

Contributos para o Estudo da Composição de Ligantes Obtidos por Activação Alcalina de Lamas Residuais das Minas da Panasqueira

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 estudo analisou-se a influência simultânea de vários factores na resistência à compressão de argamassas obtidas por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira. Os resultados evidenciam a importância da presença de hidróxido de cálcio contribuindo para o aumento da resistência das argamassas. Os resultados também permitem concluir que a resistência à compressão depende de forma inversa da relação atómica água/sódio, à medida que esta aumenta diminui a resistência á compressão.

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 ao facto de serem responsáveis por um nível de emissões CO₂ muito 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 H₂O/ Na₂O, e o módulo de sílica. O módulo de sílica do silicato de sódio. (M_s) define-se pela relação em massa SiO₂/ Na₂O. Puertas et. al. [2] usando pastas de cinzas/escórias activadas alcalinamente afirmam que o desenvolvimento da resistência esta 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

concluído que o tipo de activador e a sua concentração condicionam fortemente a resistência mecânicas. 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 o 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 Na₂O/ SiO₂. Hardjito et. al. [9,10] concluíram que a resistência em betões geopoliméricos á base de cinzas volantes é fortemente influenciada pela relação atómica H₂O/ Na₂O. 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. Trabalho Experimental

A. Materiais

No presente estudo foram utilizadas lamas residuais tratadas termicamente durante 2 horas a 950° C, de uma mina de exploração de volfrâmio. A composição química das lamas residuais e do silicato de sódio encontram-se na tabela 1. Na preparação das argamassas utilizou-se uma areia proveniente da mesma exploração mineira, com um módulo de finura de 2,8, massa específica de 2700Kg/m³ e um coeficiente de absorção de água de 0,9%.

B. Composição e execução das argamassas

Os parâmetros analisados nesta investigação conduziram ao fabrico de 96 misturas de silicato de sódio, hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio (TABELA I). A composição do silicato de sódio é, Na₂O=8,6%, SiO₂=27,8%, Al₂O₃=0,4% and water=63,2%. A relação em massa da areia/lamas/activador alcalino 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. [12] é o método de mistura que conduz a melhores resultados. Para produzir uma mistura com um mínimo de trabalhabilidade, deve adicionar-se água extra de acordo com Jahanian & Rostami [13]. A relação em massa entre a água/sólidos foi de 4%.

C. Ensaio de resistência à compressão

A resistência à compressão foi analisada em cubos de 50×50×50 mm³ de acordo com a ASTM C109. A argamassa fresca era colocada nos moldes, ficando neles durante 24 horas antes da desmoldagem, após o qual eram mantidos em cura à temperatura ambiente durante mais 6 dias até serem ensaiados à compressão. A resistência à compressão para cada mistura foi obtida através da resistência média de 6 cubos.

3. Análise dos Resultados

As argamassas apresentaram pouca trabalhabilidade sendo este comportamento idêntico para todas as misturas, havendo um ligeiro decréscimo com o aumento da concentração de alcalis. A figura 3 mostra a variação da resistência à compressão, das argamassas à base de lamas residuais activadas alcalinamente em função do teor em hidróxido de cálcio. As relações em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio foram 3:1; 2,5:1; 2:1 e 1,5:1. Pode observar-se que a resistência à compressão é bastante influenciada pelo nível de concentração do hidróxido de sódio, pelo teor de hidróxido de cálcio e também pela relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio. Constata-se que o aumento da concentração de hidróxido de sódio leva a um aumento da resistência à compressão, o que se explica pela importância do parâmetro relação atômica H₂O/ Na₂O na resistência à compressão. O valor

TABELA I
Resistência à compressão das misturas em função da sua composição

Resistência à compressão (MPa)	Silicato de sódio/ Hidróxido de sódio = 3:1						
	Concentração do Hidróxido de sódio						
	16M	14M	12M	10M	8M	6M	
Teor de hidróxido de cálcio (%)	20	(18,5)	(19,7)	(15,0)	(16,2)	(15,6)	(12,5)
	15	(24,1)	(24,9)	(24,2)	(18,8)	(17,8)	(11,2)
	10	(27,4)	(20,9)	(17,5)	(10,9)	(12,1)	(6,2)
	5	(18,1)	(15,8)	(6,9)	(4,8)	(4,4)	(0)

Resistência à compressão (MPa)	Silicato de sódio/ Hidróxido de sódio =2,5:1						
	Concentração do Hidróxido de sódio						
	16M	14M	12M	10M	8M	6M	
Teor de hidróxido de cálcio (%)	20	(21,7)	(18,0)	(14,3)	(15,4)	(10,8)	(8,4)
	15	(21,1)	(21,3)	(20,7)	(14,5)	(16,4)	(7,7)
	10	(30,9)	(24,7)	(14,9)	(16,2)	(14,9)	(5,7)
	5	(24,2)	(17,5)	(7,4)	(3,4)	(3,6)	(0)

Resistência à compressão (MPa)	Silicato de sódio/ Hidróxido de sódio = 2:1						
	Concentração do Hidróxido de sódio						
	16M	14M	12M	10M	8M	6M	
Teor de hidróxido de cálcio (%)	20	(*)	(*)	(12,8)	(13,5)	(9,5)	(10,1)
	15	(*)	(*)	(17,8)	(14,6)	(15,4)	(6,7)
	10	(*)	(21,9)	(18,3)	(17,9)	(15,8)	(6,9)
	5	(26,8)	(19,8)	(8,9)	(5,6)	(5,0)	(1,7)

Resistência à compressão (MPa)	Silicato de sódio/ Hidróxido de sódio =1,5:1						
	Concentração do Hidróxido de sódio						
	16M	14M	12M	10M	8M	6M	
Teor de hidróxido de cálcio (%)	20	(*)	(*)	(*)	(10,6)	(7,4)	(6,9)
	15	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(10,2)
	10	(*)	(*)	(*)	(*)	(15,4)	(8,5)
	5	(*)	(*)	(*)	(12,3)	(6,1)	(3,3)

(*) Misturas que não puderam ser moldadas devido ao facto de terem endurecido muito rapidamente

mais elevado da resistência à compressão, de aproximadamente 31 MPa foi obtido aos 7 dias de idade, com uma concentração de hidróxido de sódio de 16 M, um teor de hidróxido de cálcio de 10% e uma relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio foi de 2,5:1 que corresponde a um módulo de sílica (SiO₂ / Na₂O) de 1,34. Este valor de módulo de sílica encontra-se no intervalo 1-1,5 sugerido por Wang e próximo do obtido por Bakharev, mas claramente abaixo de 1,78 sugerido por Davidovits [14,15]. Importa contudo ter em conta que nas suas investigações Davidovits utilizou pastas de kaolinite calcinada pura a que chamou Kandoxi (**Kaolinite**, **Nacrite**, **Dickite**, **Oxide**) que tem uma composição química

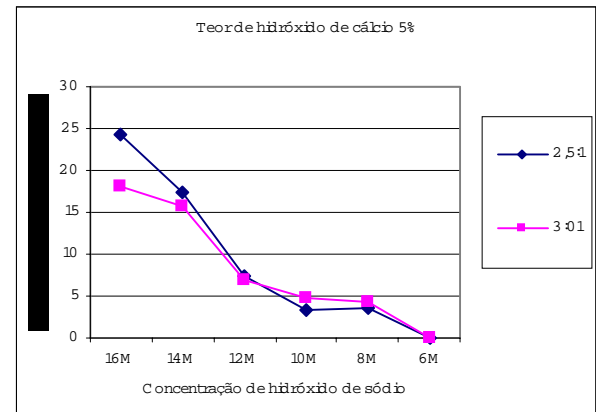
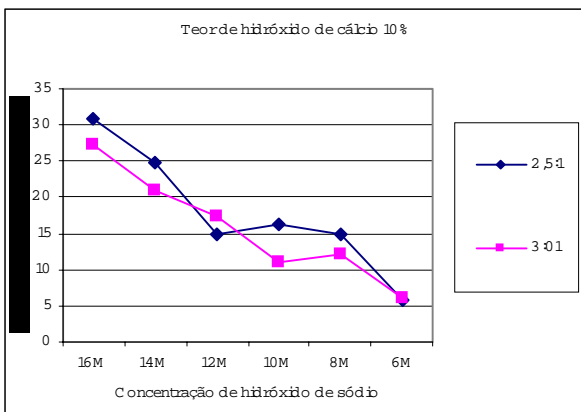
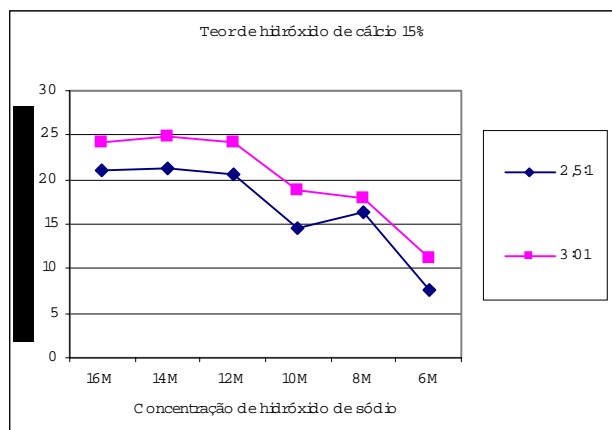
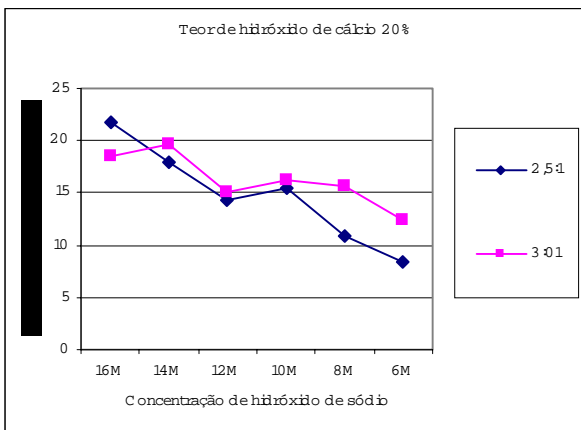
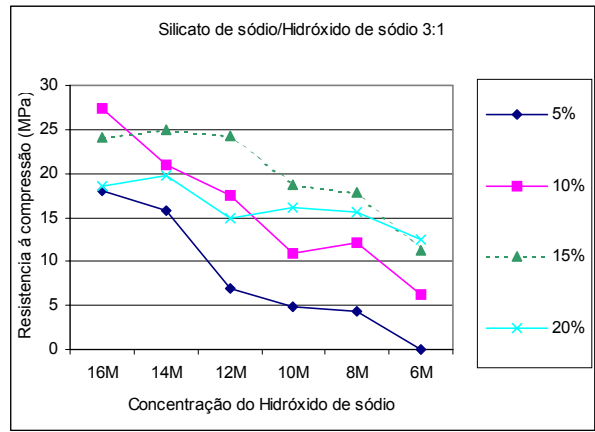
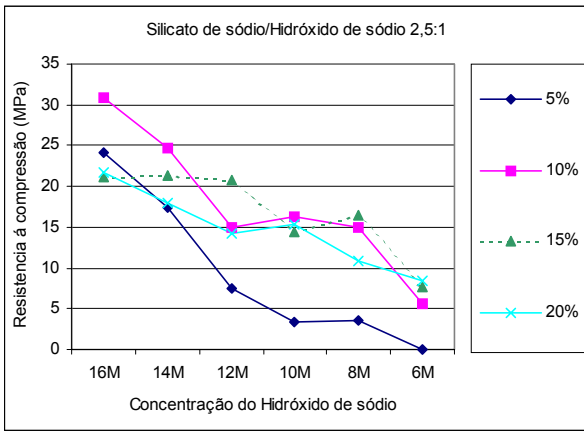


Fig. 1. Resistência á compressão aos 7 dias em função do teor de hidróxido de cálcio e da relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio

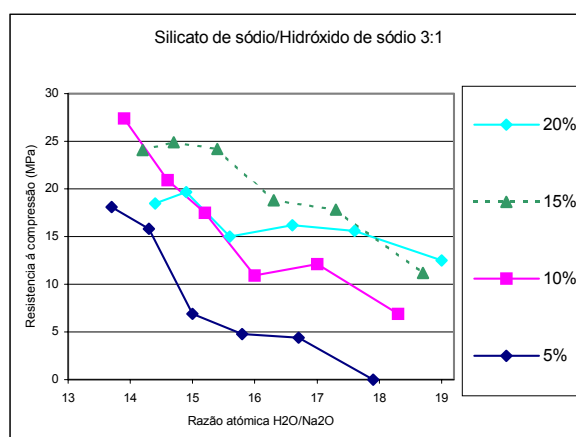
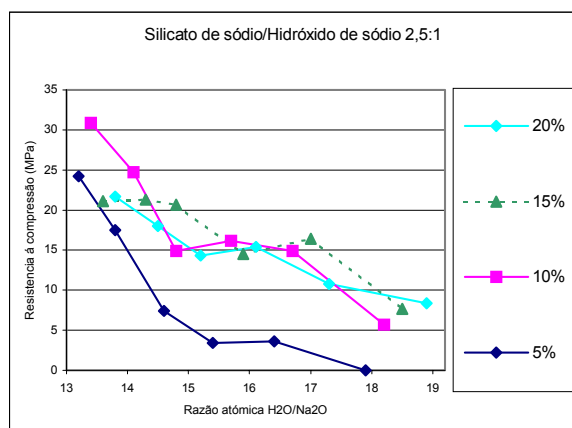


Fig. 2. Resistência à compressão em função do teor de hidróxido de cálcio, da relação atômica H_2O/Na_2O e da relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio

silica estar dependente do teor de hidróxido de cálcio da mistura. Nas suas investigações Hardjito et. al. [9,10] usaram soluções com uma relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio 2,5/1, o que confirma os resultados relativos à máxima resistência à compressão obtidos no presente trabalho. As misturas com um teor de 5% de hidróxido de cálcio apresentaram baixos valores de resistência com exceção das misturas com uma relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio 2,5/1 e uma concentração do hidróxido de sódio acima de 14 M. A utilização de teores hidróxido de cálcio de 15% só são viáveis para misturas com uma relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio 3/1 e uma concentração do hidróxido de sódio abaixo de 14 M. No entanto mesmo neste caso é evidente que ao aumentar-se o teor em hidróxido de cálcio numa percentagem de 50%, existe apenas um aumento da resistência na ordem dos 20-30%, pelo que aquele teor não é economicamente recomendável. As misturas com uma relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio 2,0/1 e 1,5/1 e com um tempo de presa que permitiu a sua moldagem apresentaram decréscimo de resistência com o aumento do teor de alcalis o que está de acordo com os resultados de Kirschener & Harmuth [8].

Teixeira-Pinto ao analisar argamassas activadas alcalinamente á base de metacaulino, com uma concentração de hidróxido de sódio de 15M, para uma relação em massa de areia/precursor/activador de 2/1/1 e três níveis de relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio (1,5/1; 2/1; 4/1) concluiu que a relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio 2/1 ($M_s=1,21$) conduziu á resistência mais elevada, 50 MPa aos 7 dias. Contudo para rigorosamente se poder comprovar este afirmação de veriam ter sido analisadas as relações em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio de 2,5/1 e 3/1.

A diferença entre os níveis de resistência o presente trabalho e o trabalho de Teixeira-Pinto deve-se por um lado ao facto do metacaulino ser um material muito mais reactivo e por outro devido aos diferentes níveis da relação atômica H_2O/Na_2O 12,0 para 13,4.

Pode afirmar-se que quando se usam concentrações de hidróxido de sódio de pelo menos 10M, o aumento do teor de hidróxido de cálcio leva a uma diminuição da resistência á compressão pelo facto do elevado nível de hidróxidos impede a dissolução do hidróxido de cálcio, pelo que o aumento do teor de hidróxido de cálcio leva á diminuição da quantidade de aluminossilicatos dissolvidos. Este facto explica porque á diminuição da resistência á compressão para um teor de hidróxido de cálcio de 20%.

Quando se utilizam concentrações de hidróxido de sódio de 6M o aumento do teor de hidróxido de cálcio leva a um aumento da resistência á compressão devido ao aumento da quantidade de precipitados de silicato de cálcio hidratado. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Alonso et. al. [6,7].

4. Conclusões

As seguintes conclusões podem extrair-se do presente trabalho:

O uso de relações em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio 2,0/1 e 1,5/1 e elevadas concentrações de hidróxido de sódio são responsáveis por tempos de presa extremamente baixos, impedindo a operação de moldagem dos provetes.

A utilização de argamassas activadas alcalinamente á base lamas residuais das Minas da Panasqueira com um teor de hidróxido de cálcio de 10% e uma relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio de 2,5/1 conduz á resistência mais elevada.

A resistência á compressão é fortemente condicionada pelo teor de hidróxido de cálcio.

A relação atômica H_2O/Na_2O é um parâmetro muito significativo na medida em que condiciona a resistência á compressão.

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, Andrea; Harmuth, Harald, " Investigation of geopolymer 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. Sevent CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology, Las Vegas, USA.
- [11] Teixeira Pinto, A., "Ativação alcalina de sistemas ligantes á base de metacaulino". Tese de Doutorado, (2004), Universidade do Minho.
- [12] 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.
- [13] Jahanian, S.; Rostami, H., "Alkali ash material, a novel material for infrastructure enhancement. *Engineering Structures* 23 (2001) 736-742
- [14] Davidovits, J., " Mineral polymers and methods of making them". U.S. Patent 4349386. 1982.
- [15] Davidovits, J., "Early high strength mineral polymer". U. S. Patent 45009985. 1985