

Estudos Sobre a Composição de Argamassas Obtidas Através da Activação Alcalina de Lamas Residuais de Minas



Fernando Pacheco Torgal
EST-IPCB
Portugal
fernandotorgal@est.ipcb.pt



J.P. de Castro Gomes
Univ. da Beira Interior
Portugal
castro.gomes@ubi.pt



Said Jalali
Universidade do Minho
Portugal
said@civil.uminho.pt

Resumo: Este artigo apresenta resultados de um trabalho de investigação sobre o desenvolvimento de argamassas activadas alcalinamente, a partir de lamas residuais de minas (AALRM). Neste trabalho analisou-se a influência da concentração de hidróxido de sódio e da percentagem de substituição de lamas por hidróxido de cálcio, na resistência de argamassa. Os resultados obtidos mostram a utilização de composições com uma razão mássica silicato de sódio/hidróxido de sódio de 2,5:1 e uma percentagem de hidróxido de cálcio de 10%, conduzem aos melhores resultados em termos de resistência à compressão das argamassas. Os trabalhos desenvolvidos permitem também afirmar que a razão atómica H_2O/Na_2O condiciona de forma significativa a resistência à compressão.

Palavras-chave: lamas residuais, activação alcalina, composição, resistência.

1. INTRODUÇÃO

Os ligantes obtidos pela activação alcalina de subprodutos industriais como as cinzas volantes e as escórias, representam uma alternativa mais ecológica ao cimento Portland, devido fundamentalmente ao facto de serem responsáveis por um nível de emissões CO_2 bastante inferior [1]. Alguns autores investigaram a importância de um vasto número de parâmetros em termos da sua influência na resistência de ligantes activados alcalinamente, como sejam: a percentagem de hidróxido de cálcio, o tipo e a concentração do activador, a relação atómica H_2O/Na_2O , e o módulo de sílica. O módulo de sílica do silicato de sódio (M_s) define-se pela relação em massa SiO_2/Na_2O . Puertas et. al. [2] usando pastas de cinzas/escórias activadas alcalinamente afirmam que o desenvolvimento da resistência está directamente relacionado com a concentração do hidróxido de sódio e que a resistência á compressão das pastas aumentou com a percentagem de escórias. Fernandez-Jimenez et. al. [3] analisaram argamassas de escórias activadas alcalinamente tendo

concluído que o tipo de activador e a sua concentração condicionam fortemente a resistência mecânica. Wang et. al. [4] afirmam que a natureza do activador e a dosagem de alcalis influenciam a resistência mecânica de argamassas de escórias activadas alcalinamente, concluíram também que o uso de silicato de sódio com um modulo de sílica entre 1-1,5 origina as resistências mais elevadas. Bakharev et. al. [5] descobriu que o uso de silicato de sódio com $M_s=1,25$ originava as resistências mais elevadas em argamassas activadas alcalinamente. Alonso & Palomo [6,7] usando misturas de metacaulino/hidróxido de cálcio. investigaram a influencia da concentração do hidróxido de sódio nos produtos de reacção formados. Kirschener & Harmuth [8] analisaram a activação alcalina de pastas de metacaulino mostrando que a resistencia á compressão tende a aumentar com o decréscimo da relação atómica Na_2O/SiO_2 . Hardjito et. al. [9,10] concluíram que a resistência em betões geopoliméricos á base de cinzas volantes é fortemente influenciada pela relação atómica H_2O/Na_2O . Teixeira-Pinto [11] concluiu que a relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio está directamente relacionada com a resistência á compressão.

No entanto os resultados relatados estão fortemente dependentes da composição química do precursor usado. Alem disso na maior parte dos estudos os parâmetros analisados foram investigados de forma independente. Pelo que se torna necessário investigar o efeito conjunto dos factores citados quando se usam ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais de minas, tema da investigação do presente trabalho.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

As argamassas geopoliméricas AALRM, utilizadas no presente trabalho foram obtidas 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 previamente [12]. 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. Analises 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.

2.2 Mistura, fabrico e ensaio da resistência das argamassas

As argamassas AALRM são constituídas por uma mistura de agregados, lamas, hidróxido de cálcio, activador alcalino e água.

A fim de se poder analisar o efeito de alguns parâmetros de composição na resistência à compressão a longo prazo, foram ensaiadas composições mantendo constante a razão silicato de sódio/hidróxido de sódio igual a 2,5:1 no activador, para concentrações do hidróxido de sódio a variar entre (6M e 16M) e percentagens de hidróxido de cálcio de 10%, 15%, 17,5%, 20% e 22,5%. Estudos sobre a influência da composição na resistência de curto prazo revelaram que a resistência máxima se obtém para uma percentagem de 10% de hidróxido de cálcio e com uma razão silicato de sódio/hidróxido de sódio igual a 2,5:1 no activador [13]. 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%. A resistência á compressão média foi obtida a partir de 3 provetes cúbicos com 50 mm de aresta. As argamassas foram moldadas e descofradas após 24 horas, sendo curadas á temperatura ambiente do laboratório (aprox. 20 °C) até serem ensaiadas á compressão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação da influência conjunta da percentagem de Ca(OH)_2 e da concentração do hidróxido de sódio

A resistência á compressão das argamassas é fortemente condicionada pela concentração de hidróxido de sódio, pela percentagem de substituição de lamas por hidróxido de cálcio e pela razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (Figura 1).

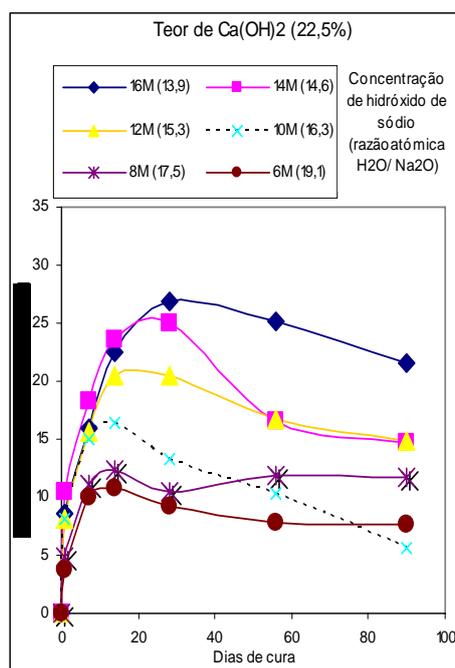


Figura 1 – Influência da concentração do hidróxido de sódio, na resistência à compressão para diversas percentagens de hidróxido de cálcio (22,5, 20, 17,5; 15 e 10%)

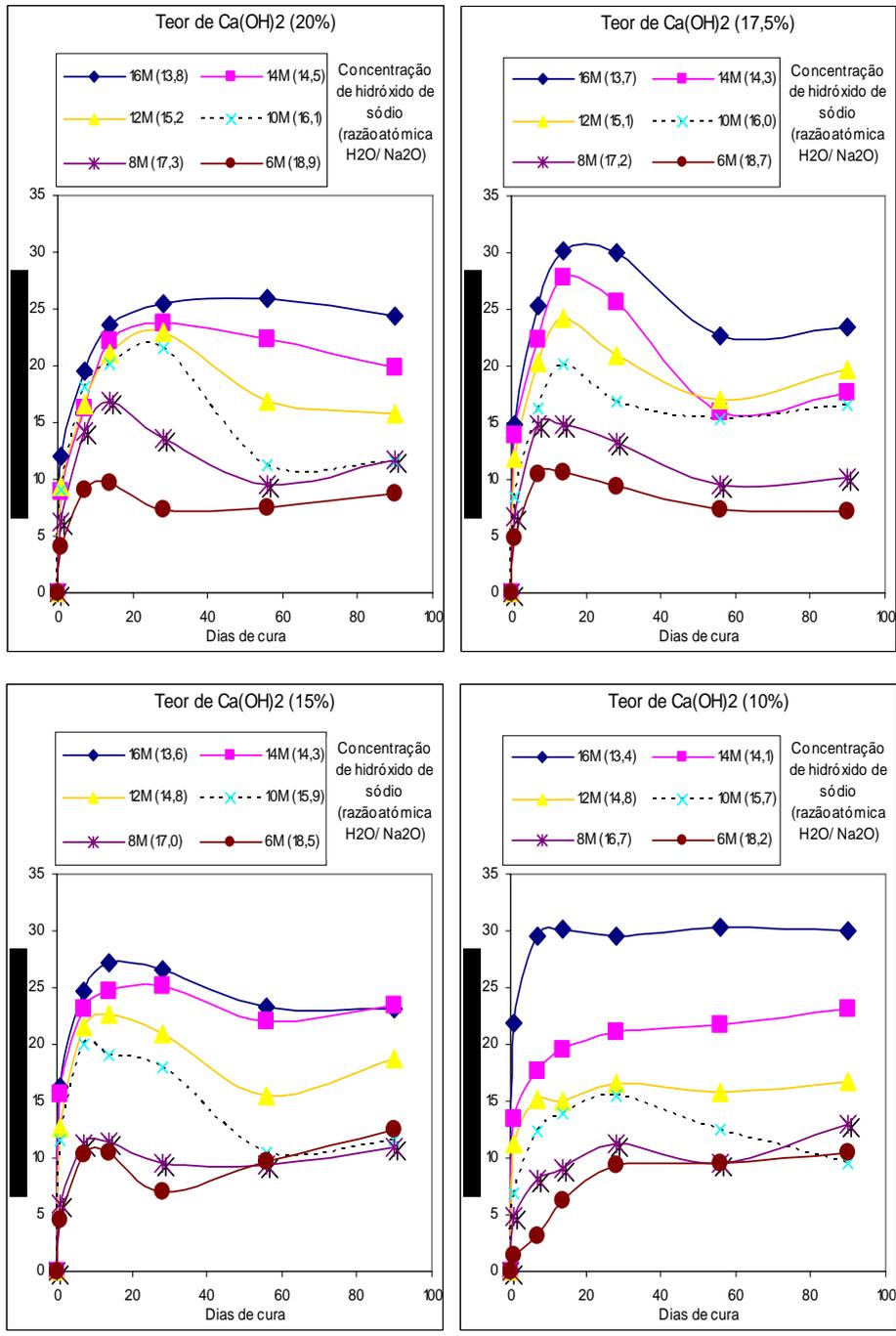


Figura 1(cont.) Influência da concentração do hidróxido de sódio, na resistência à compressão para diversas percentagens de hidróxido de cálcio (22,5; 20; 17,5; 15 e 10%)

As argamassas com uma percentagem de substituição de lamas por hidróxido de cálcio de 10%, apresentam o valor máximo de resistência, aproximadamente 30 MPa para uma concentração hidróxido de sódio de 16M, (à qual corresponde uma razão molar H_2O/Na_2O de 13,4). Este resultado confirma os estudos sobre a resistência aos 7 dias do mesmo material efectuados anteriormente [13]. As misturas em que se aumentou a percentagem de substituição de lamas por hidróxido de cálcio acima de 10%, apresentam diminuições da resistência à compressão após os 14 dias de cura.

Este fenómeno da diminuição de resistência com o tempo de cura, em ligantes activados alcalinamente com cálcio, é confirmado por outros autores em estudos com misturas de metacaulino e escórias [14]. De acordo estes investigadores, a resistência óptima atinge-se com uma percentagem de substituição de 20% de escórias, o que corresponde a um teor de óxido de cálcio de 8,6%. A explicação para este facto fica segundo aqueles autores a dever-se ao facto da adição de baixas quantidades de escórias gerar a formação de duas fases distintas gel geopolimérico e silicatos de cálcio hidratado, funcionando este último como micro agregados. Contudo para percentagens iguais ou superiores a 40% de escórias (17% de óxido de cálcio), a resistência diminui dos 7 para os 28 dias. Para estes autores esta perda de resistência com o tempo de cura, pode ficar a dever-se ao facto da reacção CSH e a reacção geopolimérica competirem entre si por silicatos solúveis, resultando numa fase ligante composta em duas fases agora da mesma dimensão e mais porosas o que origina redução da resistência. Uma explicação alternativa, tem que ver com a possibilidade de ocorrência de fissuração por retracção junto aos agregados, reflectindo-se na diminuindo da capacidade de resistência à tracção dos ligantes AALRM, devendo esta hipótese ser confirmada, aquando do estudo da retracção e da resistência à flexão. Uma terceira hipótese, prende-se com a possibilidade de formação de gel, semelhante ao que ocorre na reacção álcali-silica, de betões com cimento portland, sendo que o aumento do seu volume contribuiria para explicar a perda de resistência.

Na Figura 2, apresenta-se a resistência das argamassas em função da razão molar H_2O/Na_2O para diversas percentagens de substituição de lamas por hidróxido de cálcio, para diversos tempos de cura. Os resultados obtidos confirmam a tendência de crescimento da resistência, com a diminuição da razão molar H_2O/Na_2O . Sendo essa subida bastante mais acentuada nas composições com uma percentagem de 10% de hidróxido de cálcio e uma razão molar H_2O/Na_2O menor que 15 e para idades de cura mais avançadas. As restantes composições (com percentagens superiores de hidróxido de cálcio) apresentam resistências que por vezes crescem com a diminuição da razão molar H_2O/Na_2O , sendo que a acontecer tal fenómeno ocorre a partir dos 14 dias de cura, contudo outras vezes até apresentam perdas de resistência com a descida dessa variável. Este comportamento tem que ver com a solubilidade do hidróxido de cálcio em ambientes de elevada alcalinidade e com a formação de precipitados de hidróxido de cálcio e de NCSH. Em face destes resultados é expectável um aumento da resistência para valores cada vez menores da razão H_2O/Na_2O pelo que este é um aspecto a analisar futuramente.

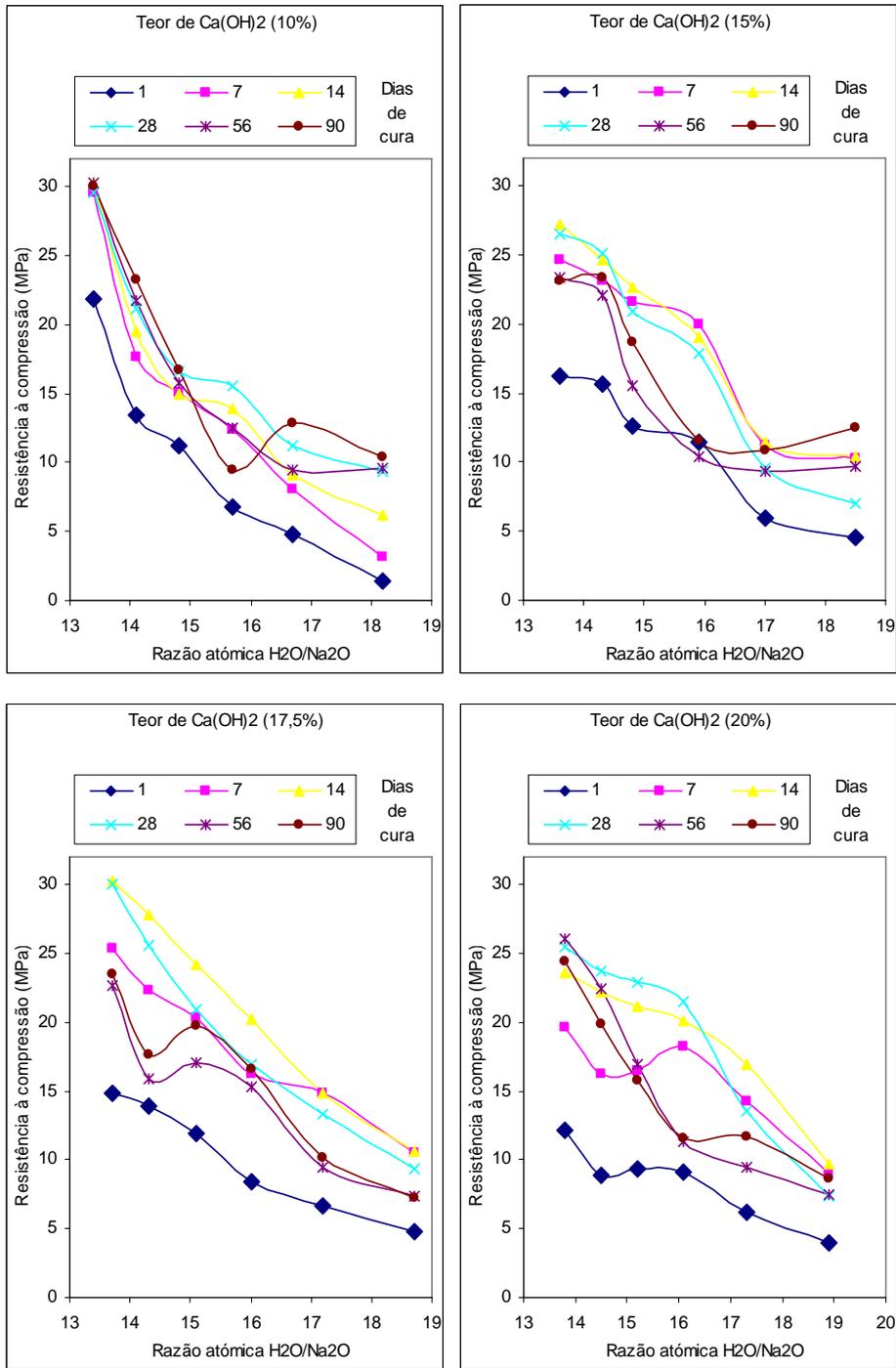


Figura 2 – Resistência à compressão em função da razão atômica H₂O/ Na₂O para diversas percentagens de hidróxido de cálcio (10, 15, 17,5 e 20%)

3.2 Avaliação da influência da razão molar H_2O/Na_2O

Com o objectivo de avaliar a influência da razão água/sódio no aumento de resistência, foram estudadas três novas composições obtidas com uma concentração de hidróxido de sódio de 24M.

A opção pela concentração de 24M, deveu-se ao facto de ter sido a concentração máxima que se conseguiu sintetizar, pois embora se tenha tentado sintetizar a concentração 25M não se conseguiu pelo facto de se ter verificado, que a dissolução das palhetas de hidróxido de sódio, não ocorria na totalidade devido á saturação da água.

Contudo e pelo facto da utilização de uma menor quantidade de agregados, contribuir para reduzir a água extra adicionada durante a fase da mistura e assim permitir a utilização de composições com menor razão água/sódio, decidiu-se utilizar uma razão agregado/ligante=1, a qual após algumas amassaduras experimentais forneceu o valor de água extra de 1,8% sobre a massa de agregado e ligante, como a quantidade de água suficiente para a moldagem dos provetes. Na Figura 3, apresentam-se os resultados da resistência à compressão das novas composições.

Os resultados obtidos evidenciam um aumento da resistência significativo, quer para idades iniciais com resistências superiores a 30 MPa ao fim de apenas 1 dia, atingindo valores de quase 70 MPa ao fim de 28 dias de cura, este comportamento tem que ver com o facto de agora se utilizar menos agregados, o que implicou a utilização de uma quantidade menor de água extra. A utilização de percentagens de 5% de hidróxido de cálcio, conduz a resistências ligeiramente menores a longo prazo do que a obtida com a percentagem de 10%, sendo bastante menos expressivas ao fim de 1 dia de cura, em que representa somente metade das obtidas para a percentagem de 10%.

Isso implica uma menor razão atómica H_2O/Na_2O , que como se viu anteriormente condiciona o desenvolvimento da resistência. Aumentando-se a concentração da alcalinidade, isso implica um aumento da quantidade de espécies de aluminosilicatos dissolvidos a partir das lamas, ou seja uma maior quantidade de material cimentício.

Note-se que contrariamente ás composições analisadas na secção anterior, em que exceptuando a composição com 10% de hidróxido de cálcio, todas as outras apresentavam perdas de resistência a partir dos 14 dias, agora somente a composição com uma concentração do hidróxido de sódio de 8M e 25% de hidróxido de cálcio mostra perdas de resistência.

O efeito adverso verificado por [15] devido á redução na resistência por excesso de alcalis não se confirma, o que se pensa que se fica a dever ao tempo de presa, menores tempos de presa originam menos tempo de dissolução originando maior quantidade de partículas que não reagiram e logo menor resistência do ligante, pelo que é de esperar que o material de partida usado por aqueles autores seja mais reactivo que as lamas residuais utilizadas no presente trabalho.

Verifica-se que as resistências são bastante influenciadas pela percentagem de hidróxido de cálcio, sendo que o máximo se obtém para uma percentagem de 10%. Contudo a utilização de uma percentagem de 5% de hidróxido de cálcio, origina resistências e até próximas das obtidas com a percentagem de 10%. Este facto confirma a premissa de que o aumento da resistência, já não é tão dependente da percentagem do hidróxido de cálcio, o que se ficará a dever à formação de compostos do tipo aluminosilicatado (geopoliméricos).

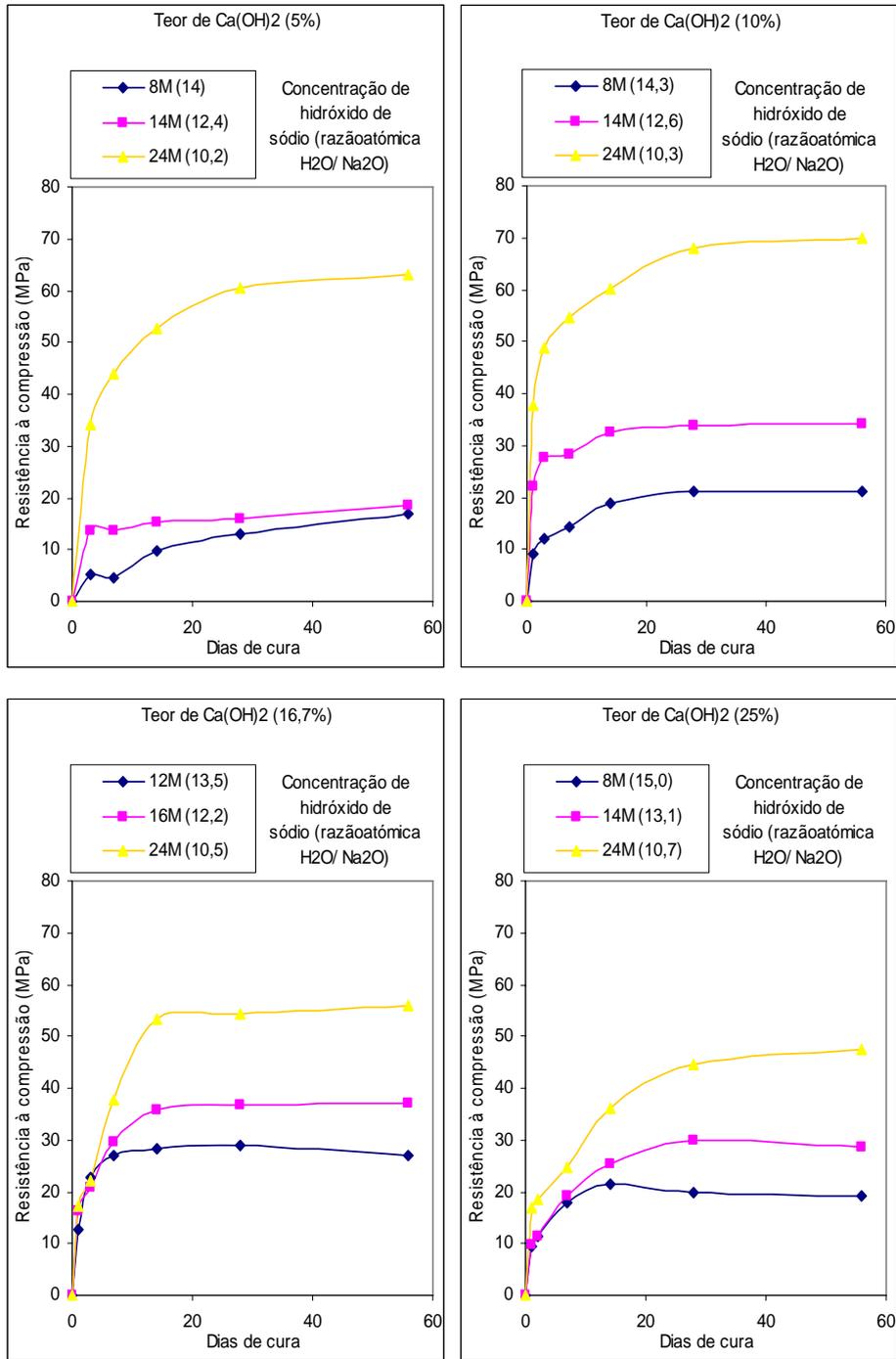


Figura 6.5 – Aumento da resistência à compressão com o tempo de cura, para diversas concentrações do hidróxido de sódio e várias percentagens de hidróxido de cálcio

A utilização de percentagens de hidróxido de cálcio de 16,7% e de 25 %, embora se traduzam em aumentos de resistência com subida da concentração do hidróxido de sódio para 24 M, atingem somente uma parte da resistência obtida para a composição com 10% de hidróxido de cálcio. Este fenómeno poderá ficar a dever-se, quer à utilização de uma menor quantidade de lamas utilizadas (substituídas por uma maior quantidade de hidróxido de cálcio), bem como ao aumento de partículas que não reagiram, devido a um menor tempo de presa, característico da acção do cálcio.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos em termos de resistência á compressão, a longo prazo mostram que os parâmetros de composição óptimos definidos para os 7 dias permanecem válidos, contudo para percentagens de hidróxido de cálcio superiores a 10% é notória uma perda significativa de resistência a partir dos 14 dias. Sendo avançadas várias hipóteses são avançadas para explicar esse fenómeno. Os resultados permitem prever que a utilização de menores razões molar água/sódio, permitirão obter resistências mais elevadas. A utilização da concentração de hidróxido de sódio de 24 M, contribui para um elevado crescimento da resistência à compressão quer para idades iniciais com resistências superiores a 30 MPa ao fim de apenas 1 dia, atingindo valores de quase 70 MPa ao fim de 28 dias de cura. O valor máximo de resistência continue a ser obtido para uma percentagem de 10% de hidróxido de cálcio. A utilização de percentagens de 5% de hidróxido de cálcio, conduz a resistências ligeiramente menores a longo prazo do que a obtida com a percentagem de 10%, sendo bastante menos expressivas ao fim de 1 dia de cura, em que representa somente metade das obtidas para a percentagem de 10%.

4. REFERÊNCIAS

- [1] Roy, Della M. ; *Alkali – activated cements. Opportunities and challenges*. Cement and Concrete Research 29 (1999) 249-254.
- [2] Puertas, F.; Martinez-Ramirez, S.; Alonso, S.; Vasquez, T. *Alkali-activated fly ash/slag cement. Strength behaviour and hydration products*. Cement and Concrete Research 3 (2000) 1625-1632.
- [3] Fernandez-Jimenez, A.; Palomo, J.; Puertas, F. *Alkali activated slag mortars. Mechanical strength behaviour*. Cement and Concrete Research 29 (1999) 1313-1321
- [4] Wang, Shao-Dong; Scrivener, Karen; Pratt, P. *Factors affecting the strength of alkali-activated slag*. Cement and Concrete Research 24 (1994) 1033-1043.
- [5] Bakharev, Tatiana; Sanjayan, Jay; Chen, Yi-Bing,. *Alkali-activation of Australian slag cements*. Cement and Concrete Research 29 (1999) 113-120.
- [6] Alonso, S.; Palomo, A. *Alkaline Activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio*. Material Letters 47 (2001) 55-62.
- [7] Alonso, S.; Palomo, A. *Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures*. Cement and Concrete Research 31 (2001) 25-30.
- [8] Kirschner, A.; Harmuth, H. *Investigation of geopolymers binders with respect to their application for building materials*, Ceramics - Silicaty 48 (2004) 117 - 120.
- [9] Hardjito, D.; Wallah, S. E.; Sumajouw; Rangun, B. V. *Fly ash based geopolymer concrete, Construction material for sustainable development*. Concrete World: Engineering & Materials, American Concrete Institute (2004) India.

- [10] Hardjito, D.; Wallah, S. E.; Sumajouw; Rangun, B. V. *Properties of geopolymer concrete with fly ash source material: effect of mixture composition*. Seventh CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology, Las Vegas, USA.
- [11] Teixeira Pinto, A. *Activação alcalina de sistemas ligantes á base de metacaulino*. Tese de Doutoramento, (2004), Universidade do Minho.
- [12] Torgal, F. M. Alves S. P.;Castro Gomes, J. P.;Jalali, Said. *Geopolymeric Binder Using Tungsten Mine Waste: Preliminary Investigation* In Proceedings of Geopolymer 2005 World Congress, pp.93-98. S. Quentin, France
- [13] Torgal, F. M. Alves S. P.;Castro Gomes, J. P.;Jalali, Said. *Effect of mixture composition on the early age strength of alkali-activated mine waste mud mortars*. Construction and Building Materials. Elsevier Science Ltd (in press)
- [14] Yip, C. K.; Lukey, G. C.; Deventer, S. J. S. *The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate gel at the early stage of alkaline activation*. Cement and Concrete Research 35 (2005) 1688-1697
- [15]Lee, W. K. W.; Van Deventer, J. S. J. *The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers*. Colloids and Surfaces 211 (2002) 115-126.