

ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND COM INCORPORAÇÃO DE «ÓXIDO SECUNDÁRIO» ALUMINÍFERO

D. A. Pereira^a, J. B. Aguiar^b, F. P. Castro^c, M. F. Almeida^d, J. A. Labrincha^e

(a) Instituto Superior de Engenharia, Dep.^o Eng. Mecânica, 4200-072 Porto

(b) Universidade do Minho, Dep.^o Eng. Civil, 4800-058 Guimarães

(c) Universidade do Minho, Dep.^o Eng. Mecânica, 4800-058 Guimarães

(d) Universidade do Porto, LEPAE, Dep.^o Eng. Metalúrgica, 4200-465 Porto

(e) Universidade de Aveiro, Dep.^o Eng. Cerâmica e do Vidro, UIMC, 3810-193 Aveiro

Resumo

O objectivo principal deste trabalho prende-se com o estudo da possibilidade de reutilizar o «óxido secundário» resultante do tratamento de reciclagem de escória salina, como matéria-prima a adicionar às argamassas de cimento Portland.

O comportamento da escória à lixiviação aquosa, a análise química da solução, do soluto e das várias fracções resultantes da separação granulométrica dos óxidos lixiviados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), são alguns dos resultados apresentados. O comportamento toxicológico da escória, antes e após lixiviação, complementa a sua caracterização.

O estudo do efeito da adição do óxido lixiviado de grão fino (<180 µm) sobre as propriedades mecânicas da argamassa de cimento foi dividido em duas fases: na primeira, o óxido foi considerado material inerte substituindo parcialmente a areia; na segunda foi assumido como reactivo, substituindo parcialmente o ligante.

O recurso a técnicas de difracção de raios X (DRX) e microscopia electrónica (SEM) permitiu identificar os compostos mais prováveis das argamassas, com ou sem adição de óxido, e analisar o grau de dispersão/incorporação do resíduo na matriz cerâmica.

Os resultados revelaram que é possível, dentro de certos limites e em condições bem definidas, incorporar, com sucesso, estas escórias salinas tratadas, em argamassas de cimento. Sendo o cimento o componente mais nobre da argamassa, a sua substituição parcial por escória tratada tem vantagens económicas e ambientais. Contudo, apenas pequenas quantidades (até 10% em peso) podem ser substituídas sem afectar significativamente as características da argamassa. Provou-se que a substituição parcial da areia pelo óxido promove a melhoria das propriedades mecânicas da argamassa, tendo-se atingido níveis de substituição de 30%. Contudo, neste caso, o impacto económico directo é menos relevante [1].

1. INTRODUÇÃO

Escória salina, um subproduto de reconhecido valor económico, é uma mistura de óxidos, fundentes, gases ocultos e algum metal, resultante das diversas operações a que é submetido o alumínio, proveniente de sucata, dentro dos fornos de fusão e afinação. Devido à sua grande afinidade para o oxigénio, o alumínio regressa ao seu óxido, mesmo na presença de muito pequenas quantidades de oxigénio. A mistura de óxidos formada tem uma elevada temperatura de fusão e menor densidade que o alumínio fundido, daí que se forme uma camada que sobrenada o metal líquido.

A utilização de fundentes ou sais de fluxo que fundem às temperaturas a que se desenrola a operação de fusão é um modo de proteger o metal da oxidação e de aumentar a taxa de recuperação do alumínio metálico. O tipo de fundentes, resíduos e condições de operação determinam

as escórias formadas, as quais na obtenção de alumínio secundário são fundamentalmente de dois tipos: escórias brancas e escórias pretas.

As primeiras produzem-se geralmente nos processos de fusão que utilizam sucatas de alumínio de teor metálico e pureza muito elevados, não carecendo praticamente de quaisquer adições para fundir e afinar o metal.

As escórias pretas geram-se nos processos de fusão que usam fornos rotativos ou de revérbero para fundir sucata de origem e pureza muito diversa. Os fluxos são à base de cloratos de sódio e de potássio, os quais, às temperaturas de fusão, adquirem uma cor escura que se mantém posteriormente. Este tipo de escórias, ditas salinas pelo seu elevado teor em sais, geralmente entre 50% e 65%, possuem alumínio metálico na ordem de 7%.

A Agência Americana para a Protecção do Ambiente (USEPA) classifica estas escórias como resíduos tóxicos e perigosos [2]. Na verdade, estes resíduos de teor em

alumínio metálico reduzido, podem conter sais metálicos lixiviáveis e outros componentes nocivos, os quais podem ser libertados para a atmosfera e/ou mobilizados até aos aquíferos. Por estas razões, as exigências ambientais e o custo da sua deposição em aterro controlado continuam a crescer a um ritmo acelerado, provocando uma procura constante de soluções alternativas à deposição.

As emissões gasosas que resultam do contacto das escórias salinas com a água, nomeadamente de hidrogénio, amónia, metano, ácidos sulfídrico e fosfídrico, são um problema ambiental delicado inerente a este resíduo. Alguns destes gases são explosivos, venenosos ou de odor particularmente desagradável [3].

Na Europa, Estados Unidos e Canadá, as escórias de alumínio representam uma importante fonte de alumínio secundário para a indústria pelo que nestes países já se encontram implementadas algumas tecnologias de tratamento à escala industrial.

Um dos processos dirigidos às escórias salinas com baixo teor em alumínio metálico consiste na separação a seco deste metal, seguido da lixiviação do resíduo e filtração da solução para separar os sais solúveis que são cristalizáveis. Deste modo, a escória é cindida numa fracção metálica a refundir, num fluxo reutilizável e numa fracção de óxido inerte (maioritariamente composto por Al_2O_3 e espinela de magnésio) com múltiplas possibilidades de aplicação na indústria, nomeadamente no sector da construção.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Caracterização do resíduo

A escória salina utilizada foi cedida pela maior empresa portuguesa dedicada ao fabrico de ligas de alumínio de segunda fusão. A recolha e amostragem do resíduo realizou-se de acordo com método normalizado [4].

Inicialmente visou-se caracterizar a resposta do resíduo à lavagem com água, pelo que após os ensaios de lixiviação, se analisou o resíduo insolúvel e o soluto resultante da lavagem (tabela 1). Complementarmente,

realizaram-se ensaios de determinação das condições de lavagem a frio com agitação, conforme exposto nas tabelas 2 e 3 [5].

A distribuição granulométrica do óxido insolúvel lixiviado foi determinada de acordo com as normas DIN [6], tendo-se obtido os seguintes resultados: 11% > 1,40 mm; 7% de 0,5 a 1,40 mm; 19% de 0,18 a 0,50 mm; 60% < 0,18 mm.

De cada uma das fracções granulométricas retirou-se uma amostra que foi analisada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), indicando-se os resultados na tabela 4.

Os compostos presentes numa fracção maioritária do resíduo lixiviado foram identificados por difracção de raios X (DRX).

Os resultados da análise toxicológica da escória em bruto e após lixiviação são apresentados na tabela 5.

2.2. Incorporação em argamassas de cimento

Estes testes integraram um estudo mais abrangente sobre a inertização do «óxido secundário» como aditivo não só em compostos de matriz cerâmica tais como as argamassas, mas também em diversos materiais cerâmicos estruturais [2].

Os ensaios executaram-se de acordo com a norma NP EN - 196-1 [7], com o objectivo principal de avaliar o comportamento mecânico, nomeadamente a resistência à compressão e à flexão de provetes prismáticos normalizados.

Uma argamassa plástica é composta por 1 parte de cimento, 3 partes de areia e uma relação água/cimento de 0,5. A argamassa normal de cimento Portland tem um traço (relação entre o volume de cimento e o volume de areia) normalizado e a sua composição para a execução de três provetes é a seguinte:

1350 g \pm 5 g de areia; 450 g \pm 2 g de cimento; 225 g \pm 1 g de água.

Utilizou-se uma areia siliciosa de granulometria controlada, cimento Portland da classe 42,5 tipo CEM I de elevada resistência aos 2 dias [8] e água da rede pública.

Tabela 1 – Caracterização química por fluorescência de raios X (FRX) da escória salina, antes e após lavagem com água, em % ou ppm.

| Elementos ou compostos | Escória não lavada | Escória lavada durante 7 dias | | Escória lavada durante 14 dias | | Escória lavada durante 21 dias | |
|------------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|
| | | Resíduo | Filtrado | Resíduo | Filtrado | Resíduo | Filtrado |
| NaCl | 61,6 | 1,4 | 84,0 | 2,1 | 88,8 | 1,4 | 81,9 |
| KCl | 7,1 | 1,1 | 15,5 | 1,3 | 11,0 | 0,7 | 17,7 |
| MgO | 2,9 | 7,9 | | 8,7 | | 7,2 | |
| Al_2O_3 | 19,3 | 63,5 | | 68,0 | | 56,9 | |
| SiO_2 | 4,3 | 9,9 | | 6,4 | | 17,2 | |
| CaO | 2,6 | 5,9 | 0,3 | 4,6 | 0,2 | 7,2 | 0,4 |
| TiO_2 | 1,0 | 4,2 | | 4,0 | | 3,6 | |
| Fe_2O_3 | 0,9 | 4,1 | | 3,5 | | 3,7 | |
| Outros * | resto | resto | resto | resto | resto | resto | resto |

Percentagens calculadas estequiometricamente a partir dos teores de Na, K e Cl obtidos por calibração com padrões certificados de compostos contendo aqueles elementos.

A diferença para 100% corresponde a elementos com teor < 0,05% e a elementos de número atómico < 11, mais provavelmente H, N e C [2].

* em p.p.m.

Tabela 2 - Resultados relativos à dissolução aquosa dos sais da escória salina [2]

| Relação escória/água | Sais dissolvidos em 10 ml de solução g | Densidade da solução | Massa de escória dissolvida % |
|-------------------------|--|-------------------------|-------------------------------------|
| 1 : 2 | 2,76 | 1,174 | 55,2 |
| 1 : 3 | 1,94 | 1,123 | 58,2 |
| 1 : 4 | 1,49 | 1,094 | 59,6 |
| 1 : 5 | 1,20 | 1,090 | 60,0 |
| 1 : 6 | 1,00 | 1,058 | 60,0 |
| 1 : 7 | 0,86 | 1,050 | 60,0 |
| 1 : 8 | 0,75 | 1,046 | 60,0 |

Tabela 3 - Características da solução aquosa de lavagem da escória salina [2]

| Relação escória/água | Densidade da solução | Concentração em sais g.l ⁻¹ |
|-------------------------|----------------------------|---|
| 1 : 4 | 1,094 | 153 |
| 1,2 : 4 | 1,105 | 174 |
| 1,4 : 4 | 1,125 | 205 |
| 1,6 : 4 | 1,136 | 226 |
| 1,8 : 4 | 1,154 | 254 |
| 2 : 4 | 1,174 | 276 |
| 2,2 : 4 | 1,181 | 296 |
| 2,4 : 4 | 1,191 | 307 |
| 2,8 : 4 | 1,200 | 329 |
| 3 : 4 | 1,199 | 326 |

Tabela 4 - Caracterização química por FRX das fracções granulométricas do resíduo de lavagem da escória salina, em % ou p.p.m.

| Componente | Sobrecrivos, malha (mm) | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| | 1,00 | 0,71 | 0,50 | 0,355 | 0,25 | 0,18 | 0,125 | 0,09 | 0,063 | < 0,063 |
| % | | | | | | | | | | |
| NaCl | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,8 | 0,6 | 0,5 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,3 |
| KCl | 2,0 | 2,3 | 1,8 | 1,9 | 1,4 | 0,9 | 0,7 | 0,5 | 0,5 | 0,6 |
| MgO | 9,7 | 9,6 | 10,0 | 9,9 | 10,1 | 10,2 | 10,2 | 10,4 | 10,4 | 10,0 |
| Al ₂ O ₃ | 60,6 | 62,4 | 62,2 | 61,4 | 60,4 | 61,8 | 65,3 | 70,9 | 69,7 | 69,6 |
| SiO ₂ | 8,4 | 6,6 | 6,5 | 5,7 | 5,8 | 4,3 | 4,1 | 4,3 | 4,3 | 4,4 |
| CaO | 7,1 | 7,3 | 7,1 | 7,0 | 6,6 | 5,8 | 6,3 | 5,1 | 5,7 | 6,0 |
| TiO ₂ | 4,9 | 6,4 | 6,6 | 8,4 | 10,4 | 12,1 | 9,2 | 4,7 | 5,2 | 5,1 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,6 | 2,8 | 3,0 | 2,7 | 2,6 | 2,2 | 2,0 | 1,9 | 1,9 | 2,0 |
| Cu | 2,38 | 0,81 | 0,95 | 0,83 | 0,83 | 0,63 | 0,57 | 0,47 | 0,51 | 0,60 |
| Outros (*) | resto | resto | resto | resto | resto | resto | resto | resto | resto | resto |

(*) em quantidades vestigiais

A diferença para 100% corresponde a elementos com teor < 0,05% e a elementos de número atómico < 11, mais provavelmente H, N e C [1,2]

Fizeram-se adições de «óxido secundário» com tamanho de grão < 180 µm. Tal como já referido, os ensaios foram divididos em duas fases: na primeira, o óxido foi considerado material inerte substituindo parcialmente a areia em percentagens ponderais de 10%, 20% e 30%; na segunda, o óxido foi considerado agente reactivo substituindo parcialmente o cimento em percentagens ponderais de 10%, 20%, 50% e 70%. O aditivo foi previamente seco em estufa a 120 °C até peso constante e a quantidade adicionada foi sempre calculada em relação ao peso do cimento, ou seja, (450 g ± 2 g). Para fins comparativos foram também ensaiadas misturas padrão sem adição de resíduo, como se pode ver na tabela 6. Após doseamento dos componentes e preparação das formulações, procedeu-se às operações de amassadura,

moldagem, desmoldagem e conservação dos provetes em câmara húmida. O teor em água das formulações mais ricas em resíduo foi pontualmente ajustado de forma a otimizar o comportamento reológico das misturas, nomeadamente a consistência e a trabalhabilidade. Efectuaram-se ensaios de resistência à flexão e à compressão a diferentes idades, nomeadamente 3, 7, 28 e 90 dias de endurecimento, em provetes prismáticos com as dimensões: 40 mm x 40 mm x 160 mm. O método de cálculo dos resultados de cada ensaio foi estritamente executado em conformidade com a respectiva norma, sendo a média aritmética de seis determinações da resistência à compressão efectuada numa série de três prismas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Consultando a tabela 1, verifica-se que a escória salina não lavada é muito rica em cloretos (69%), tem cerca de 20% de Al_2O_3 e quantidades significativas de MgO , SiO_2 e CaO . Após lixiviação à temperatura ambiente, os cloretos fortemente solúveis em água passam para o lixiviado, enquanto que os óxidos, hidróxidos e silicatos ficam retidos no resíduo insolúvel. No entanto, há uma pequena percentagem de cloretos residuais que parece não ser possível eliminar completamente por lavagem com água.

Na perspectiva da determinação das condições de lavagem a frio, submeteu-se uma amostra da escóriasalina, moída e seca, ao contacto com água destilada a 20°C, numa relação sólido/líquido de 1:2, durante 1 hora, com agitação constante. Seguidamente, deixou-se repousar a polpa até obtenção de um líquido transparente. Numa parte alíquota do licor determinou-se a densidade e o teor de sais dissolvidos. Repetiu-se este procedimento com relações sólido/líquido de 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 e 1:8. A tabela 2 apresenta os resultados obtidos. Estes ensaios permitiram constatar que para relações óxido/água inferiores a 1:4, é possível dissolver cerca de 60% do produto.

Tabela 5 – Resultados da toxicidade das amostras: (pr NP 4175) [2]

| | |
|----------------------------|---|
| Escória salina em bruto | Elevada Toxicidade Aguda (registou-se 100% de mortalidade em todas as percentagens do elutriado) |
| Oxido secundário lixiviado | Ausência de Toxicidade (não foi registada mortalidade em nenhuma das percentagens de elutriado) |

Tabela 6 - Misturas envolvendo fracções de óxido <180 µm [2]

| Tipo de substituição | Resíduo % (*) | Quantidade de componentes (g) | | | |
|----------------------|---------------|-------------------------------|---------|-------|------|
| | | Areia | Cimento | Óxido | Água |
| | 0 | 1350 | 450 | 0 | 225 |
| Areia por resíduo | 10 | 1305 | 450 | 45 | 225 |
| | 20 | 1260 | 450 | 90 | 235 |
| | 30 | 1215 | 450 | 135 | 250 |
| Cimento por resíduo | 10 | 1350 | 405 | 45 | 225 |
| | 30 | 1350 | 315 | 135 | 225 |
| | 50 | 1350 | 225 | 225 | 250 |
| | 70 | 1350 | 135 | 315 | 260 |

(*) % calculada em relação ao peso standard de cimento (450 g ± 2 g).

Com o objectivo de otimizar as condições de lavagem a frio com agitação, usou-se uma polpa correspondente à relação escória/água de 1:4, à qual se fizeram adições progressivas de escória, mantendo o volume de água inicial. A cada adição foi-se determinando a concentração e densidade das soluções até obtenção de um valor constante. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 3.

Se a solução de lavagem for utilizada repetidamente, quando a saturação é atingida a densidade é de cerca de 1,19 e a concentração de sais dissolvidos de 300 g.l⁻¹.

Após lixiviação aquosa da escória salina verifica-se que se dissolve a quase totalidade dos sais alcalinos de sódio e potássio. O resíduo resultante apresenta uma cor escura e é maioritariamente composto por óxido de alumínio, quantidades significativas de espinela de magnésio e alguns hidróxidos, silicatos e vestígios de cloretos.

Os testes de avaliação da ecotoxicidade aguda para «*Daphnia magna*» efectuaram-se de acordo com o descrito no pr NP 4175. Foram usados juvenis com menos de 24 horas de idade e o efeito observado foi a % de mortalidade dos juvenis, conforme referido na tabela 5

[2]. A análise toxicológica diz tratar-se de um resíduo tóxico que após lixiviação aquosa se transforma num material inerte. O carácter inerte deste óxido indicia a sua potencial utilização em diversas aplicações [2,3].

A escória salina é inicialmente composta por uma massa heterogénea na qual dois principais grupos minerais foram encontrados: (i) compostos solúveis em água, maioritariamente cloretos (NaCl e KCl), mas também traços de AlN, AlC₃, e Al₂S₃; (ii) compostos não solúveis em água, maioritariamente corundum, Al₂S, espinela do sistema MgO-Al₂O₃, silicatos de alumínio, CaF₂ e outros. As principais fases cristalinas presentes na fracção < 180 µm foram identificadas recorrendo à difracção de raios X (figura 1).

Verificou-se a impossibilidade de fabricar argamassas incorporadas com escória salina não lixiviada, devido à elevada expansão volúmica durante a presa. De facto, um elevado teor em cloretos e a libertação de grandes quantidades de gases são responsáveis pelos consideráveis efeitos de expansão, intensa porosidade e evidente rugosidade observada na superfície dos provetes.

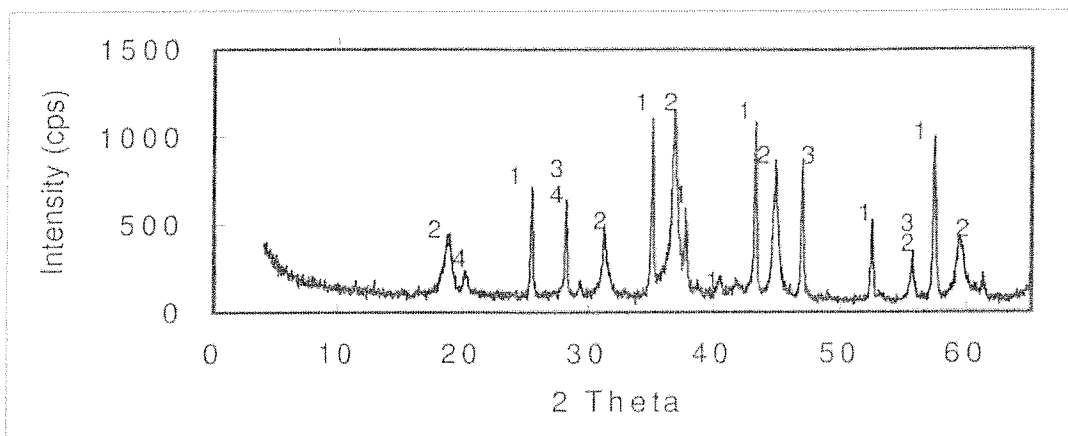
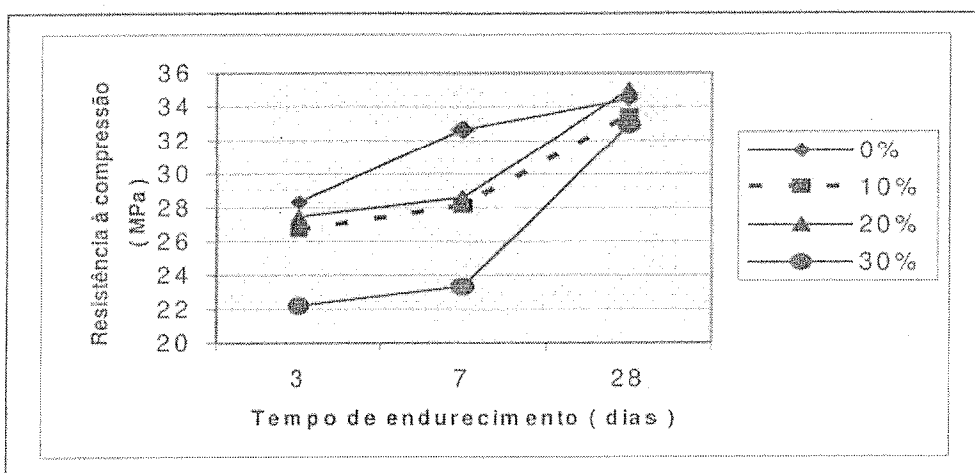


Fig. 1. – Diffractograma (radição CuKα) da fracção < 0.180 mm:
(1) α -Al₂O₃, (2) Mg Al₂O₄, (3) Ca F₂, (4) Al₂Si₄O₁₀ [1,2].

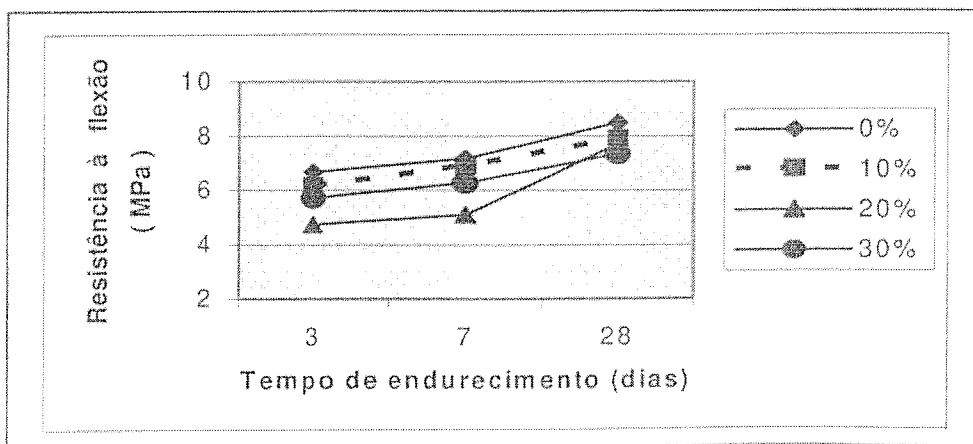
Em formulações contendo uma quantidade fixa de cimento, a areia foi parcialmente substituída pelo óxido. A dependência da resistência mecânica das amostras em função da quantidade de óxido incorporado, do tempo de endurecimento e do tamanho médio do grão, é mostrada nas figuras 2 a 4.

Os resultados revelam que o aumento de resistência das argamassas (com qualquer percentagem de substituição de areia por óxido secundário) é mais lento nas primeiras

idades, isto é, até aos 7 dias. Esta acção retardadora (especialmente nas amostras com maior percentagem de resíduo) é devida ao relativamente longo período de indução da reacção pozolânica motivada pela adição de óxido. Após 28 dias, a resistência tende a estabilizar em valores independentes da composição, mas iniciando uma certa tendência para aumentar posteriormente, como se vê na figura 2.



(a)

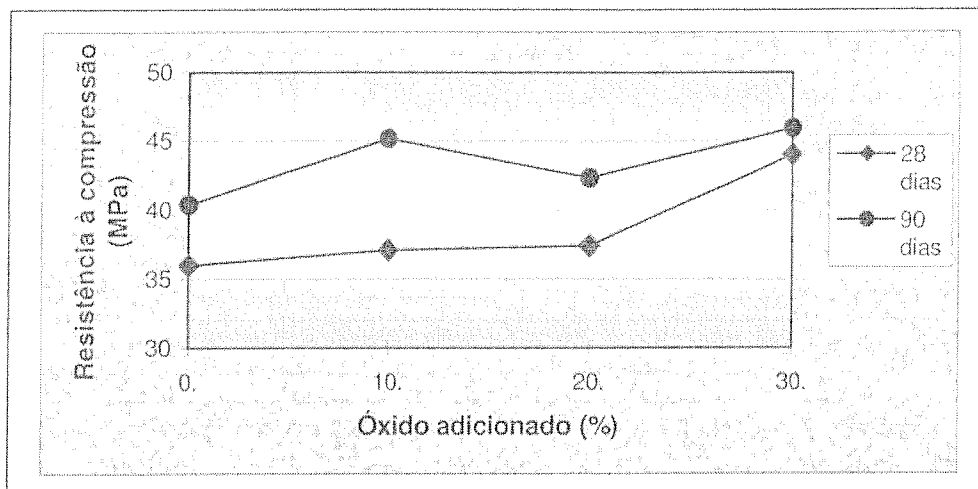


(b)

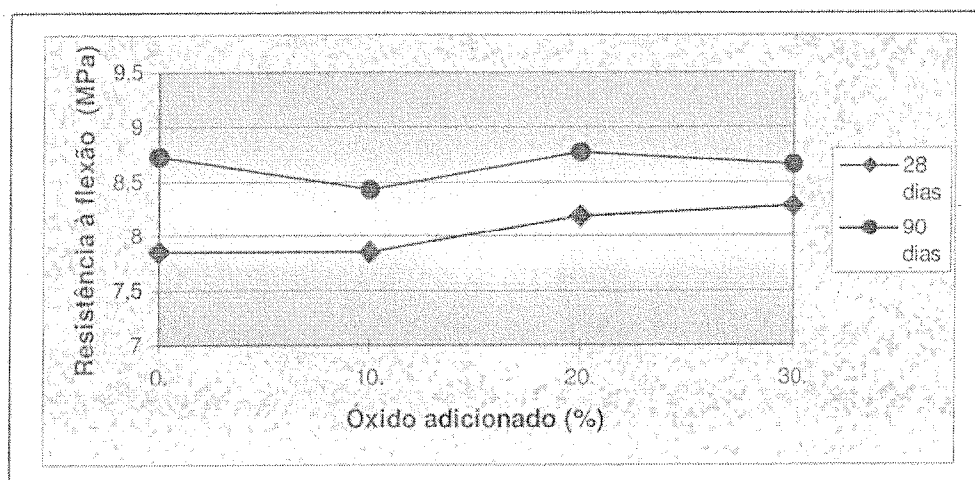
Fig. 2 - Variação da resistência mecânica, em função do tempo de endurecimento e da % de óxido < 2 mm, incorporado em substituição parcial da areia: (a) resistência à compressão; (b) resistência à flexão [1,2].

Como o óxido é reactivo, haverá ganhos de resistência, o que se pôde comprovar com ensaios a 90 dias de idade, consoante a figura 3. De facto, o endurecimento hidráulico foi efectivamente promovido com a diminuição

da granulometria do óxido e com o aumento do tempo de endurecimento, tendo-se verificado valores máximos ao fim de 90 dias.



(a)

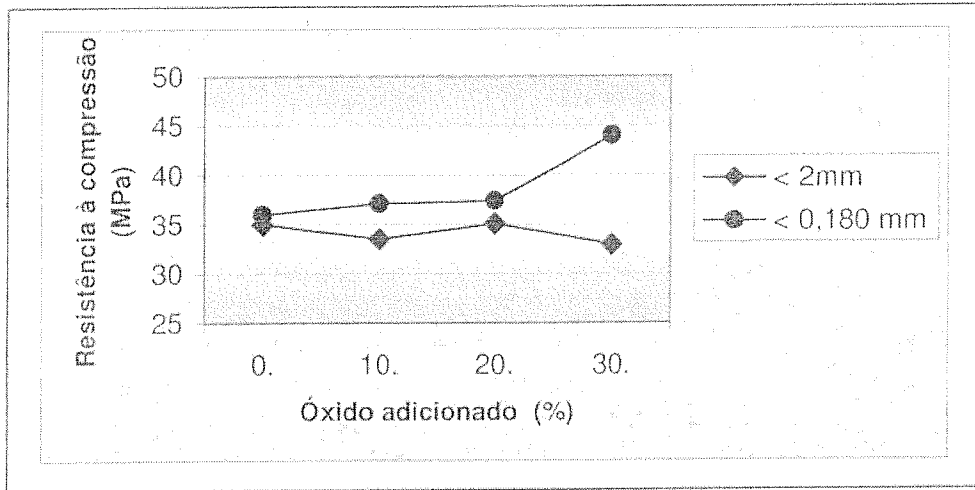


(b)

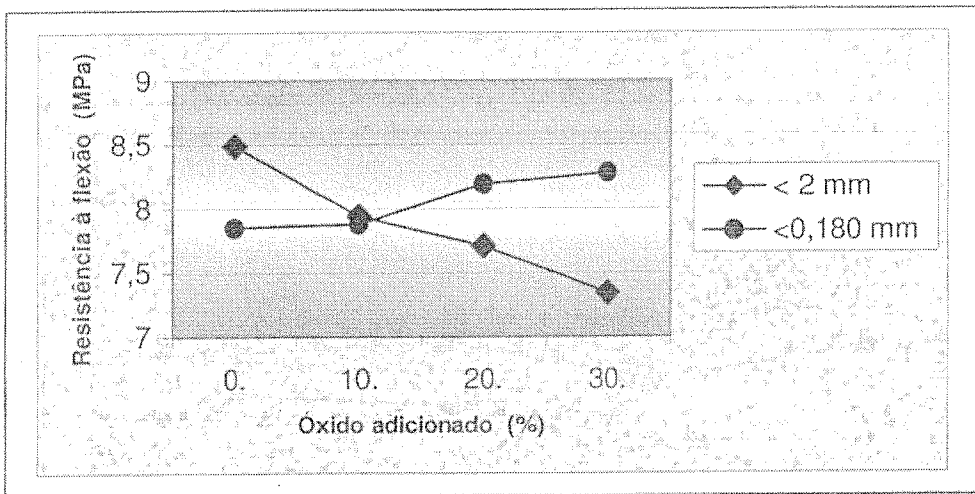
Fig. 3 - Variação da resistência mecânica em função do tempo de endurecimento e da % de óxido <math>< 180 \mu\text{m}</math> incorporado em substituição parcial da areia: (a) resistência à compressão; (b) resistência à flexão [1,2].

A comparação directa das características mecânicas de amostras incorporadas com fracções de resíduo de grão grosseiro (<math>< 2 \text{ mm}</math>) e de grão mais fino (<math>< 0,180 \text{ mm}</math>) é ilustrada na figura 4. Na realidade, as propriedades mecânicas da argamassa são promovidas com a inserção de material de mais fina granulometria. Muito provavelmente, uma boa dispersão das pequenas partículas na matriz assegura a criação de ligações químicas adicionais e a formação de microestruturas mais favoráveis confirmando a natureza reactiva do óxido e a sua actividade pozolânica. Além disso, o tratamento prévio de lavagem é logicamente mais eficiente em

presença de partículas mais finas e os efeitos do envelhecimento sobre as propriedades do material são menos prováveis. Contudo, os tratamentos iniciais de crivagem e peneiração, encarecem, obviamente, as operações de gestão do resíduo. Além disso, é ainda necessário prever instalações de secagem do resíduo, de recuperação da fracção grosseira, de tratamento dos gases libertados e de cristalização dos sais resultantes da operação de lavagem [2].



(a)



(b)

Fig. 4 - Variação da resistência mecânica aos 28 dias de endurecimento em função da quantidade e do tamanho de grão do óxido lixiviado adicionado em substituição parcial da areia: (a) resistência à compressão; (b) resistência à flexão [1,2].

Identificaram-se também os compostos mineralógicos de uma argamassa padrão e outra incorporada com 30% de óxido secundário em substituição do inerte, conforme ilustram os difractogramas apresentados na figura 5. Na amostra com adição, para além do quartzo (fase maioritária), parece não ser visível a presença de outros constituintes. A argamassa dopada tem 30% de óxido calculado em relação à massa de cimento, mas apenas 6,6% relativamente ao peso total da mistura. De facto, poder-se-á admitir que utilizando este método instrumental de análise, o espectro do quartzo oculte as riscas características de outros compostos cristalinos minoritários eventualmente presentes. Há também forte probabilidade de se verificar um efeito de diluição e/ou a muito provável reacção do óxido com o cimento e a água reforçando na matriz os compostos já existentes

ao quais pela sua natureza contribuem preferencialmente para o endurecimento hidráulico da mistura.

Na figura 6 podem observar-se microestruturas SEM da superfície de fractura das duas argamassas anteriormente referidas. Na realidade, as diferenças observadas não são muito significativas, mas a microestrutura da amostra dopada apresenta-se mais compacta, em consonância com o reforço das características mecânicas anteriormente verificado.

Tendo-se constatado que as fracções mais finas são mais ricas em alumina reactiva, iniciou-se uma outra fase de ensaios para determinar até que ponto a reactividade do óxido é, ou não, suficiente para substituir parte do componente ligante.

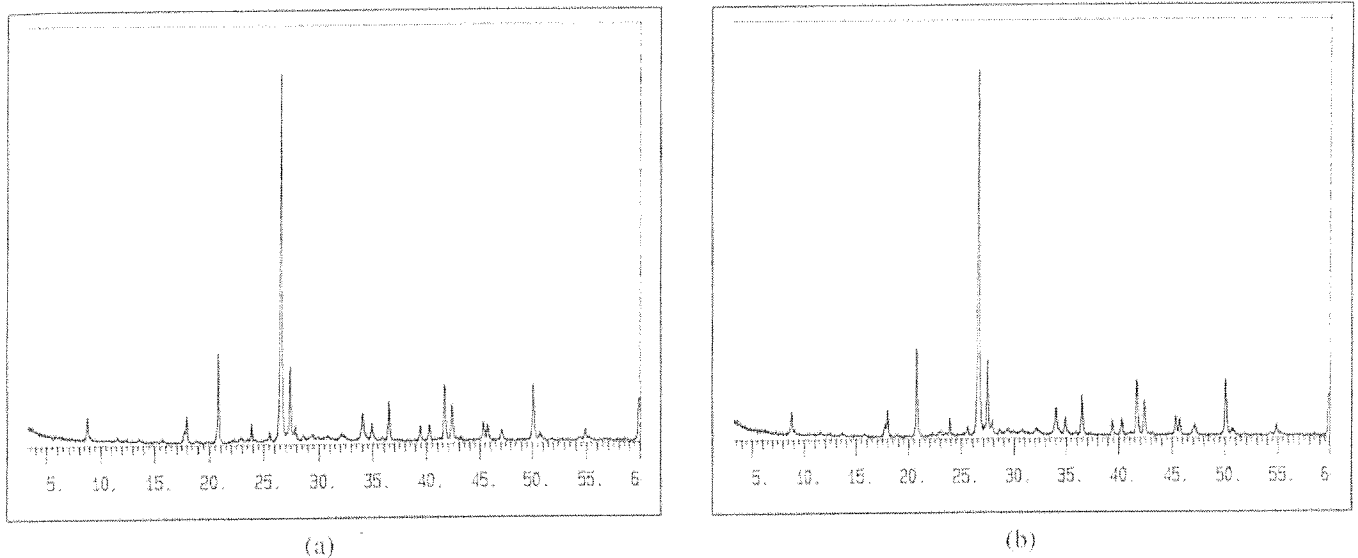


Fig 5 – Difractogramas da argamassa: (a) padrão; (b) com 30% de óxido ($< 180 \mu\text{m}$), em substituição parcial da areia

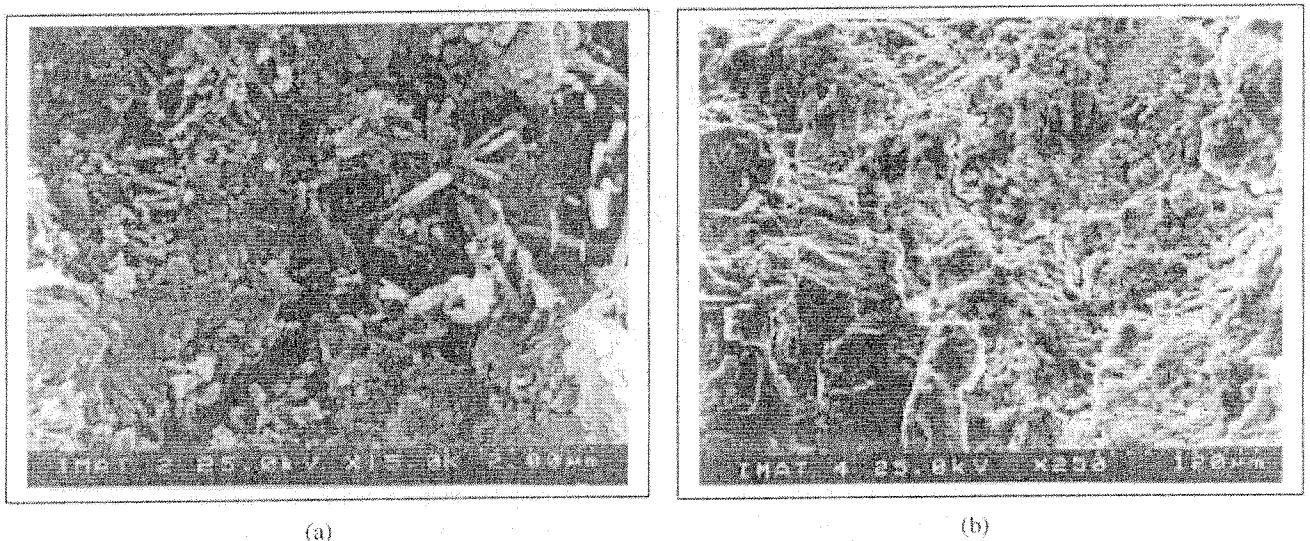
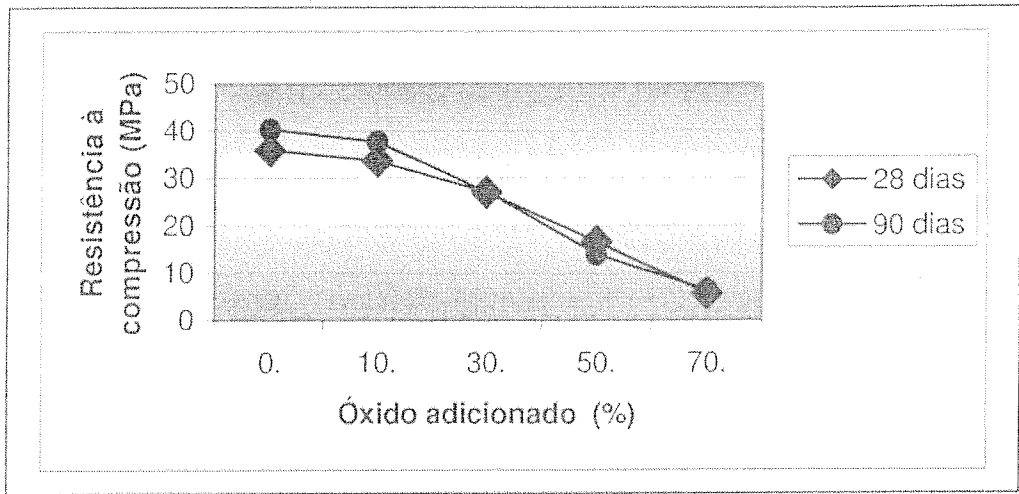


Fig 6 – Fotomicrografia (SEM) da superfície de fractura de duas argamassas: (a) s/ adição; (b) com 30% de óxido ($< 0,180 \text{ mm}$) em substituição do inerte [1,2].

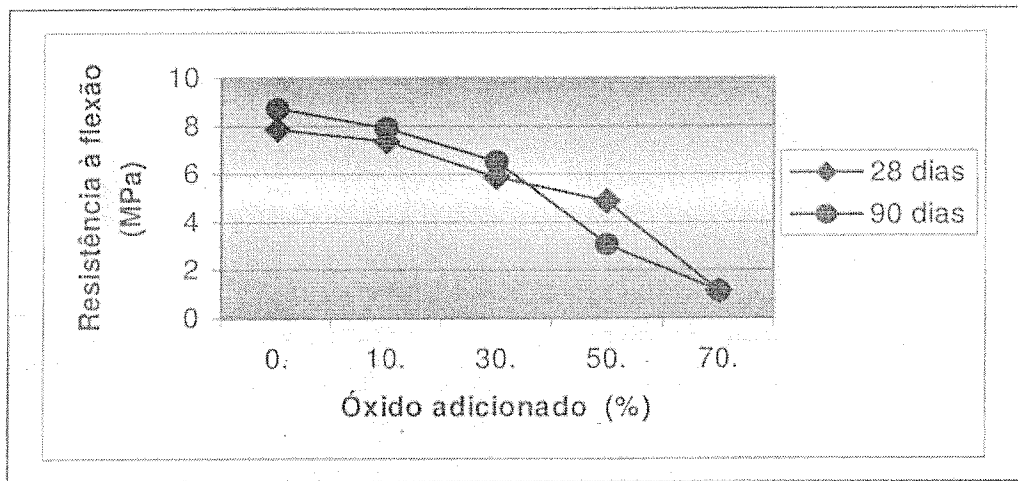
A figura 7 mostra o comportamento mecânico de argamassas nas quais se procedeu à substituição parcial do cimento pelo óxido secundário. Para teores superiores a 10%, a resistência à compressão e à flexão diminuem após 28 ou 90 dias de endurecimento. Esta tendência era de certa forma previsível e provavelmente será sempre observada com a substituição do cimento por qualquer outro material menos reactivo. De facto, o suporte estrutural das argamassas é claramente garantido pelo cimento, pelo que o decréscimo da sua quantidade tem um impacto negativo sobre a resistência mecânica.

A norma europeia ENV 206, adoptada por Portugal como NP-ENV 206 [9], estabelece os requisitos básicos para a composição do betão. Impõe que o teor de ião cloreto no composto não deve exceder os valores especificados nas normas nacionais ou nas regulamentações em vigor no local da aplicação do betão. Na ausência destes valores devem ser considerados os indicados na tabela 7.

A tabela 8 apresenta o resultado da análise química (FRX) de uma argamassa incorporada com 30% de óxido em substituição do inerte. Esta apresenta um teor em cloretos de 0,4%, valor muito inferior ao limite máximo imposto pela norma para o betão ou argamassa simples.



(a)



(b)

Fig 7 - Dependência da resistência mecânica das argamassas do tempo de endurecimento e da quantidade de óxido < 180 µm adicionado em substituição parcial do cimento; (a) resistência à compressão; (b) resistência à flexão [1,2].

Tabela 7 – Teor máximo de cloretos no betão [1,2]

| Tipo de betão | Cl, % no betão |
|---------------------|----------------|
| Betão simples | 1 |
| Betão armado | 0.4 |
| Betão pré-esforçado | 0.2 |

Tabela 8 – Composição química (FRX) da argamassa com 30% de óxido (<180 µm) em substituição do inerte [2]

| Na | Mg | Al | Si | Cl | K | Ca | Ti | Fe | Ouros |
|------|------|------|------|-----|------|------|-----|------|-------|
| 0.24 | 0.60 | 3.71 | 4.34 | 0.1 | 0.94 | 27.6 | 0.5 | 2.38 | resto |

4. CONCLUSÕES

A análise toxicológica da escória salina diz tratar-se de um resíduo perigoso que após lixiviação aquosa se transforma num material inerte.

De facto, as operações de lixiviação representam uma fase muito importante dos processos de tratamento a húmido das escórias salinas. Prova disso é a obtenção de um «óxido secundário» inerte, isento de sais, bem como a possibilidade de gerir de forma económica o líquido de lavagem.

A incorporação de «óxido secundário» em argamassas normais de cimento Portland é efectivamente possível, dentro de limites cuidadosamente controlados.

Em amostras contendo uma quantidade fixa de cimento, a substituição parcial da areia por resíduo até perto de 30%, não provoca efeitos nocivos sobre as propriedades mecânicas das argamassas. Verificaram-se até melhorias nas formulações com óxido de mais fina granulometria (< 180 µm), especialmente para tempos de endurecimento mais prolongados, tais como 28 ou 90 dias. Uma boa dispersão das pequenas partículas na matriz assegura a criação de ligações mais fortes com a formação de microestruturas mais consolidadas. A natureza reactiva do óxido interfere favoravelmente nas reacções de presa e endurecimento das argamassas, sendo a força motora a formação de aluminatos de cálcio hidratados. A operação de crivagem é necessária e fundamental. Só assim é possível reduzir níveis de toxicidade e aumentar a reactividade do óxido.

A substituição do óxido secundário pelo cimento, mantendo-se constante a massa de areia, afecta negativamente as propriedades mecânicas, mas a incorporação de níveis reduzidos é aceitável (<10%). De facto, o suporte estrutural das argamassas é inequivocamente garantido pelo cimento e o decréscimo da sua quantidade tem um impacto negativo sobre a resistência mecânica. Mesmo assim, este resultado pode ser atractivo do ponto de vista económico devido ao elevado custo do cimento, constituinte nobre da argamassa. Por outro lado, consubstancia uma solução de reciclagem de um resíduo até agora destinado à deposição ao ar livre.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. A. Pereira, J. B. Aguiar, F. P. Castro, M. F. Almeida, J. A. Labrinha: "Mechanical behaviour of Portland cement mortars with incorporation of Al-containing salt slags", PERGAMON, Cement and Concrete Research, 30, p. 1131-1138 (2000).
- [2] Maria Dorotea Velhote Soares de Albergaria Aires Pereira: Tese de Doutoramento em Ciência e Tecnologia de Materiais: "Optimização das Condições de Processamento para Incorporação de Resíduos Industriais de Alumínio em Matrizes Cerâmicas Estruturais"; Universidade do Minho, Guimarães, (2003).
- [3] I. Alfaro, R. Ballhord: "The applications of aluminum-oxide obtained from the recycling of aluminium", Third International Conference on Recycling of Metals, Barcelona, p. 405 - 419 (1997).
- [4] Association Française de Normalisation X 32 - 210 - "Déchets - Essai de lixiviation", December (1992).
- [5] D. A. Pereira, F. P. Castro, M. F. Almeida, "Caracterização de Escórias Salinas de Alumínio", 8º Encontro Nacional da SPM, Marinha Grande, Vol. 1, p.182 -189 (1997).
- [6] Deutsche Norm, DIN 38414, Part 4, "Sludge and sediments" (group S), October (1984).
- [7] European Committee for Standardisation, EN 196-1, "Methods of testing cement"; Determination of strength, May (1987).
- [8] European Committee for Standardisation, ENV 197-1, "Cements: Definition, composition, specifications and conformity criteria" - Part 1: Usual cements (1992).
- [9] European Committee for Standardisation, ENV 206, "Concrete - Performance, production, placing and compliance criteria" - October (1993).