methods for evaluating bond strength between concrete substrate and repair materials”. *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 748-757
- [9] Julio, E.N.B.S.; Branco, F.A B.; Silva, V.D.; “Concrete to concrete bond strength. Influence of the roughness of substrate surface”. *Construction and Building materials* 18 (2004) 675-681
- [10] Faury, J.; “Le Beton.Influence de ses constituents inerts. Regles á adopter pour sameilheure composition. Sa confection et son transport sur les chantier”. 3rd ed. Paris,Dunod, 1958
- [11] Lourenço, Jorge; Coutinho José; “Automatic calculations for concrete mix selection.Faury and Bolomey methods”. Comissão de Coordenação da Região Centro. MonografiasTécnicas, Coimbra, 1986
- [12] Hassan, K.E.; Brooks, J.J., Al-Alawi, L.; “Compatibility of repair mortars with concrete in a hot-dry environment”. *Cement& Concrete Composites* 23 (2001) 93-101
- [13] F. Pacheco-Torgal , J. P. Castro-Gomes , S. Jalali; “Effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders”. *Cement and Concrete Research*. 37 (2007) 933-941
- [14] Xiong, G.; Cui, Y.; Chen, Liqiang; Jiang, Hao; “Influence of hydrochloric acid etching on bond strength between concrete substrate and repair materials”. *Cement & Concrete Composites* 26 (2004) 41-45
- [15] Concrete Society; “Patch repair of reinforced concrete. Model specification and method of measurement”. Concrete Society Technical Report n° 38 (1991)