

Ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira. Resistência ao desgaste e ao ataque de soluções ácidas

Fernando Pacheco 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 Civil
6200 Covilhã, Portugal*

Said Jalali ³

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

RESUMO

Este artigo apresenta alguns resultados sobre resistência ao desgaste e ao ataque em meio ácido de argamassas obtidas por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira (AALRM). Para efeitos de comparação procedeu-se também à avaliação da mesma resistência em betões correntes das classes (C20/25 e C30/37). A resistência ao desgaste foi avaliada através da perda de massa dos provetes quando submetidos a 1000 rotações na máquina de Los Angeles, enquanto que para a avaliação da resistência ao ataque químico foi avaliada a perda de massa dos provetes após imersão em soluções de ácido nítrico, sulfúrico e clorídrico.

Os resultados indicam que os ligantes AALRM apresentam uma resistência quer ao desgaste quer ao ataque em soluções ácidas superior à dos betões correntes.

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, e objecto de estudo por parte de investigadores do Leste da Europa e da Escandinávia [Roy,1999].

^{1,†} Equiparado a Assistente (fernandotorgal@est.ipcb.pt)

² Professor Associado

³ Professor Associado com Agregação

Em 1978 Joseph Davidovits introduziu o termo “*geopolimero*”, para caracterizar um novo tipo de materiais ligantes, obtidos a partir da activação de aluminosilicatos com soluções alcali-silicatadas e com capacidade para evidenciar 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].

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 [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, 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.

Alguns investigadores avaliaram a possibilidade da activação de diversos minerais aluminosilicatados [Xu, 2000]. Contudo essas investigações foram levadas a cabo a partir de materiais sem tratamento térmico, não prevendo por isso o acréscimo de reactividade desses materiais após uma fase de calcinação. Além disso 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 (Torgal et Al., 2005, , 2006, 2007). O objectivo do presente artigo é nessa sequência de apresentar resultados em termos da resistência ao desgaste e ao ataque em meio ácido daqueles ligantes.

2. TRABALHO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

A argamassa geopolimérica AALRM utilizada no presente trabalho como material de reparação, 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 no Quadro 1.

Quadro 1 – Composição química das lamas

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Mg O	S O 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 noutra artigo (Torgal et. Al., 2005).

2.2 Composição e execução das argamassas AALRM

A argamassa AALRM é constituída 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, 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 [Torgal et. Al., 2007, 2007a].

A execução do activador alcalino inicia-se com a operação de dissolução do hidróxido de sódio, 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%.

As composições contendo superplastificante apresentam a designação VS, seguida da designação relativa aos agregados utilizados. Nessas composições utilizou-se uma percentagem de 2% de superplastificante relativamente à massa das lamas e hidróxido de cálcio, já que esta percentagem maximiza a resistência deste tipo de argamassas [Torgal, 2007].

2.3 Condições experimentais

Alem do ensaio de provetes de argamassas AALRM com as dimensões $50 \times 50 \times 50 \text{mm}^3$ decidiu-se para efeitos comparativos, executar este ensaio também em provetes de betão à base de cimento portland com as dimensões $50 \times 50 \times 50 \text{mm}^3$, das classes de resistência C20/25 e C30/37. O ensaio consistiu na introdução de oito provetes na câmara cilíndrica onde já se encontravam oito esferas, os quais são sujeitos a um ciclo de desgaste de 100 rotações, ao fim do qual se determina a perda de massa dos provetes. O ensaio consiste na avaliação da perda de massa ao logo de dez ciclos de desgaste.

Já o ensaio de análise da resistência ao ataque químico, consiste numa adaptação da norma ASTM C-267. Enquanto aquele ensaio utiliza uma solução de ácido sulfúrico a 5% onde os provetes são parcialmente imersos, durante 30 dias, no presente trabalho foram utilizadas soluções de ácidos sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl) e nítrico (HNO_3) com uma concentração de 5%.

A utilização destes ácidos em particular fica a dever-se ao facto de serem ácido extremamente agressivos para ligantes contendo compostos de cálcio tendo sido usados já por outros investigadores. Também pelo facto de gerarem compostos de elevada solubilidade ao contrário de outros ácidos, como os ácidos fluorídrico e oxálico com solubilidades respectivamente de 0,002 e $6,7 \times 10^{-4} \%$ (Zivica & Bajza, 2001). E também pelo facto das chuvas ácidas conterem usualmente ácidos sulfúrico e nítrico, pelo que a utilização destes ácidos fornece uma estimativa do um desempenho em condições não muito distintas da realidade. Em bom rigor, e embora a concentração da acidez das águas da chuva seja muito menor, o seu efeito a longo prazo só é passível de ser reproduzido num ensaio com apenas 30 dias, se a concentração for maior.

A fim de manter a agressividade da solução ácida procedeu-se à substituição da solução ao fim de 15 dias. Este procedimento foi seguido por outros autores (Sobolev & Yeginobali, 2005) e deve-se ao facto do pH de alguns ácidos passarem a alcalinos ao fim de 28 dias (Roy et al., 2001).

Dada a inexistência de normas sobre a avaliação de ataque químico em ligantes activados alcalinamente e atendendo à escassez da bibliografia sobre este assunto que utiliza as mais diversas condições químicas, optou-se por utilizar as mesmas condições descritas por Pinto (2004), mantendo os provetes integralmente imersos.

Os provetes foram previamente pesados e posteriormente imersos na solução ácida durante 30 dias, após o qual foram novamente pesados após secagem em estufa, tendo-se registado somente a perda de peso devido ao facto das partículas que se destacam após a realização do ensaio não permitirem a manutenção da integridade dos provetes impossibilitando avaliar a perda da capacidade resistente.

No ensaio foram utilizados provetes cúbicos com $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$, com uma idade de cura de 28 dias.

Para efeitos de comparação do desempenho, decidiu-se executar este ensaio também em provetes $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ de betão de cimento portland normal (CPN), das classes de resistência C20/25 e C30/37

3. ANALISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 Resistência ao desgaste

Os resultados do ensaio de abrasão apresentam-se na Figura 1, podendo observar-se que o ensaio permite estabelecer diferentes níveis de desgaste consoante o material utilizado. Sendo que o desgaste é bastante maior para os ligantes de CPN, este resultado não permite conclusões imediatas porque as resistências destes ligantes são muito inferiores à dos ligantes AALRM.

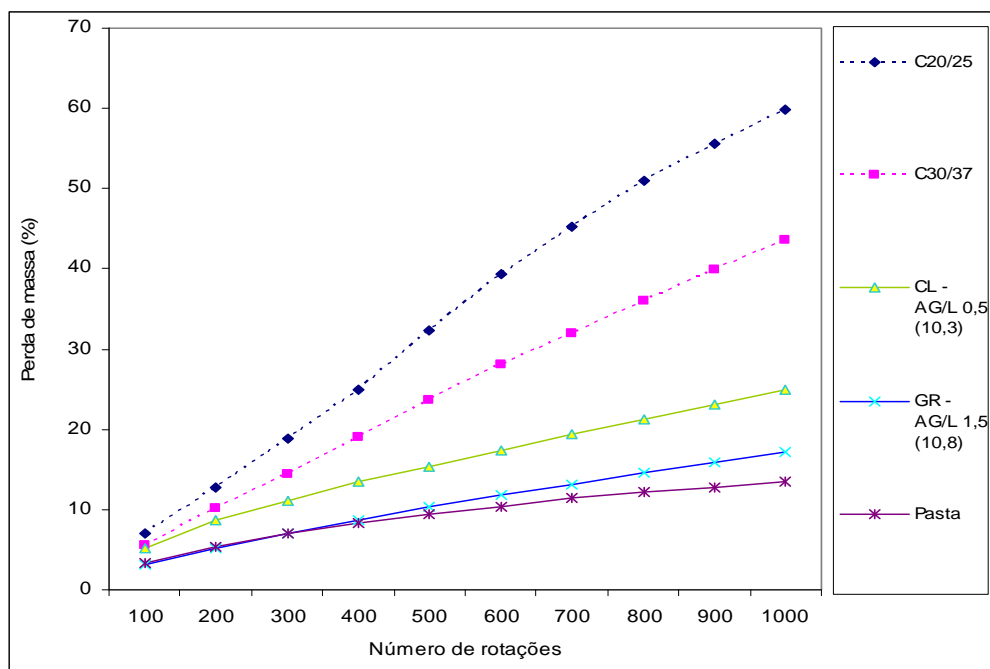


Figura 1 – Resistência ao desgaste no ensaio de Los Angeles de argamassas AALRM e de betões CPN (C20/25 e C30/37)

Observa-se também que para os provetes AALRM (Pasta, CL e GR) a resistência ao desgaste obteve valores máximos para os provetes de pasta, o que não tem paralelo com o que acontece para os ligantes CPN, onde segundo alguns autores (Gjorv, 1990; Ghafouri & Surandar, 1995) a resistência ao desgaste é condicionada pelo tipo de agregados, sendo tanto maior quanto a resistência destes.

Outros autores utilizando cilindros com 50mm de diâmetro e 100 mm de altura referem perdas de massa por desgaste às 1000 rotações de 67% para uma resistência à compressão de 34MPa de um betão à base de CPN (Lee et al., 2005) o que parece confirmar a estabilidade dos ligantes CPN no desgaste por abrasão.

Pinto (2004) obteve resultados com alguma similaridade para ligantes à base de activação alcalina de metacaulino, apesar de ter utilizado provetes com 40mm de aresta.

Estes resultados são contraditórios com os observados por Wang et al. (2005) para quem a capacidade de resistência ao desgaste dos ligantes activados alcalinamente não é elevada, contudo este autor utilizou um ensaio de desgaste em que os provetes são acoplados a uma máquina, na qual um disco com um material muito resistente ao desgaste, roda continuamente contra o provete, situação que não é comparável à do presente ensaio que é um ensaio de desgaste por impacto, pelo que para este tipo de ensaio é evidente o bom desempenho dos provetes de ligantes AALRM.

3.2 Resistência ao ataque de soluções ácidas

A resistência dos ligantes ao ataque de ácidos em termos de perda de massa apresenta-se na Figura 2. Os resultados são muito variáveis e dependentes do tipo de ácido utilizado bem como também do tipo de agregados empregues na execução dos provetes.

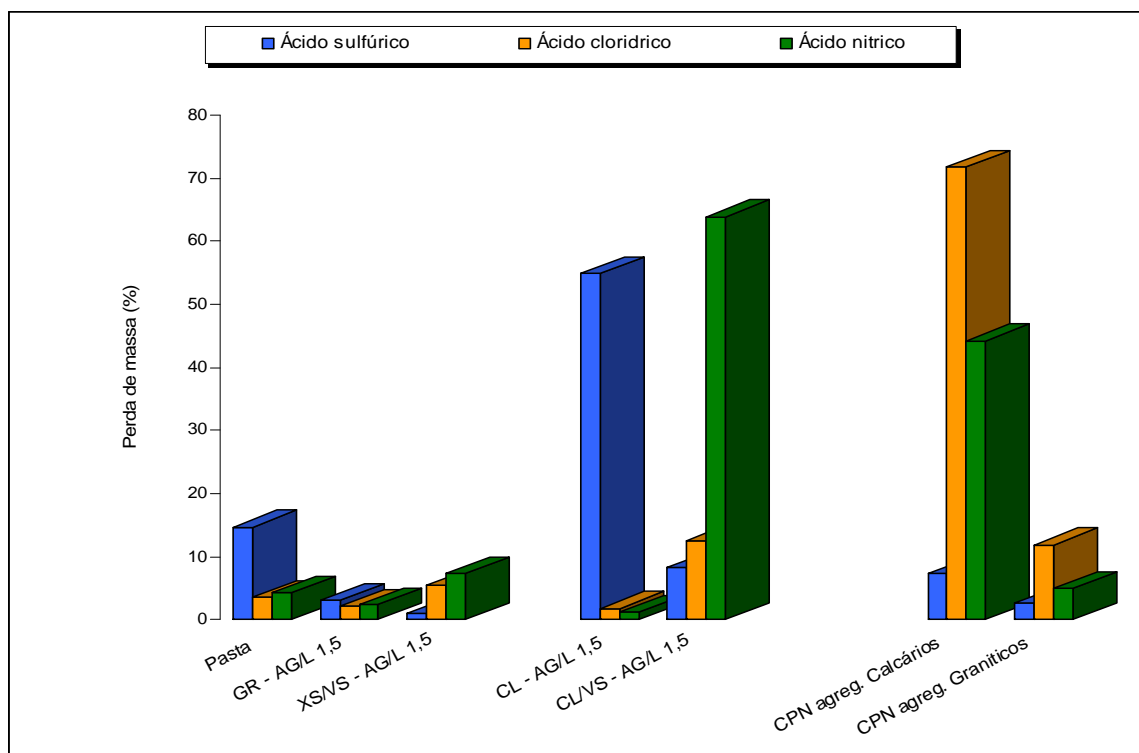


Figura 2 – Perda de massa por ataque em solução ácida

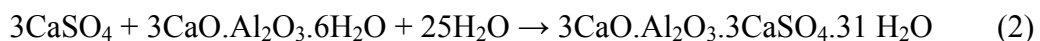
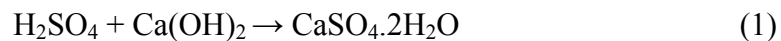
As composições GR e XS/VS de ligantes AALRM, apresentam valores de perda de massa baixos para todos os ácidos, já a pasta e as composições CL e CL/VS apresentam resultados de perdas de massa que são influenciados pelo tipo de ácido usado.

A variação da perda de massa por ataque em ácido clorídrico é semelhante para as várias composições de ligantes AALRM embora ligeiramente maior para a composição CL/VS, já a perda de massa para o ataque de ácido sulfúrico e nítrico é bastante influenciada pela presença de agregados calcários.

A composição de ligante AALRM com o melhor desempenho (GR – AG/L 1,5) apresenta perdas de massa para a média dos três ácidos de 2,6%, enquanto que para o betão CPN essa média é mais do que o dobro daquela.

Da comparação entre a Figura 3 (1 e a Figura 4, é possível verificar a perda de massa do provete de composição CL quando exposto em solução de ácido sulfúrico, sendo essa reacção do tipo expansivo.

Este tipo de reacção é típico do ataque por ácido sulfúrico (Neville, 1997, Zivica & Bajza, 2001) cujos iões sulfatos reagem com formação de compostos com aumento de volume, com o hidróxido de cálcio formando sulfato de cálcio (gesso) (1) e com os compostos de alumina formando etringite (2).



Se exceptuarmos este caso concreto, todos os outros provetes sujeitos a ataque por ácido sulfúrico experimentam perdas de massa relativamente baixas. Enquanto que os provetes de betão CPN perderam massa devido à reacção do ácido com o cálcio presente na pasta de cimento à superfície, o que se depreende do facto dos agregados se encontrarem perfeitamente visíveis, nos ligantes AALRM, as perdas de massa devem-se apenas ao destacamento de pequenas parcelas da superfície, que se podem ficar a dever por um lado ao ingresso de ácido no provete por difusão e por outro à lixiviação de sódio que não reagiu durante o processo de formação estrutural como descrito por Torgal [2007], com consequente aumento da porosidade e ingresso da solução ácida para o seu interior com remoção de cálcio solúvel.

Para a composições XS/VS (Figura 2 e Figura 5-1a), a perda de massa é ainda menor o que se pode ficar a dever à incapacidade do ácido conseguir ingressar no interior do provete, contudo em termos numéricos a composição CL/VS apresenta uma perda de massa que embora baixa é superior à anterior, note-se que esta composição era a que na questão das eflorescências [Torgal, 2007] perdia mais massa por lixiviação de sódio, o que justifica o seu comportamento no ataque do ácido sulfúrico.

Para o ataque por ácido clorídrico (Figura 2 e Figura 3-2), exceptuando o caso do betão CPN com agregados calcários em que estes são totalmente dissolvidos, os valores de perdas de massa são baixos para as restantes composições. No ataque por ácido clorídrico, este reage com os compostos de cálcio formando cloreto de cálcio, um composto com uma solubilidade extremamente elevada (46,1%) (Zivica & Bazja, 2001), o que justifica o ataque dos agregados calcários expostos no provete serrado de betão CPN.

Relativamente aos restantes provetes à base de ligante AALRM pode afirmar-se que o grau de reacção é baixo, sendo influenciado pelo grau de lixiviação do sódio, já que o máximo de perda de massa volta a ocorrer para a composição CL/VS. Um fenómeno similar sucede para o ataque com ácido nítrico, este ácido reage com compostos de cálcio formando nitrato de cálcio com uma solubilidade de (56,0%) superior até à do cloreto de cálcio. Percebe-se assim o motivo da destruição dos agregados calcários do betão CPN.

Para os ligantes AALRM a perda de massa é relativamente baixa, excepto para a composição CL/VS onde teve lugar um fenómeno expansivo (Figura 4-3b e Figura 5), infelizmente as figuras não permitem ajuizar cabalmente esta afirmação, pois a sua escala não permite, visualizar o que foi constatado *in situ* onde é possível visualizar um aumento de volume. Atendendo ao facto desta composição ter sido a que perdeu maior massa de sódio por lixiviação, terá havido um aumento da porosidade e permeabilidade do provete com ingresso da solução ácida para o seu interior onde a reacção com os agregados terá originado um aumento de volume com destruição das camadas superficiais do provete.

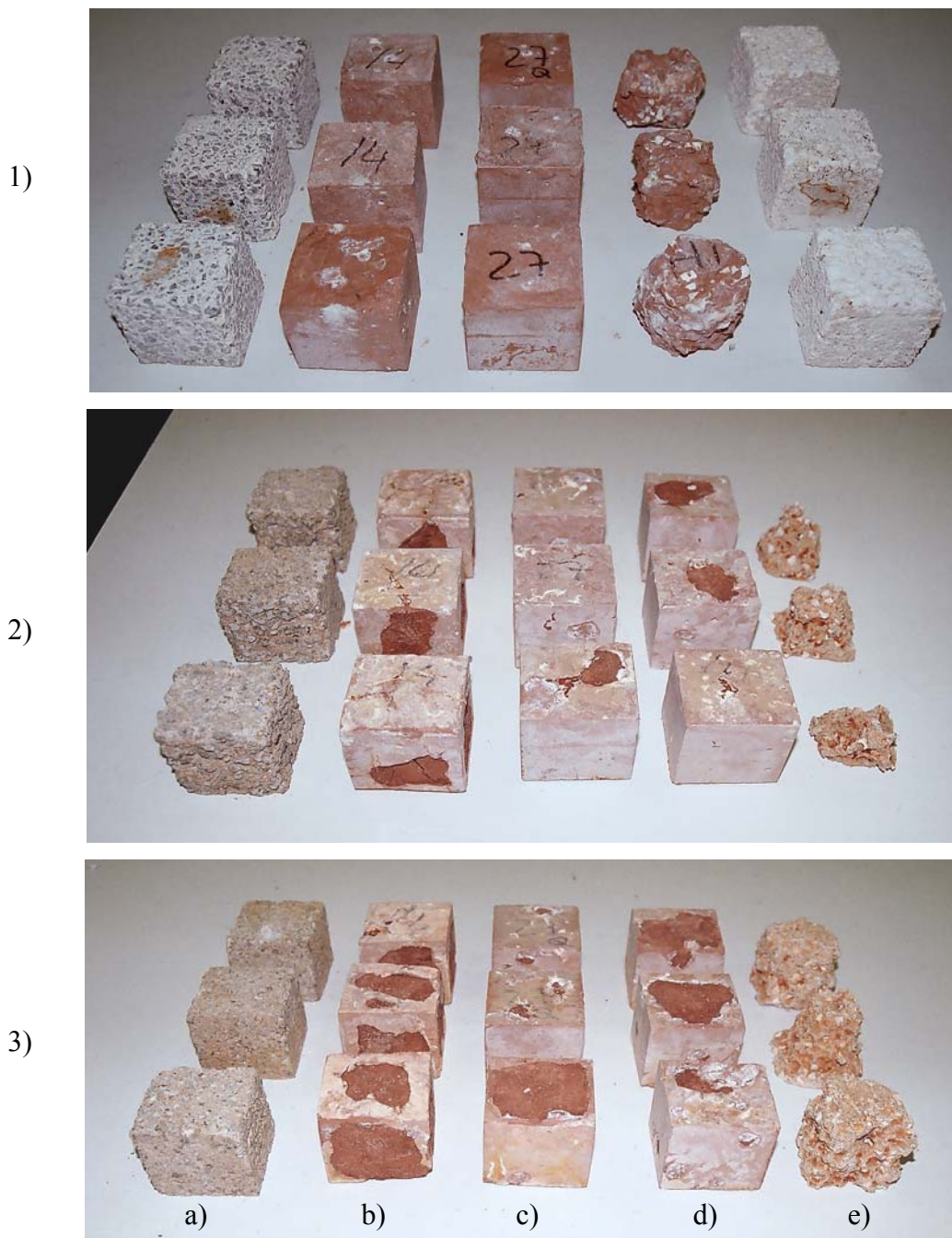


Figura 3 – Ataque químico com ácido sulfúrico (1), clorídrico (2) e nítrico (3):
 a) CPN com agregados graníticos; b) Pasta AALRM; c) GR -Argamassa AALRM com agregados graníticos; d) CL - Argamassa AALRM com agregados calcários; e) CPN com agregados calcários;

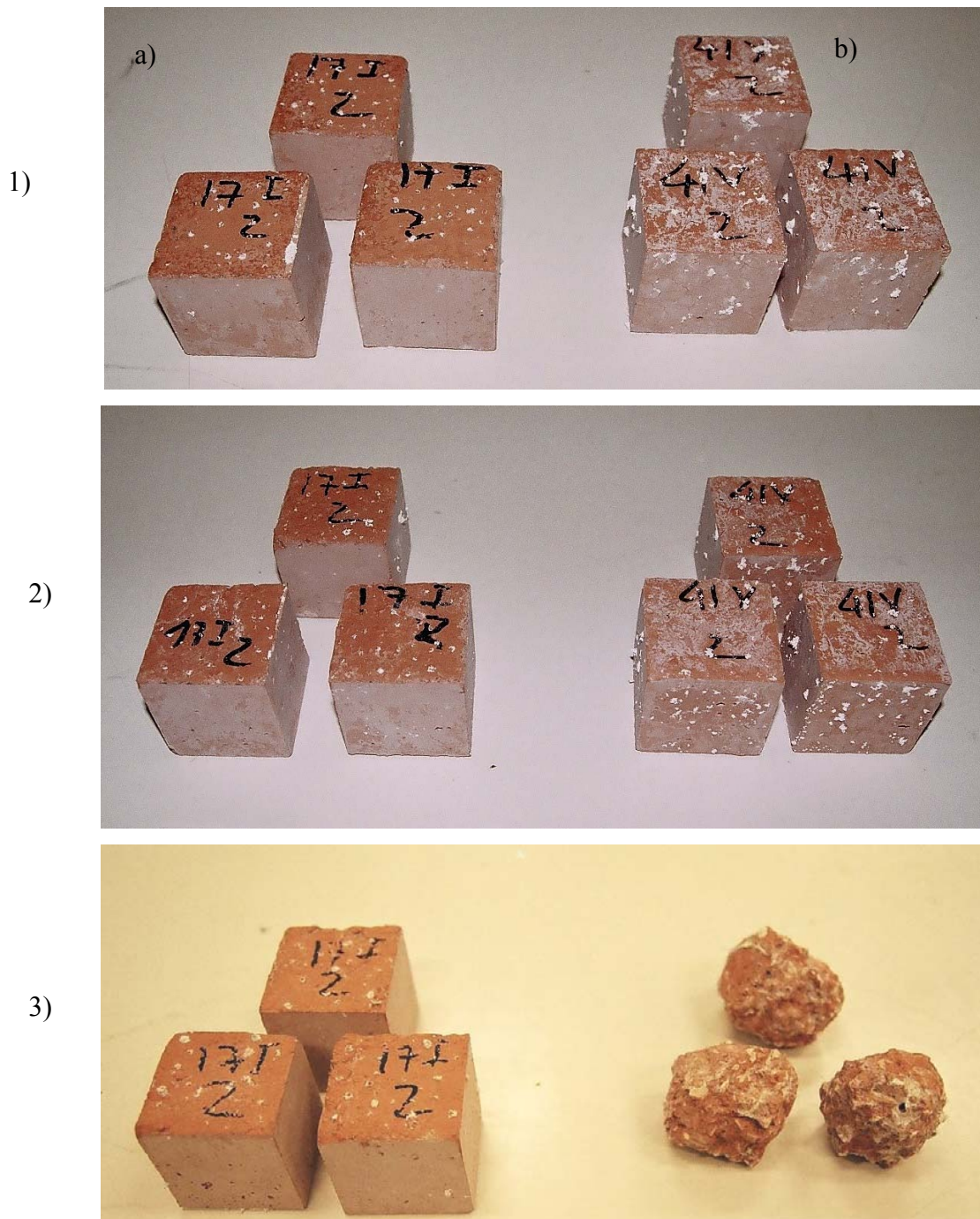


Figura 4 – Ataque químico com ácidos em argamassas AALRM com superplastificante (a- com areia de xisto (XS-VS), b- com agregados calcários (CL-VS):
1) sulfúrico; 2) clorídrico; 3) nítrico

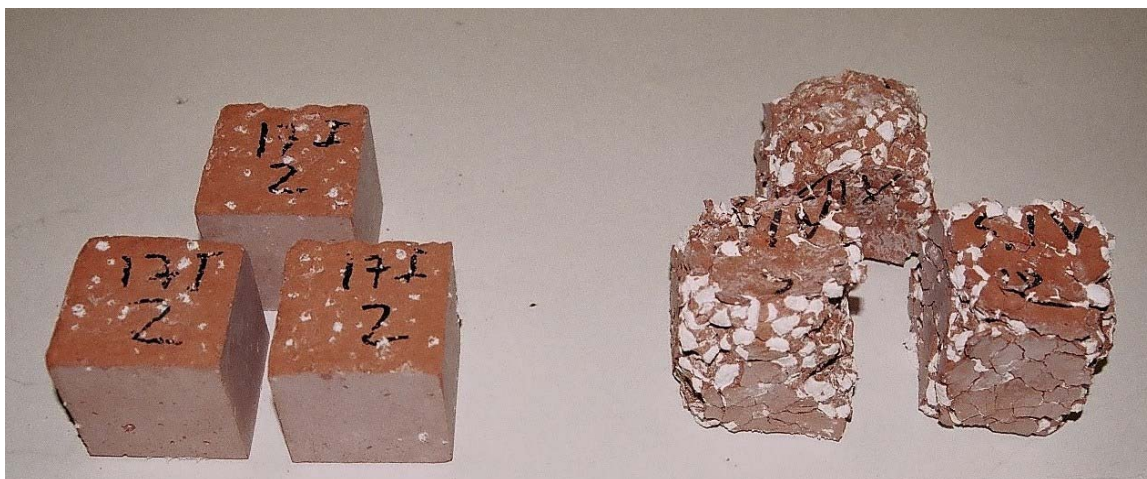


Figura 5 – Ataque químico com ácido nítrico. Aspecto dos provetes de argamassas AALRM com superplastificante, antes da remoção de partículas destacáveis.

4. CONCLUSÕES

Os ligantes AALRM caracterizam-se por apresentarem uma boa resistência ao desgaste por abrasão (perda de massa máxima inferior a 25%). Comparativamente os betões CPN apresentaram perdas de massa entre 40 a 60%. A eficiência deste tipo de ligantes ao desgaste parece ser superior mesmo à dos ligantes obtidos por activação alcalina de metacaulino.

Observa-se também que nos ligantes AALRM a resistência ao desgaste apresenta valores máximos para o ligante somente com pasta, o que não tem paralelo com o que acontece para os ligantes CPN, onde a resistência ao desgaste é condicionada pelo tipo de agregados, sendo tanto maior quanto maior a resistência destes.

Os ligantes apresentam uma resistência elevada ao ataque de ácido, excepção feita aos casos de composições com agregados calcários quando sujeitos ao ataque de ácidos sulfúrico e nítrico. A composição de ligante AALRM com o melhor desempenho apresenta perdas de massa para a média dos três ácidos, de 2,6% valor bastante baixo quando comparado com o valor obtido para o betão CPN em que essa média é mais do que o dobro desse valor. Este nível de resistência pensa-se que está relacionado com a baixa solubilidade dos compostos formados, o que é em grande parte devido ao baixo teor de hidróxido de cálcio e também à fraca absorção de água deste ligante.

REFERENCIAS

ASTM C 267 - in: Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing Materials (1997)

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).

Gjorv, O.E. – Abrasion resistance of high-strength concrete pavement. *ACI Materials Journal* 6 (1990) 45-48

Ghafoori, N.; Surandar, B.M. – Abrasion resistance of concrete block pavements. *ACI Materials Journal* 1 (1995) 25-36.

Lee, Ming-Gin; Wang, Yung-Chih; Chiu, Chiu-Te – A preliminary study of reactive powder concrete as a new repair material. *Construction and Building Materials* (2005)

Neville, A.M. – Properties of concrete. Fourth and Final Edition (1997).

Pinto, A.T. - Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina de metacaulino. Tese de Doutoramento, 2004, Universidade do Minho.

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

Roy, D.M.; Arjunan, P.; Silsbee, M.R. – Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1809-18013

Sobolev, K.; Yegnobali, A. – The development of high strength mortars with improved thermal and acid resistance. *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 578-583

Torgal, F. M. Alves S. P.; 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 (2005)

Torgal, F. M. Alves S. P.; Castro Gomes, J. P.; Jalali, Said, Investigations on mix design of tungsten mine waste geopolymeric binder. *Construction and Building Materials*. Elsevier Science Ltd, aceite para publicação (2007)

Torgal, F. M. Alves S. P.; Castro Gomes, J. P.; Jalali, Said, Effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders. *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 933-941

Torgal, F. M. Alves S. P. Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira. Tese de Doutoramento. Universidade da Beira Interior (2007)

Wang, H.; Li, H.; Yan, F. – Synthesis and tribological behaviour of metakaolinite-based geopolymer composites. *Materials Letters* 59 (2005) 3976-3981

Xu, Hua; Deventer, J. S. J. – The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, (2000) 247-266 .

Zivica, V.; Bazja, Adolf – Acid attack of cement based materials – a review. Part 1 Principle of acid attack. *Cement and Concrete Research* 15 (2001) 331-340.