

CONSIDERAÇÕES ACERCA DA PRÉ-FABRICAÇÃO COM BETÕES À BASE DE LIGANTES GEOPOLIMÉRICOS



F. P. TORGAL
Doutor em Eng^a Civil
EST - IPCB
C. Branco/Portugal



SAID JALALI
Doutor em Eng^a Civil
UM
Guimarães/Portugal

SUMÁRIO

Os ligantes geopoliméricos constituem um novo tipo de ligantes alternativos ao cimento portland, apresentando sobre aqueles diversas vantagens em termos de elevadas resistências mecânicas iniciais, superior resistência ao desgaste e ao ataque químico, serem menos susceptíveis à ocorrência de reacções alcali-silica, terem capacidade para fixarem resíduos perigosos e poderem utilizar resíduos de minas e pedreiras.

Palavras-chave: Ligantes, geopoliméricos, activação alcalina, pré-fabricação, aluminossilicatos

1. INTRODUÇÃO

A investigação sobre ligantes alternativos ao cimento Portland, merece desde há alguns anos uma particular atenção por parte da comunidade científica, por um lado devido ao reduzido desempenho ambiental daquele ligante em termos de emissões de carbono, já que a produção de cimento, não é possível sem a emissão de CO₂ através da descarbonização do calcário (CaCO₃), quando incinerado conjuntamente com argilas a aproximadamente 1450° C, para a produção do clínquer de acordo com a seguinte reacção [1]:



de acordo com a qual, a produção de 1 tonelada de cimento, gera 0,55 toneladas de CO₂ de origem química, a que acrescem 0,39 tonelada de CO₂ por tonelada de cimento devidos ao uso de combustíveis fósseis para a produção de energia necessária ao fabrico deste material, o que equivale a afirmar simplificadaamente que durante a produção de 1 tonelada de cimento se

produz igualmente 1 tonelada de CO₂. Este aspecto é particularmente grave no actual contexto de alterações climáticas provocadas pelas emissões de carbono a nível mundial [2,3]. Com uma produção anual de 1800 milhões de toneladas de cimento portland, o que equivale a um rácio de 0,3 ton./habitante (população mundial actual de 6600 milhões habitantes), não é previsível uma redução de emissões provocadas pela indústria cimenteira, quer devido ao aumento da população mundial (9000 milhões até ao ano 2030), quer devido ao aumento do rácio por um natural e expectável processo de industrialização (o rácio de Portugal é de quase 1 ton./hab.).

A utilização de cimentos compostos, com substituição de clínquer por materiais pozolânicos é uma forma de contribuir para a redução das emissões da indústria cimenteira, sendo que este procedimento já é praticado de há alguns anos a esta parte, contudo para alguns investigadores o potencial global de redução das emissões obtido desta forma é limitado, variando entre 22-29% [4].

Por outro lado a procura por novos ligantes prende-se também com o facto de bastantes estruturas construídas com betões de cimento portland e erigidas há apenas algumas décadas atrás, apresentarem já sinais de deterioração precoce. De facto as estruturas de betão armado construídas com cimento portland tem na sua durabilidade o seu "calcanhar de Aquiles", a sua vida útil prevista era de 100 anos nos anos 50, 75 anos nos anos 70 e actualmente é já somente de 50 anos [5].

2. LIGANTES GEOPOLIMÉRICOS

Em termos históricos, os ligantes geopoliméricos foram objecto de intensas análises por parte de investigadores do Leste da Europa [6,7], contudo somente quando em 1978 Joseph Davidovits introduziu o termo "*geopolimero*" [8] tendo patenteado investigações sobre a polimerização de metacaulino é que a temática dos ligantes alcalinos sofreu uma inflexão, quer em termos da investigação produzida, quer mesmo em termos de divulgação mediática, o que justifica a vulgarização do termo "geopolimero", á semelhança do que aconteceu com o termo "cimento portland" nos cimentos tradicionais.

Sintetizados a partir de materiais aluminosilicatados com soluções altamente alcalinas, 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. Ao nível fenomenológico, alguns investigadores afirmam que existem dois mecanismos de reacção distintos [9]. No primeiro modelo, um bom exemplo é o da activação de escórias de alto forno, um material com uma elevada percentagem de óxido de cálcio, que ao ser activado com soluções alcalinas de baixa ou média concentração, origina produtos de reacção do tipo silicato de cálcio hidratado (C-S-H). No segundo modelo, o material composto quase exclusivamente por sílica e alumina, é activado por soluções alcalinas bastante concentradas originando-se uma reacção de polimerização.

As investigações sobre este tipo de material, demonstram que é possível sintetizar novos ligantes a partir de materiais inorgânicos constituídos por sílica e alumina activados com soluções de elevada alcalinidade (hidróxidos e silicatos de sódio ou potássio). É assim possível utilizar como matéria-prima resíduos de minas e pedreiras desde que tenham sofrido um tratamento térmico que os torne mais reactivos (estrutura amorfa), ou ainda outros resíduos industriais como sejam os desperdícios da indústria cerâmica, ou as escórias e as cinzas volantes os quais dispensam uma fase térmica posterior [10,11].

Em termos de durabilidade os betões geopoliméricos apresentam nítidas vantagens sobre o seu equivalente à base de portland. Além de apresentarem baixos valores de porosidade e permeabilidade o que impede o ingresso de substâncias agressivas que podem levar à deterioração do betão e das armaduras, apresentam além disso uma resistência ao fogo bastante elevada sendo que para altas temperaturas o material acaba por dissolver-se ao contrário dos betões correntes que tem um comportamento explosivo [12,13].

Estes novos ligantes têm um baixo valor de condutibilidade térmica, e elevados valores de resistência mecânica mesmo em idades iniciais possibilitando colocações em serviço quase imediatas. Uma outra vantagem destes ligantes prende-se com a possibilidade de imobilização de metais pesados, que ficam retidos na estrutura do novo material por um mecanismo de encapsulação física (baixa permeabilidade) e química, que é devida à necessidade de cationes para equilibrarem o alumínio em coordenação tetraédrica [14].

Os ligantes geopoliméricos, apresentam também uma elevada resistência ao ataque por soluções ácidas [15,16], o que os torna especialmente indicados para fabrico de redes de águas residuais que se caracterizam por ser um meio muito agressivo.

Empresas de pré-fabricados de betão como a australiana ROCLA, apresentaram em 2005 no Congresso Mundial de Geopolimeros que teve lugar na França, resultados relativos à execução de pré-fabricados em betão geopolimérico (Figura 1). Tendo concluindo pelo superior desempenho dos elementos executados em betões geopoliméricos. Destacam-se nos resultados apresentados o desempenho dos dois betões num ensaio cíclico de imersão em ácido sulfúrico (pH=1), conhecido como ensaio de Mississipi e no qual um betão corrente com uma vida útil de 50 anos perde 25% da sua massa ao fim de 80 ciclos, enquanto que um betão geopolimérico necessitou de 1400 ciclos para perder a mesma massa, o que significa que teria uma vida útil de 900 anos [17].

Uma outra aplicação possível para os betões geopoliméricos passa pelo fabrico de travessas para linhas ferroviárias. Até à década de 40 utilizavam-se principalmente travessas em madeira, contudo a escassez de madeiras de qualidade e o aparecimento dos betões pós-esforçados e a superioridade do seu desempenho levaram à sua disseminação [18]. Além do que para o nível de cargas dos comboios actuais, estima-se que a vida útil de uma travessa de madeira seja metade de uma de betão. Actualmente ascendem a aproximadamente 3500 milhões o número de travessas existentes em todo o mundo, sendo que desse total 500 milhões são de betão de cimento portland. Estima-se que anualmente sejam produzidos 20 milhões de travessas desse material (cada km de via consome à volta de 1666 travessas).



Figura 1 :Manilhas de 1500 mm de diâmetro para redes de águas residuais executadas em betão geopolimérico à base de cinzas volantes, escórias de alto forno e uma pequena percentagem de cimento portland [17]

As travessas tem como função suportar as cargas dinâmicas transmitidas pelos comboios às linhas ferroviárias, pelo que estão sujeitas a esforços muito elevados, agravados pela natureza cíclica dos mesmos o que origina severos problemas de fadiga do material. São por isso frequentes os casos de problemas relacionados com deterioração das travessas de betões de cimento portland devido às exigentes condições de serviço daqueles elementos estruturais, bem assim como ao facto daqueles elementos estarem expostos aos agentes atmosféricos.

Para além desses factores existem os factores de degradação característicos dos ligantes à base de cimento portland, como seja a degradação devido a reacções alcali-silica (ASR) [19,20] ou devido a formação retardada de etringite (DEF) [21]. Esta última acção embora pouco frequente e pouco conhecida, tem que ver com o ataque interno por sulfatos ao aluminato tricálcico do cimento hidratado, gerando etringite um produto expansivo que provoca fissuração do betão. Um outro ataque de natureza mais gravosa é o ataque de sulfatos aos CSH com formação de taumasite, esta acção é usual em estruturas de betão em contacto com o solo húmido, na presença de iões carbonato (os próprios agregados) e iões sulfato, condições que podem ocorrer para as travessas de betão em linhas ferroviárias.

Já os betões de geopoliméricos, para além de um excelente desempenho mecânico quer em ensaios de carga estáticos quer em ensaios de desgaste dinâmicos, não são susceptíveis quer às reacções alcali-silica ou ao ataque por sulfatos, o que tem que ver com a existência de produtos de reacção diferentes daqueles que ocorrem durante a hidratação do cimento portland.



Figura 2 :Travessa para linha ferroviária em betão geopolimérico pré-fabricado à base de cinzas volantes: a) Betonagem e vibração; b) Dispositivo de cura com vapor de água; c) Ensaio de flexão; d) Pormenor da rotura em flexão [22]

Na Figura 2 apresenta-se a execução de uma travessa monobloco em betão geopolimérico à base de cinzas volantes com uma resistência de 20 MPa ao fim de apenas 20 horas e de 70 MPa ao fim de 90 dias, no âmbito de um projecto de investigação levado a cabo na Espanha e comunicado no Congresso Mundial dos Geopolimeros em 2002 e que teve lugar em Melbourne [22].

Este conjunto de características físicas, mecânicas e outras constituem-se como uma excelente envolvente para a utilização deste material ao nível da indústria da pré-fabricação [23]. Contudo a inexistência de um quadro regulamentar específico, bem assim como as tradicionais resistências a tudo o que é novo continuam a protelar a comercialização em larga escala dos betões geopoliméricos [24].

3. LIGANTES OBTIDOS A PARTIR DA GEOPOLIMERIZAÇÃO DE LAMAS DE MINAS

Apesar do que já se conhece sobre os ligantes geopoliméricos, este tipo de materiais constitui um domínio de investigação, onde as questões por explicar são a regra e não a excepção. Por um lado, sabe-se que os materiais aluminossilicatados, são mais reactivos após tratamento térmico, contudo este tipo de tratamento é específico para cada material, desconhecendo-se se materiais embora geologicamente semelhantes tenham o mesmo comportamento térmico se tiverem composições químicas diferentes ou se tiverem algum grau de contaminação. Por outro lado, diferentes materiais apresentam diferentes comportamentos de dissolução e endurecimento quando sujeitos a ataque por soluções alcalinas, pelo que este é um aspecto crucial em termos de investigação. Mesmo no que às soluções alcalinas diz respeito, diferentes tipos de soluções induzem diferentes reacções para um mesmo tipo de material.

É precisamente sobre esta temática que entre 2003 e 2006, o primeiro autor desenvolveu trabalhos de investigação na Universidade da Beira Interior sobre o desenvolvimento de um ligante obtido através da geopolimerização de lamas de minas, cujos resultados aqui se resumem.

A composição mineralógica das lamas deduzida a partir do estudo dos espectros de difracção de raio-x (XRD) consiste em muscovite e quartzo, identificados pelos seus espectros característicos. A composição química das lamas residuais obtida pelo recurso a um espectómetro de absorção atómica, mostra que as lamas residuais, consistem essencialmente em sílica e alumina, contaminadas por sulfuretos e arsénio, com elevados teores de ferro e de potássio.

As lamas residuais foram alvo de tratamento térmico, com vista a obter um aumento da sua reactividade por via da sua desidroxilação estrutural. Os espectros de XRD indicam que não teve lugar uma destruição total da estrutura da muscovite. Medidas sobre a área dos picos indicam que cerca de 12% da estrutura da muscovite conseguiu resistir á temperatura de 950 °C. (Figura 3) [25].

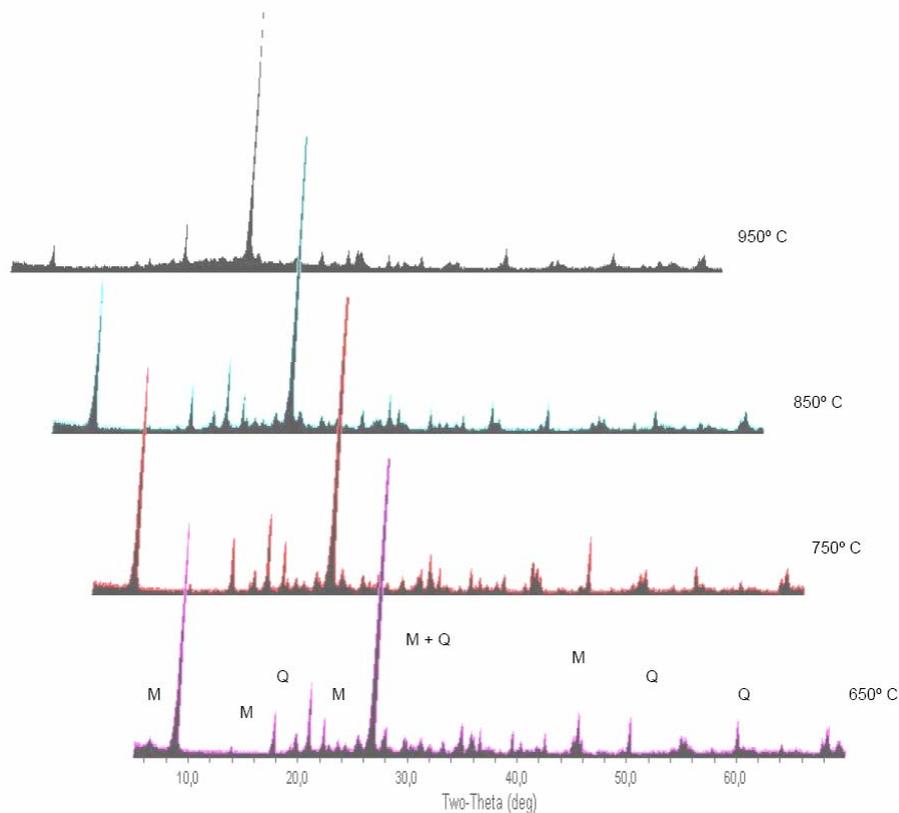


Figura 3: Influência da temperatura de calcinação interna das lamas (M – Muscovite, Q – Quartz) [25]

As transformações moleculares durante o processo de desidroxilação foram analisadas através de espectroscopia de infravermelhos, que confirmaram a ocorrência do processo de desidroxilação contudo notou-se que não existia um alongamento total do pico referente aos hidroxilos, o que é indicativo de uma transformação parcial da estrutura da muscovite em concordância com os resultados obtidos nos espectro de XRD e no ensaio DSC-TGA.

O aumento da reactividade das lamas após o tratamento térmico foi também avaliado com recurso a ensaios de compressão em argamassas activadas alcalinamente (AALRM), concluindo-se que o tratamento térmico das lamas, permite um aumento da reactividade das lamas em termos de resistência à compressão de mais de 400%, comparativamente a argamassas com lamas não calcinadas para temperatura /tempo de 950° C /2 horas (Figura 4).

Os estudos sobre a influência da composição na resistência do novo ligante, mostram que o activador alcalino mais indicado é constituído por uma mistura de hidróxido de sódio e silicato de sódio, numa razão mássica de 1:2,5 [26].

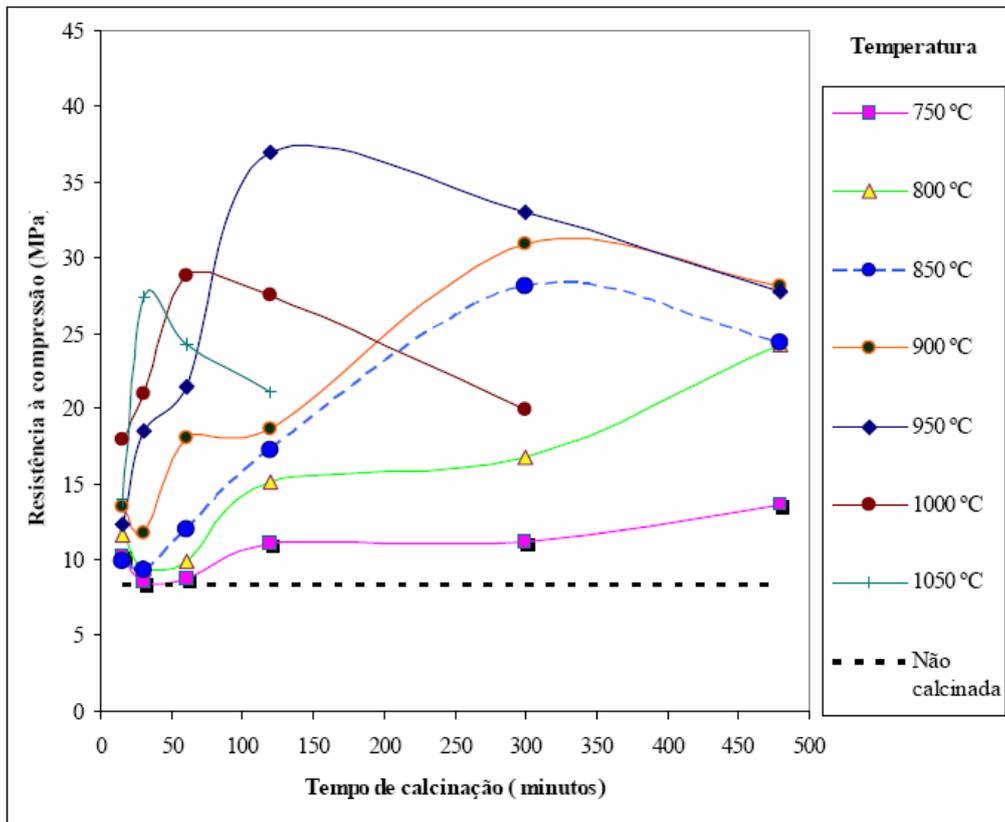


Figura 3: Influência do tempo e temperatura de calcinação na resistência à compressão de argamassas geopoliméricas [25]

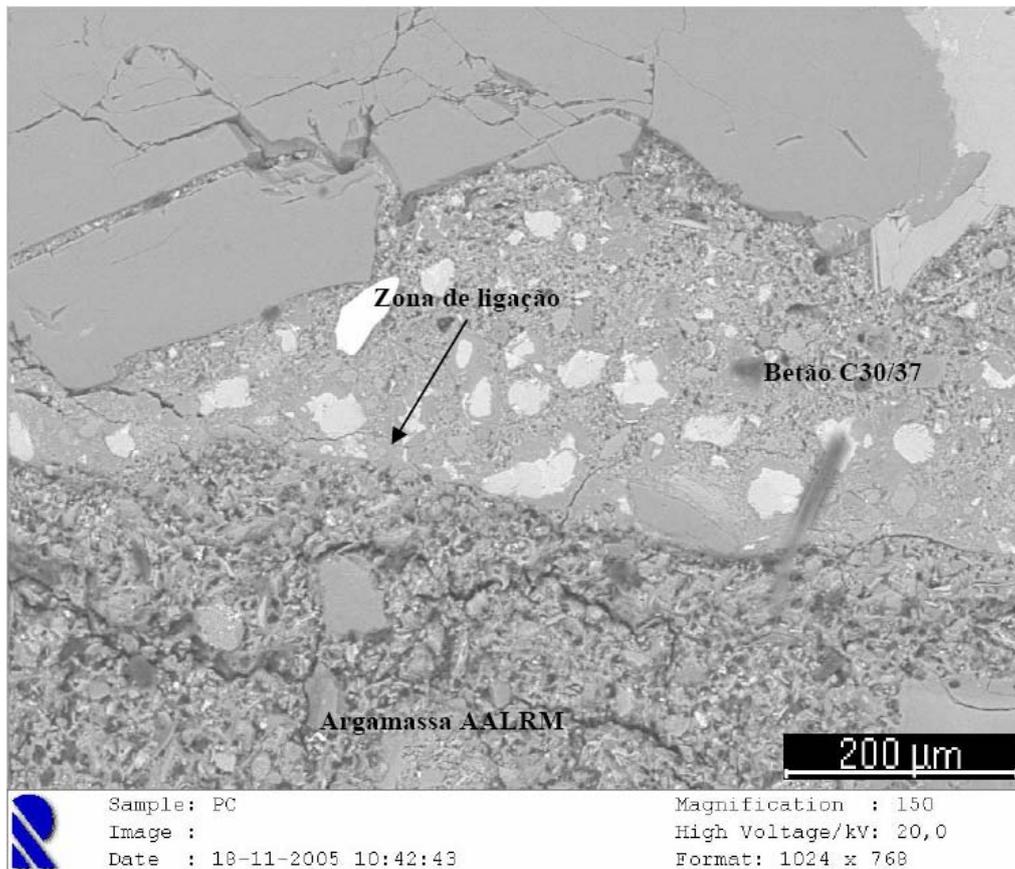
Sendo que a substituição de 10% de lamas por hidróxido de cálcio conduz a um rápido endurecimento do ligante, com maximização da resistência à compressão. Foram observadas resistências à compressão superiores a 30 MPa ao fim de apenas 1 dia, atingindo valores de quase 70 MPa ao fim de 28 dias de cura e de 90 MPa aos 90 dias, bem como valores de resistência à flexão superiores a 10 MPa. Constatou-se também que a natureza dos agregados condiciona a evolução da resistência [27].

Em termos de absorção de água (à pressão atmosférica) o ligante activado alcalinamente apresenta valores entre 2 a 3,4%, que são bastante inferiores aos valores de absorção dos betões tradicionais. Já quanto ao módulo de elasticidade, os valores observados variaram entre 29 e 34 GPa, não diferindo substancialmente dos valores usualmente obtidos em ligantes à base de cimento portland [28].

Os novos ligantes caracterizam-se por apresentarem uma boa resistência ao desgaste por abrasão (perda de massa máxima inferior a 25%) sendo que no mesmo ensaio os betões correntes à base de cimento portland apresentaram perdas de massa entre 40 a 60%.

Os novos ligantes apresentam também uma resistência química relativamente elevada, sendo que a composição com o melhor desempenho apresenta perdas de massa após exposição aos ácidos (clorídrico, nítrico e sulfúrico) de 2,6%, enquanto que para os betões correntes essa média é mais do que o dobro desse valor [29].

Os ligantes AALRM apresentam ainda uma excepcional aderência aos betões correntes, que é independente da rugosidade da superfície da ligação [30]. Na Figura 4 apresenta-se uma imagem da microestrutura da zona de ligação entre o novo material e um betão corrente da classe C30/37.



geopolimérica à base de lamas de minas [30]

É perceptível uma excelente ligação dos dois materiais que explica os elevados valores mecânicos da aderência entre os dois materiais. A natureza da ligação tem que ver com a matriz rica em cálcio do betão C30/37 e com as necessidades de cátions Ca, do ligante geopolimérico por forma compensarem o alumínio em coordenação tetraédrica. Este nível de aderência aos betões correntes, compara muito favoravelmente com os produtos correntes de reparação de betão, com a vantagem adicional de apresentar um custo muito menor (Figura 5).

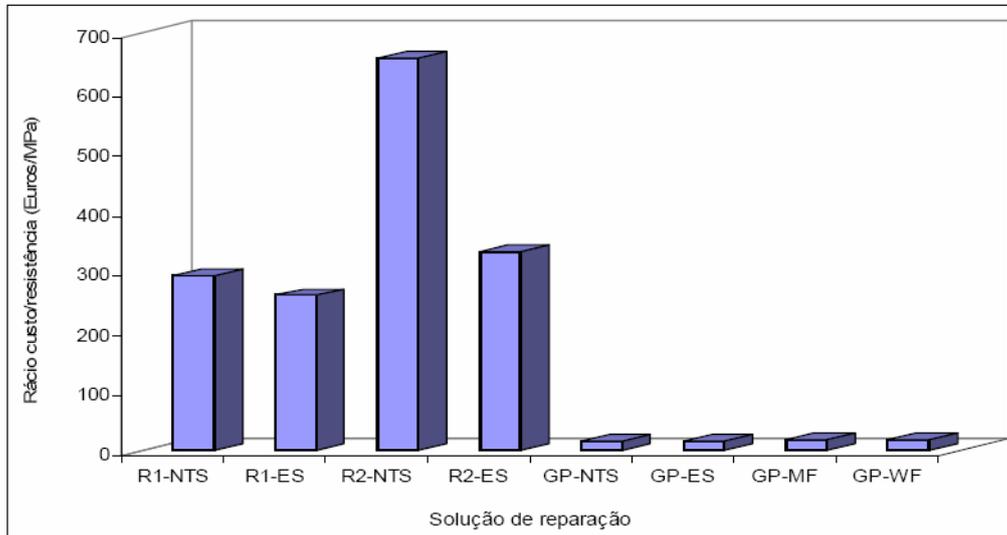


Figura 5: Rácio custo/resistência no ensaio “slant shear” para provetes de betão C30/37 reparados com produtos correntes (R1-NTS, R1-ES, R2-NTS e R2-ES) e reparados com argamassa geopolimérica (GP-NTS, GP-ES, GP-MF, GP-WF) [30]

Quanto ao comportamento ambiental do novo ligante, a classificação da sua toxicidade revela que o material poderá em princípio ser considerado como inerte. Como desvantagens este tipo de ligantes costumam apresentar algumas eflorescências, além do que são pouco trabalháveis, mesmo após a adição de superplastificantes, constituindo aspectos que devem ser objecto de investigações adicionais [31].

4. CONCLUSÕES

Os betões geopoliméricos apresentam características capazes de revolucionar a indústria dos pré-fabricados de betão, assim haja capacidade para romper com o “status quo” vigente. Assim também o reaproveitamento pela indústria da pré-fabricação de lamas residuais de minas, permitirá assim num futuro próximo reduzir o impacto ambiental da sua deposição, reduzir o consumo de recursos não renováveis e reduzir simultaneamente o nível de emissões de gases responsáveis pelo aumento do efeito de estufa, associados aos ligantes correntes à base de cimento portland.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Gartner, Ellis – Industrially interesting approaches to low-CO₂ cements. *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 1489-1498.
- [2] IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 4th Assesment report.2007

- [3] Stern, N. - *Stern review on economics of climate change Cambridge University Press. 2006*
- [4] Worrell, E.; Price, L.; Martin, N.; Hendriks, C.; Meida, L. - Carbon dioxide emissions from the global cement industry. *Annu. Ver. Energy Environment* 29 (2001) 303-229.
- [5] Roy, Della M. – Alkali – activated cements. Opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 249-254.
- [6] Krivenko, P. - Alkaline cements, concretes and structures: 50 years of theory an practice. International Conference Alkali-Activated Materials, Research, Production and Utilization, Czech Republic, 313-332
- [7] Flaga, K. - Advances in materials applied in civil engineering. *Journal of Materials Processing Technology* 106 (2000) 173-183
- [8] Davidovits, J. – Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37 (1991) 1633-1656.
- [9] Palomo, A.; Grutecz, M. W.; Blanco, M. T. Alkali – activated fly ashes. A cement for the future. *Cement and Concrete Research* Vol.29, 1999, pp.1323-1329.
- [10] Bortnovsky, O.; Dvorakova, K.; Roubicek, P.; Bousek, J.; Prudkova, Z.; Baxa, P. – Development, properties and production of geopolymer based on secondary raw materials. International Conference Alkali-Activated Materials, Research, Production and Utilization, Czech Republic, 83-96
- [11] Kumar, S.; Kumar, R.; Bandopadhyay, A.; Mehrotra – Novel geopolymeric building materials through synergistic utilisation of industrial waste. International Conference Alkali-Activated Materials, Research, Production and Utilization, Czech Republic 429-446.
- [12] Pawlasova, S.; Skvara, F. – High-temperature properties of geopolymer materials. International Conference Alkali-Activated Materials, Research, Production and Utilization, Czech Republic, 523
- [13] Kong, D.; Sanjayan, J.; Sagoe-Crentsil, K. – Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1583-1589.
- [14] Minarikova, M.; Skvara, F. – Fixation of heavy metals in geopolymeric materials based on brown coal fly ash. In Proceedings of Geopolymer World Congress 2005, S.Quentin, France, 45-50
- [15] Wallah, S.; Hardjito, D.; Sumajouw, D.; Rangan, B. – Performance of fly ash based geopolymer concrete under sulfate and acid exposure. In Proceedings of Geopolymer World Congress 2005, S.Quentin, France, 153-156
- [16] Song, X.; Marosszeky, M.; Brungs, M.; Chang, Z. – Response of geopolymer concrete to sulphuric attack. In Proceedings of Geopolymer World Congress 2005, S.Quentin, France, 157-162
- [17] Gourley, J.T.; Johnson, G.B. – Developments in geopolymer precast concrete. In Proceedings of Geopolymer 2005 World Congress, Geopolymer Green Chemistry and Sustainable Development Solutions, pp.139-143. S. Quentin, France
- [18] Bastos, P. - Analise experimental de dormentes de concreto protendido reforçados com fibras de aço. Tese de Doutorado em Engenharia de Estruturas. Universidade de S.Paulo. 1999.
- [19] Qinhuo, J.; Deng, M.; Sufen, H. – Investigation of deriorated concrete railway ties. *Cement and Concrete Research* 26 (1996) 999-1006

- [20] Qinhuo, J.; Weiqing, L.; Liang, Tong – Investigations on concrete railway ties suffering from alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research* 27 (1997) 107-113
- [21] Sahu, S.; Thaulow, N. – Delayed ettringite formation in Swedish concrete railroad ties. *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 1675-1681
- [22] Fernandez-Jimenez, A.;Palomo, J. - Alkali activated fly ash concrete: Alternative material for the precast industry. In proceedings of 2002 Geopolymer Conference. Melbourne, Australia, 1-16
- [23] Buchwald, A. - What are geopolymers? Currente state of research and technology, the opportunities they offer, and their significance for the precast industry. *Concrete Technology, BFT* (2006) 42-49.
- [24] Deventer, J.; Provis, J.; Rees, C.; Yong, C.; Duxson, P.; Lukey, G. – Progress on research and comercialisation of geopolymers. International Conference Alkali-Activated Materials, Research, Production and Utilization, Czech Republic, 725-734.
- [25] 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
- [26] 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*. (in press, online em ScienceDirect.com)
- [27] 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*. Elsevier Science Ltd Vol. 37, 2007, pp. 933-941
- [28] Torgal, F. M. Alves S. P.;Castro Gomes, J. P.;Jalali, Said - Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder. *Construction and Building Materials* (in press, online em ScienceDirect.com)
- [29] Torgal, F. M. Alves S. P.;Castro Gomes, J. P.; Jalali, Said - Alkali-activated Tungsten Mine Waste mud Binder versus OPC concrete. Acid and abrasion resistance. Alkali Activated Materials- Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.693-700. Praga, República Checa
- [30] Torgal, F. M. Alves S. P.;Castro Gomes, J. P.; Jalali, Said - Adhesion characterization of tungsten mine waste geopolymeric binder. Influence of OPC concrete substrate surface treatment. *Construction and Building Materials* (in press, online em ScienceDirect.com)
- [31] Torgal, F. Pacheco, *Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira*, Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Julho de 2007, Covilhã