

Investigação sobre a evolução da resistência em argamassas geopoliméricas à base de lamas residuais das Minas da Panasqueira

Fernando M.Alves S. P. Torgal ¹

*Instituto Politécnico de Castelo Branco, Departamento de Engenharia Civil
6000 Castelo Branco, Portugal*

J. P. Castro-Gomes ²

*Universidade da Beira Interior, Departamento de Engenharia Civi
6200 Covilhã, Portugal*

Said Jalali ³

*Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil
4800 Guimarães, Portugal*

RESUMO

Este artigo apresenta resultados preliminares de um trabalho de Doutoramento em curso sobre o desenvolvimento de um ligante de natureza geopolimérica, a partir des lamas residuais, geradas durante a actividade extractiva das Minas da Panasqueira. Neste trabalho analisou-se a influência da concentração de hidróxido de sódio no activador e a percentagem de substituição de lamas por hidróxido de cálcio, na resistência de argamassas geopoliméricas à base daquelas lamas com 90 dias de cura. Os resultados obtidos mostram que uma percentagem de substituição de lamas por 10% de hidróxido de cálcio, conduz aos melhores resultados em termos de resistência à compressão das argamassas. A utilização de uma percentagem superior resultou em diminuição dessa resistência. Os trabalhos desenvolvidos permitem também afirmar que a relação atómica H_2O/Na_2O condiciona de forma significativa a resistência à compressão. O aumento da razão atómica H_2O/Na_2O conduz a diminuições significativas da resistência.

1. INTRODUÇÃO

Em termos históricos os ligantes que estiveram na base do desenvolvimento dos actuais ligantes geopolimericos, 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



Figura 1 – Minas da Panasqueira. Escombrelras de agregados e lago de lamas

Europa e da Escandinávia [Roy,1999]. Em 1978 Joseph Davidovits introduziu o termo “geopolimero”, para caracterizar um novo tipo de materiais ligantes, obtidos a partir da activação de aluminossilicatos com soluções alcáli-silicatadas e com capacidade para evidenciarem um processo de polimerização e endurecerem a baixas temperaturas como polímeros, diferindo dos cimentos alcalinos estudados até essa altura por não conterem óxido de cálcio [Davidovits,1991].

Em termos físicos, os ligantes geopoliméricos, compreendem fundamentalmente duas etapas, uma de dissolução da sílica e alumina da matéria prima, quando misturada com uma solução alcalina (activador) e outra de policondensação e endurecimento dos produtos de reacção numa estrutura polimérica. O processo de polimerização envolve uma reacção

química que gera ligações Si-O-Al-O, que seguem uma fórmula empírica $Mn [-(Si - O_2)_z - Al - O]n \cdot wH_2O$, onde n é o grau de polimerização, z é 1, 2 or 3, e M é um ião alcalino, como sódio ou potássio [Davidovits,1999].

Aquele investigador descreve várias vantagens dos ligantes geopoliméricos sobre o cimento Portland, principalmente de cariz ambiental, devido ao facto de apresentarem uma vida útil muito superior, terem capacidade para encapsularem resíduos tóxicos mas principalmente pelo facto de apresentarem um nível de emissões de carbono, quase 7 vezes inferior ao do cimento Portland [Davidovits, 2002].

Os ligantes geopoliméricos podem utilizar como matéria prima qualquer material inorgânico constituído por sílica e alumina e que tenha sido sujeito a um tratamento térmico, que torne o material amorfo (mais reactivo), como as cinzas, escórias ou resíduos de minas e pedreiras.

Portugal apresenta uma tipologia de resíduos industriais onde predominam os resíduos de minas e pedreiras, constituindo quase 58% do total, o que representava de acordo com as últimas estimativas sobre o ano 2001, aproximadamente 17 milhões de toneladas. Na zona Centro do país, mais especificamente no Distrito de Csatelo Branco, a maior parte da produção deste tipo de resíduos é gerada nas Minas da Panasqueira. Situadas próximo do parque natural da Serra da Estrela e junto à Paisagem protegida da Serra do Açor, as Minas da Panasqueira, que se encontram ainda em actividade, geraram ao longo do séc.20 largas centenas de milhares de toneladas de lamas residuais, que se encontram depositadas num lago de superfície considerável e com um impacto ambiental significativo (Fig.1). Pelo que a reutilização deste tipo de resíduos na produção de ligantes, trará vantagens ambientais acrescidas, além daquelas que resultam de um ligante caracterizado pelo seu reduzido nível de emissões de GEE.

Alguns investigadores avaliaram a possibilidade da activação de diversos minerais aluminosilicatados [Xu,2000]. Contudo essas investigações forma levadas a cabo a partir de materiais em cru pelo não prevendo a reactividade desses materiais após tratamento térmico. Além disso esses estudos usaram materiais com um elevado grau de pureza, não sendo de esperar que resíduos de minas apresentem o mesmo comportamento.

O objectivo do presente trabalho é o de investigar a influência da concentração de hidróxido de sódio do activador e a percentagem de substituição de lamas por hidróxido de cálcio, na resistência das argamassas geopoliméricas à base de lamas das Minas da Panasqueira.

Quadro 1 - Composição química dos materiais

Constituintes(%)	Lamas	Silicato de sódio
SiO ₂	53,48	27.8
Al ₂ O ₃	16,66	0.4
Fe ₂ O ₃	12,33	-
K ₂ O	7,65	-
Na ₂ O	0,62	8.6
Mg O	1,27	-
S O ₄	3,10	-
Ti O ₂	1,39	-
As	1,28	-
Outros óxidos	2,22	-
Água	-	63,2

2. TRABALHO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

O precursor aluminossilicatado utilizado no presente trabalho, foram lamas das Minas da Panasqueira submetidas previamente a um tratamento térmico de 950° C durante 2 horas. A mineralogia do precursor bem como a influência do tratamento térmico na reactividade das lamas foi analisada noutros trabalhos [Torgal et. Al., 2005].

A Tabelas 1, apresenta a composição química das lamas e do silicato de sódio. Na execução das argamassas utilizou-se uma areia produzida durante a actividade extractiva das Minas da Panasqueira. A areia apresenta uma dimensão maxima de 2,38, um modulo de finura de 2,8, um nível de absorção de água de 0,9% uma massa volúmica de 2700 Kg/m³.

2.2 Composição e execução das argamassas

As variáveis objecto de investigação no presente estudo foram, a concentração de hidróxido de sódio do activador (6M, 8M, 10M, 12M, 14M e 16M) e a percentagem de substituição de lamas por hidróxido de cálcio (10%, 15% e 20%).

Investigações anteriores mostraram que a utilização de uma percentagem de substituição de lamas por hidróxido de cálcio de 5%, conduziu a resultados da resistência à compressão muito pouco significativos [Torgal et. Al., 2005].

O activador utilizado, continha uma silicato de sódio e uma solução de hidróxido de sódio, sendo a razão em massa destes componentes de 2,5:1. Este tipo de activador tem sido bastante utilizado por outros investigadores, nomeadamente Hardjito et al. na activação alcalina de cinzas volantes [Hardjito et al., 2002].

Além disso, investigações anteriores mostraram que a utilização de activadores com uma razão em massa de 2,5:1 entre silicato de sódio e uma solução de hidróxido de sódio conduziram aos melhores resultados, de resistência à compressão aos 7 dias em argamassas à base de lamas das Minas da Panasqueira [Torgal et. Al., 2005].

Para dissolver as palhetas de hidróxido de sódio utilizou-se água destilada para evitar a influência de contaminantes desconhecidos. A razão em massa entre areia/lamas/activador foi de 2/1/1. A areia, as lamas residuais e o hidróxido de cálcio, foram misturados previamente antes da adição do activador alcalino, o que de acordo com Teixeira-Pinto et. al. [Teixeira-Pinto et. al., 2002].

Para produzir uma mistura com um mínimo de trabalhabilidade, deve adicionar-se agua extra de acordo com Jahanian & Rostami [Jahanian, 2001]. A relação em massa entre a água/sólidos foi de 4%. A Fig. 2 apresenta uma amassadura de argamassa geopolimérica em estado fresco.

2.3 Resistência á compressão

A resistência à compressão foi analisada em cubos de 50×50×50 mm³ de acordo com a ASTM C109. A argamassa fresca foi colocada nos moldes, ficando neles durante 24 horas antes da desmoldagem, após o qual foram mantidos em cura á temperatura ambiente até serem ensaiados à compressão respectivamente ao fim de 1,7,14,28 e 90 dias de cura. A resistência à compressão para cada mistura foi obtida através da resistência média de 3 cubos. Na Fig. 2 apresenta-se um provete de argamassa após ensaio de compressão.

a)



b)

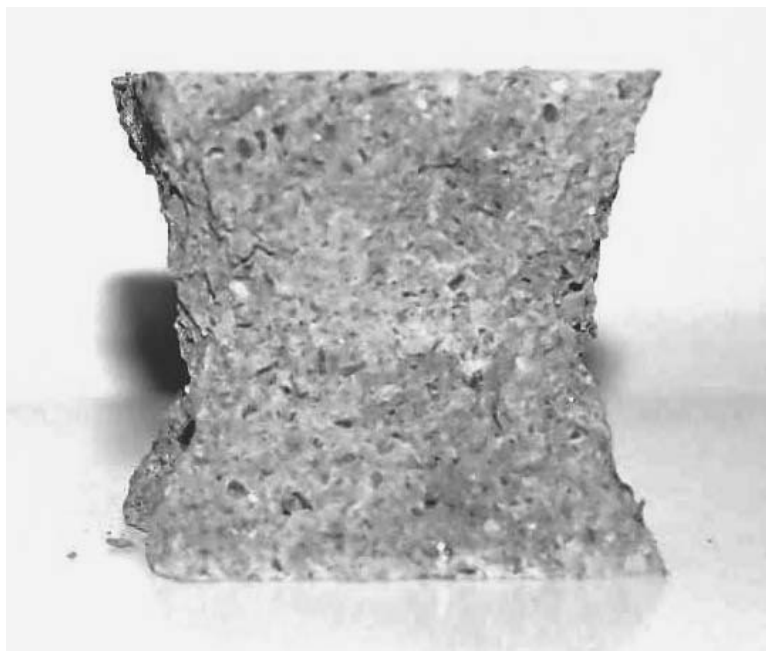


Figura 2 - Argamassa geopolimérica: a) no estado fresco; b) no estado endurecido após o ensaio de compressão

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 H_2O/Na_2O (Fig. 4 até Fig. 7).

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 estudos sobre a resistência aos 7 dias do mesmo material, já efectuados anteriormente pelos mesmos autores [Torgal et. Al., 2005].

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

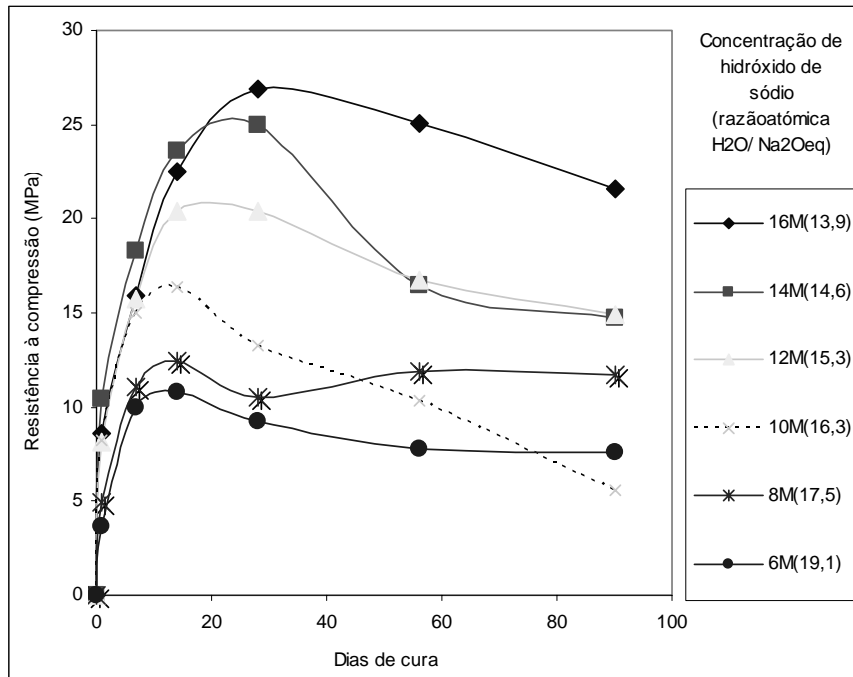


Figura3 – Resistência à compressão em função da concentração de hidróxido de sódio, da razão atômica (H₂O/ Na₂Oeq), para uma percentagem de substituição de lamas por 22,5% de hidróxido de cálcio

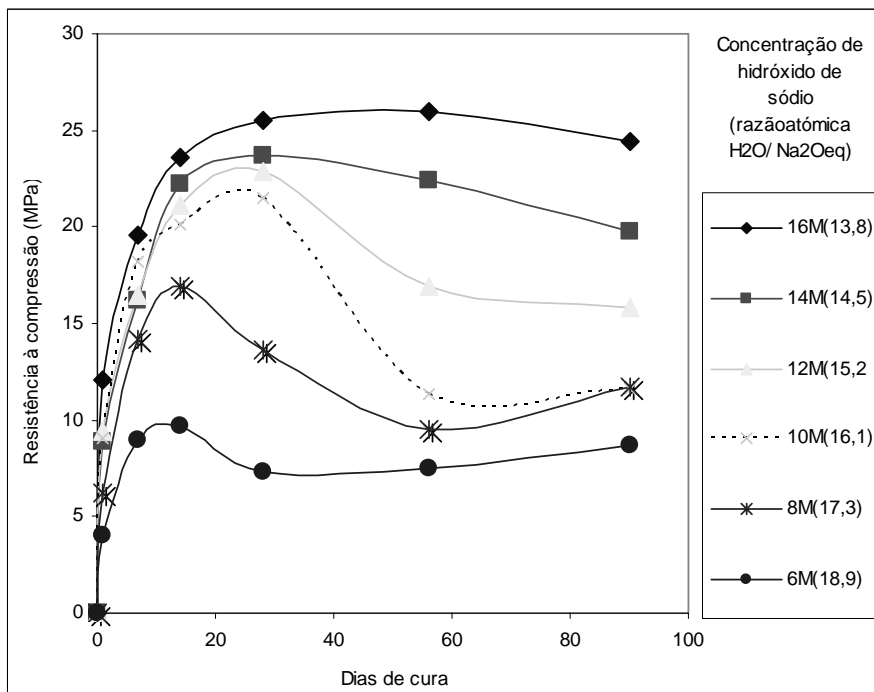


Fig. 4 – Resistência à compressão em função da concentração de hidróxido de sódio, da razão atômica (H₂O/ Na₂Oeq), para uma percentagem de substituição de lamas por 20% de hidróxido de cálcio

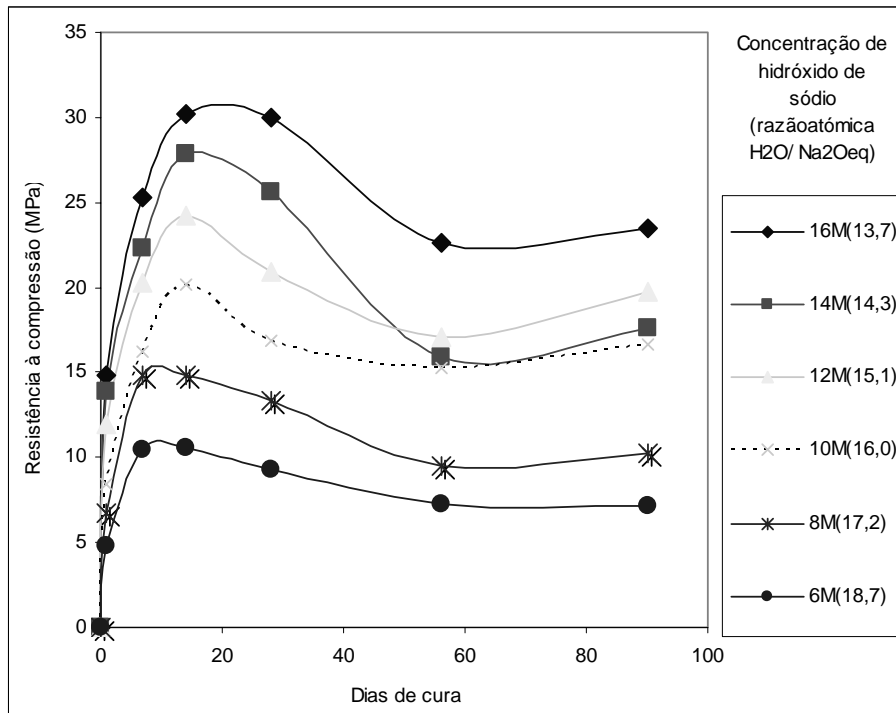


Fig. 5 – Resistência à compressão em função da concentração de hidróxido de sódio, da razão atômica (H_2O/ Na_2O_{eq}), para uma percentagem de substituição de lamas por 17,5% de hidróxido de cálcio

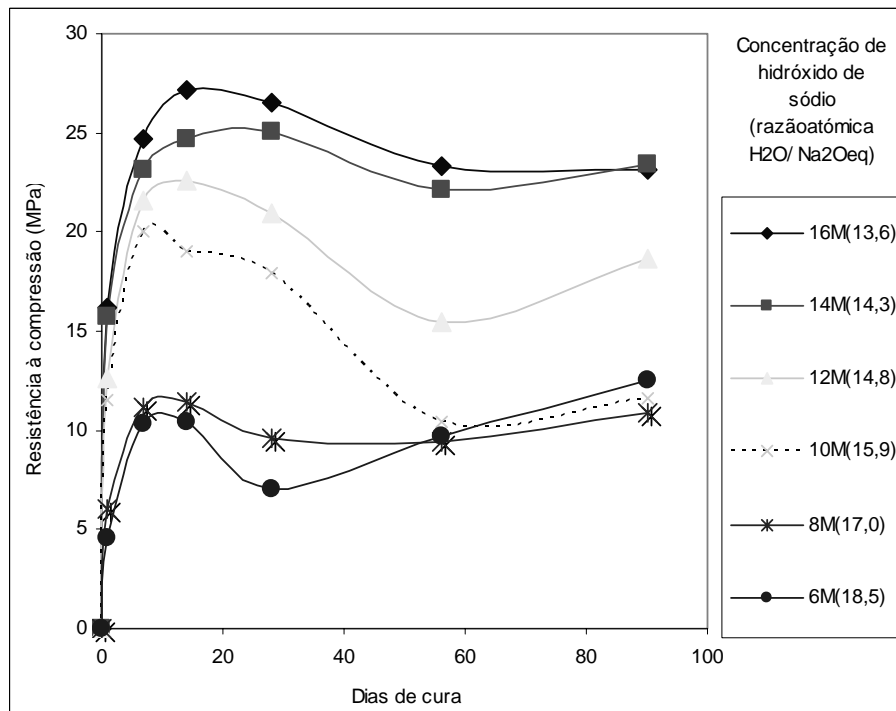


Fig. 6 – Resistência à compressão em função da concentração de hidróxido de sódio, da razão atômica (H_2O/ Na_2O_{eq}), para uma percentagem de substituição de lamas por 15% de hidróxido de cálcio

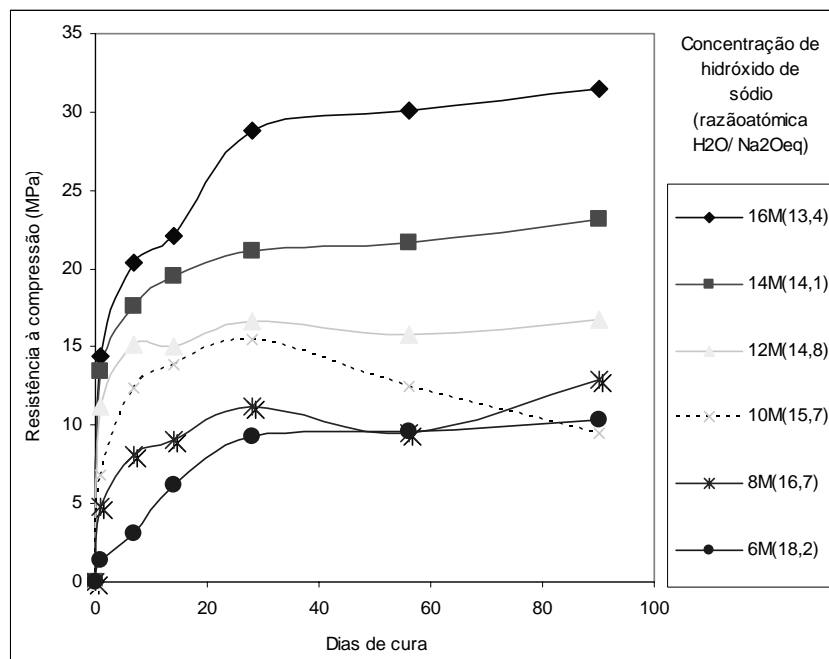


Fig. 7 – Resistência á compressão em função da concentração de hidróxido de sódio, da razão atômica (H₂O/ Na₂O_{eq}), para uma percentagem de substituição de lamas por 10% de hidróxido de cálcio

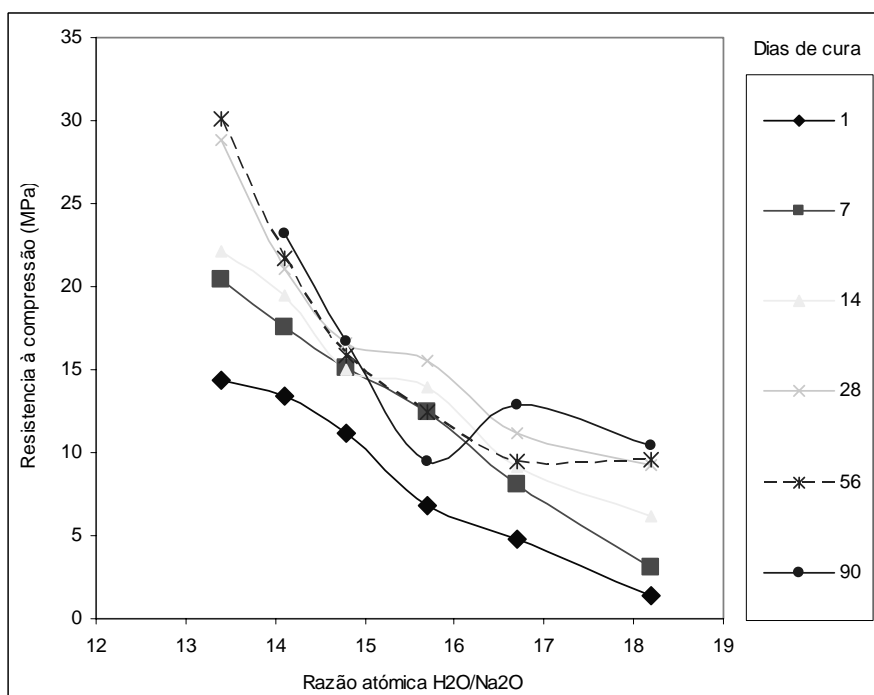


Fig. 8 - Resistência á compressão em função da razão atômica (H₂O/ Na₂O_{eq}), para uma percentagem de substituição de lamas por 10% de hidróxido de cálcio

os 14 dias de cura. Esta redução da compressão pode ficar a dever-se ao facto do elevado nível de hidroxilos presentes no activador e conseqüentemente subida da alcalinidade da mistura, impedir a dissolução do hidróxido de cálcio, pois a solubilidade do cálcio diminui com o aumento do pH [Phair et. Al., 2000], pelo que o aumento do teor de hidróxido de cálcio levará á diminuição da quantidade de aluminosilicatos dissolvidos, como postulam os investigadores Alonso et. al. [Alonso et. al., 2001].

Este fenómeno da diminuição de resistência em ligantes geopoliméricos com percentagens variáveis de cálcio, é confirmado por outros autores em estudos com metacaulino e escórias [Yip et. Al, 2005].

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 geopolimerico 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 pode ficar a dever-se ao facto do excesso de escórias, levar ao aparecimento de um excesso de precipitados de hidróxido de cálcio no produto final.

Na figura 8, apresenta-se a resistência das argamassas em função da razão molar H_2O/Na_2O para uma percentagem de substituição 10% de hidróxido de cálcio. Pode concluir-se que este parâmetro condiciona fortemente a resistência deste tipo de ligante. Para 1 dia de cura das argamassas, a variação deste parâmetro é quase linear. Essa linearidade acentua-se aos 7 dias de cura, a partir dos 14 dias já só se reflecte para valores de H_2O/Na_2O abaixo de 15. Em face destes resultados é expectável um aumento da resistência para valores cada vez menores da razão H_2O/Na_2O .

4. CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem retirar-se da presente investigação:

1. A resistência á compressão a longo prazo de argamassas geopoliméricas, obtidas a partir das lamas residuais das Minas da Panasqueira, é fortemente condicionada pela percentagem de substituição de lamas por hidróxido de cálcio e pela concentração de hidróxido de sódio do activador.
2. Os resultados obtidos mostram que uma percentagem de substituição de 10% de lamas por hidróxido de cálcio, conduz aos melhores resultados em termos de resistência à compressão das argamassas.
3. Os trabalhos desenvolvidos permitem afirmar que a relação atómica H_2O/Na_2O condiciona de forma significativa a resistência à compressão. A diminuição da razão atómica H_2O/Na_2O conduz a aumentos significativos da resistência.

REFERENCIAS

Roy, Della M. – Alkali – activated cements. Opportunities and challenges. Cement and Concrete Research 29, 249-254 (1999).

- Davidovits, J. – Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37, 1633-1656 (1991).
- Davidovits, J. – Chemistry of geopolymeric systems, Terminology. *Proceedings of Geopolymer, International Conference*. France (1999).
- Davidovits, J. – Environmentally driven geopolymer cement applications. *Proceedings of Geopolymer Conference*. Melbourne. Australia (2002).
- Xu, Hua; Deventer, J. S. J. - *The geopolymerisation of alumino-silicate minerals*. *International Journal of Mineral Processing*, 247-266 (2000).
- F. Pacheco-Torgal , J. P. Castro-Gomes , S. Jalali - Geopolymeric Binder Using Tungsten Mine Waste: Preliminary Investigation. In *Proceedings of Geopolymer 2005 World Congress*. Saint Quentin. France (2005).
- F. Pacheco-Torgal, J. P. Castro-Gomes, S. Jalali - Tratamento térmico das lamas residuais das Minas da Panasqueira: Influência do tempo e da temperatura de calcinação. *Universidade da Beira Interior. Conferencia Engenharia 2005*.
- F. Pacheco-Torgal , J. P. Castro-Gomes , S. Jalali - Contributos para o estudo da composição de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira. *Universidade da Beira Interior. Conferencia Engenharia 2005*.
- Hardjito, D.; Wallah, S. E.; Sumajouw; Rangan, B. V. – Research into engineering properties of geopolymer concrete. In *proceedings of 2002 Geopolymer Conference*. Melbourne, Australia, (2002).
- Teixeira Pinto, A; Fernandes, P; Jalali, S. – *Geopolymer manufacture and applications – Main problems when using concrete technology*. In *proceedings of 2002 Geopolymer Conference*. Melbourne, Australia, (2002).
- Jahanian, S.; Rostami, H. - *Alkali ash material, a novel material for infrastructure enhancement*. *Engineering Structures* 23, 736-742 (2001)
- ASTM C 109, Compressive strength of hydraulic mortars, in: *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 04.01, American Society for Testing Materials (ASTM), Philadelphia, (1993).
- Phair, J. W.; Deventer, J. S. J.; Smith, J. D. “Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly-ash based geopolymers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2925-2934, (2000).
- Alonso, S.; Palomo, A., "Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio". *Material Letters* 47, 55-62 (2001).
- Alonso, S.; Palomo, A., "Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide - metakaolin solid mixtures". *Cement and Concrete Research* 31, 25-30, (2001).
- 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* (2005).