

Produtos de hidratação de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira

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 resultados sobre a caracterização dos produtos de hidratação de um material ligante obtido por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira. Sendo que para esse efeito se recorre à caracterização da difracção de raios-X e da análise da morfologia e composição da microestrutura. Os resultados mostram a formação de uma nova fase de flogopite, que está relacionada com a resistência à compressão das amostras analisadas. A análise da microestrutura permitiu confirmar a existência de uma fase aluminosilicatada característica dos ligantes geopoliméricos conjuntamente com silicatos de cálcio hidratados. A microestrutura mostra ainda que os produtos formados são bastante influenciados pela percentagem de hidróxido de cálcio utilizada nas composições.

1. INTRODUÇÃO

Glukhovsky foi o primeiro investigador que enfatizou as diferenças entre a composição do cimento portland, CSH and Ca(OH)_2 , e a composição básica dos minerais da crosta terrestre, materiais zeolíticos contendo metais alcalinos (Glukhovsky, 1959).

As primeiras investigações sobre cimentos activados alcalinamente incidiram na activação de escórias de alto forno com soluções de alcalinidade média. O principal produto

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

² Professor Associado

³ Professor Associado com Agregação

de reacção é nesse caso formado por silicatos de cálcio, comogel CSH com baixa razão cálcio/silica (C/S) e em alguns casos observou-se a formação de fases cristalinas como a hidrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}4H_2O$) (Wang & Scrivener, 1995; Song et Al., 2004).

Alguns autores observaram mesmo a formação de compostos zeolíticos em ligantes endurecidos obtidos a partir da activação das escórias (Pu et Al., 1989).

Davidovits desenvolveu e patenteou cimentos activados alcalinamente designados por geopolímeros. O processo de polimerização developed and patented alkaline cements called "geopolymers". O processo de polimerização envolve uma reacção química em meio de elevada alcalinidade, que gera ligações amorfas poliméricas Si-O-Al-O, as quais seguem uma fórmula empírica $Mn [-(Si - O_2)_z - Al - O]n \cdot wH_2O$, onde n é o grau de polimerização, z é 1, 2 or 3, e M é um ião alcalino, como sódio ou potássio (Davidovits, 1982, 1991).

Alguns geopolímeros são semelhantes a zeólitos amorfos nos quais a fase de cristalização não foi atingida, devido a uma reacção muito rápida durante a dissolução e condensação e uma reacção muito lenta quando o endurecimento ocorre (Fernandez-Jimenez & Palomo, 2005).

Para alguns sistemas foi detectada a presença de zeólitos naturais como a sodalite ou a hidroxisodalite (Palomo et Al., 1999; Slavik et Al., 2005).

Os zeólitos pertencem a uma família de minerais designados por tectosilicatos, aluminosilicatos com uma estrutura tridimensional baseada na repetição de unidades tetraédricas de SiO_4 e de AlO_4 , contendo metais alcalinos e alcalino-terrosos como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} para manter a neutralidade da carga eléctrica.

Investigações recentes sugerem ser possível a co-existência simultânea de gel geopolimérico e de silicatos de cacão hidratado (CSH) e que esse sistema seria um sistema mais resistente que os sistemas individuais (Alonso & Palomo, 2001; Yip & Deventer, 2003) sendo que esse facto realça a importância de se priorizar a investigação em sistemas ligantes contendo quer fases de aluminosilicatos quer também fases cálcicas.

A maioria das investigações sobre ligantes activados alcalinamente usam sub-produtos como escórias de alto forno ou cinzas volantes, já que estes materiais não necessitam de operações de moagem ou de tratamento térmico (Roy, 1999).

Poucos estudos têm sido realizados acerca da activação de resíduos industriais e tendo em conta que a composição da matéria-prima vai condicionar a estrutura do material endurecido, podem esperar-se produtos de hidratação diversos daqueles relatados pela literatura.

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 iniciais, baixa absorção e elevada durabilidade (Torgal et Al., 2005, 2006, 2007, 2007^a). O objectivo do presente artigo é nessa sequência de apresentar resultados relativos à caracterização dos produtos de hidratação daqueles ligantes.

2. TRABALHO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

O ligante geopolimérico AALRM utilizado no presente trabalho como material de reparação, foi obtido a partir da activação de lamas residuais das Minas da Panasqueira. Em termos mineralógicos as lamas são constituídas por muscovite e quartzo.

A composição química das lamas é apresentada na Tabela 1, podendo constatar-se que as lamas são constituídas essencialmente por sílica e alumina, contaminadas por sulfuretos e arsénio e com elevados teores de ferro e de potássio.

Tabela 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 | Ti O ₂ | As | Outros óxidos |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------|------------------|-------------------|------|---------------|
| 53,48 | 16,66 | 12,33 | 7,65 | 0,62 | 1,27 | 3,10 | 1,39 | 1,28 | 2,22 |

A razão molar Si/Al (SiO₂/Al₂O₃) é de 5,5, maior que aquela sugerida por Davidovits de 2 para a execução de cimento e betão geopolimérico. Contudo a razão final no ligante endurecido depende em grande parte da reactividade de Al-Si, porque nem toda a sílica e a alumina são reactivas, por isso e apesar destes elementos se dissolverem sincronicamente do mineral original quando submetido a uma solução alcalina, não se pode esperar que a razão molar Si/Al no ligante endurecido seja idêntica à da matéria prima. Na verdade a maioria dos minerais não é sequer capaz de fornecer sílica suficiente para iniciar uma reacção de geopolimerização, razão pela qual se torna necessário a adição de sílica solúvel para o fabrico deste tipo de ligantes.

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 noutro artigo (Torgal et. Al., 2005).

2.2 Composição e execução das argamassas

O ligante AALRM constituído 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 e activador alcalino é 1, 5:1:1. O hidróxido de cálcio é utilizado numa percentagem de 10%, devido ao facto de investigações relacionadas com o estudo da composição deste tipo de ligante, terem revelado que esta percentagem conduz à optimização da resistência à compressão (Torgal et. Al., 2006).

O activador alcalino é constituído por hidróxido de sódio com uma concentração de (24M) e silicato de sódio (Na₂O=8,6%, SiO₂=27,8%, Al₂O₃=0,4% e água=63,2%), 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 de longo prazo (Torgal et. Al., 2006b).

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

2.3 Condições experimentais

A resistência á compressão foi determinada utilizando provetes cúbicos com 50mm de aresta de acordo com a norma ASTM C109. Para cada mistura ensaiaram-se 18 provetes, tendo sido determinada a resistência média obtida em três provetes ao fim de 1,3,7,14,28 e 56 dias de cura.

Na caracterização dos espectros de raios-X, foi utilizado um difractómetro Rigaku Geigerflex. Para a análise da microestrutura, colocam-se amostras de ligante endurecido em resina epóxi de baixa viscosidade que preenche os vazios e consolida a estrutura do provete (Stutzman & Clifton, 1999) e submetidos a vácuo, seguidamente são polidos para eliminar a resina em excesso. Após a eliminação dos resíduos de polimento por ultrasons e a fim de assegurar uma boa impregnação após a fase polimento, as amostras voltam novamente a ser colocadas em resina seguindo todos os passos subsequentes, descritos anteriormente, este procedimento é recomendado por (Brough et al. 2000) para ligantes activados alcalinamente.

Seguidamente os provetes são levados a equipamento onde para determinadas condições de pressão, um fio de carbono é sujeito a descarga eléctrica vaporizando-se e recobrando os provetes com uma camada de carbono para que possuam uma superfície condutora.

3. ANALISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 Difracção de raios-X

As Figuras 1-6 apresentam espectros de difracção de raios-X de algumas composições de ligantes AALRM, sendo que as composições C10, C108 e C124 foram analisadas com 90 dias de cura enquanto que as composições C126, C129 e C142 apresentavam 56 dias de cura. No Tabela 2 apresenta-se, por uma questão de comodidade de consulta, uma síntese das características das composições referidas.

Tabela 2 – Composições analisadas com recurso a raios-X

| | Composição | | | | | |
|--|-------------|------|------|-------|------|---------|
| | C10 | C108 | C124 | C126 | C129 | C142 |
| Percentagem de hidróxido de cálcio | 10 | 22,5 | 10 | | | |
| Razão mássica silicato de sódio/hidróxido de sódio | 2,5:1 | | 5:1 | 2,5:1 | | |
| Concentração do hidróxido de sódio | 16M | 14M | 16M | 24M | | |
| Razão activador/ligante | 1:1 | | | | | |
| Razão agregado/ligante | 2 | | | 1 | 0 | 1,5 |
| Tipo de agregado | Areia xisto | | | | - | granito |
| Água extra/massa agregados+ligante | 4% | | | 1,8% | 0 | 2,9% |
| Razão atómica H ₂ O/ Na ₂ O | 13,4 | 14,6 | 15,3 | 10,3 | 9,7 | 10,8 |
| Resistência à comp.(MPa) | | | | | | |
| 1d | 21,8 | 10,4 | 3,0 | 37,8 | 20,1 | 47,9 |
| 3d | - | - | - | 48,9 | 23,2 | 54,2 |
| 7d | 29,6 | 18,3 | 8,2 | 54,5 | 25,0 | 60,3 |
| 14d | 30,2 | 23,6 | 9,6 | 60,1 | 26,3 | 71 |
| 28d | 29,5 | 25 | 14 | 68 | 30,5 | 78,3 |
| 56 d | 30,3 | 16,5 | 19,2 | 70 | 45,5 | 85,5 |
| 90 d | 30 | 14,7 | 21,8 | - | - | - |

A presença de picos característicos das lamelas originais para as composições C10, C108 e C124 (Figuras 1 a 3), mesmo após o processo de hidratação se poder considerar concluído tendo em conta a elevada idade de cura, indica que não houve formação de novas fases excepção feita aos picos de reduzida cristalinidade de compostos CSH e ao aparecimento de um pequeno pico associado ao primeiro pico da muscovite, cujo espectro

característico indica tratar-se de nova fase cristalina de flogopite, uma estrutura trióctaedrica cuja composição química geral é $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ em que há possibilidade de substituição de Mg^{2+} por Fe^{2+} (Schroeder, 1990), o que reforça a hipótese suscitada no capítulo anterior relativa à contribuição do óxido de ferro.

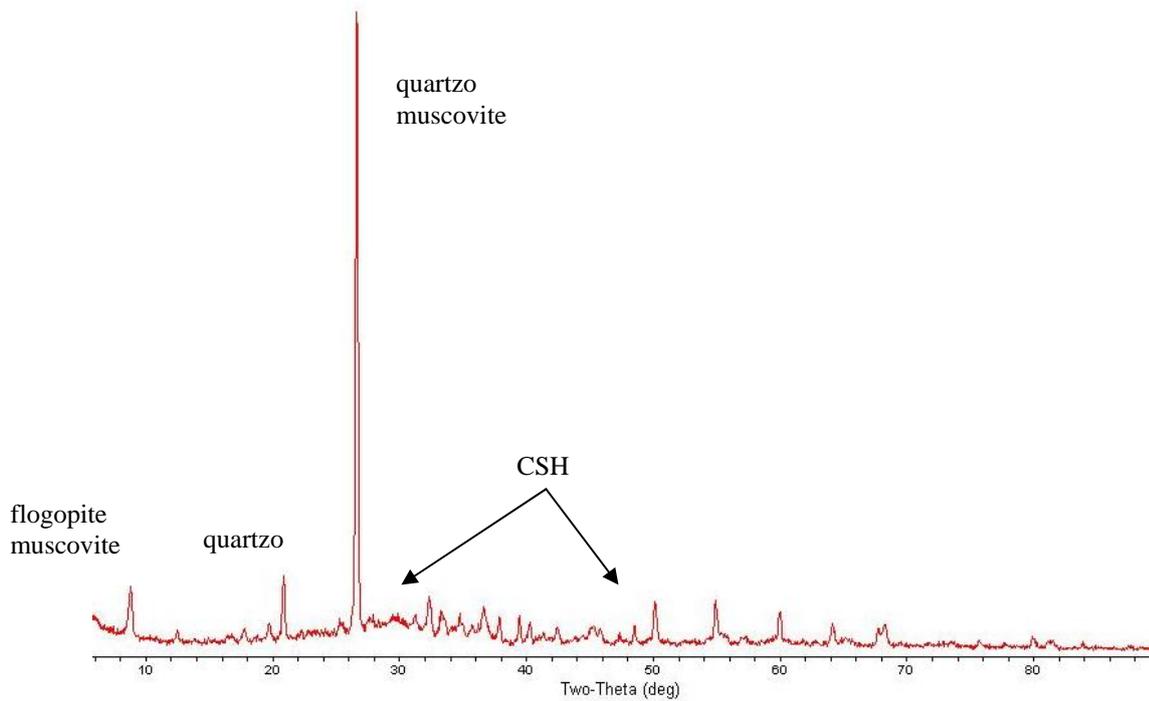


Figura 1 - Espectro de raios-X da composição C10 (90 dias de cura)

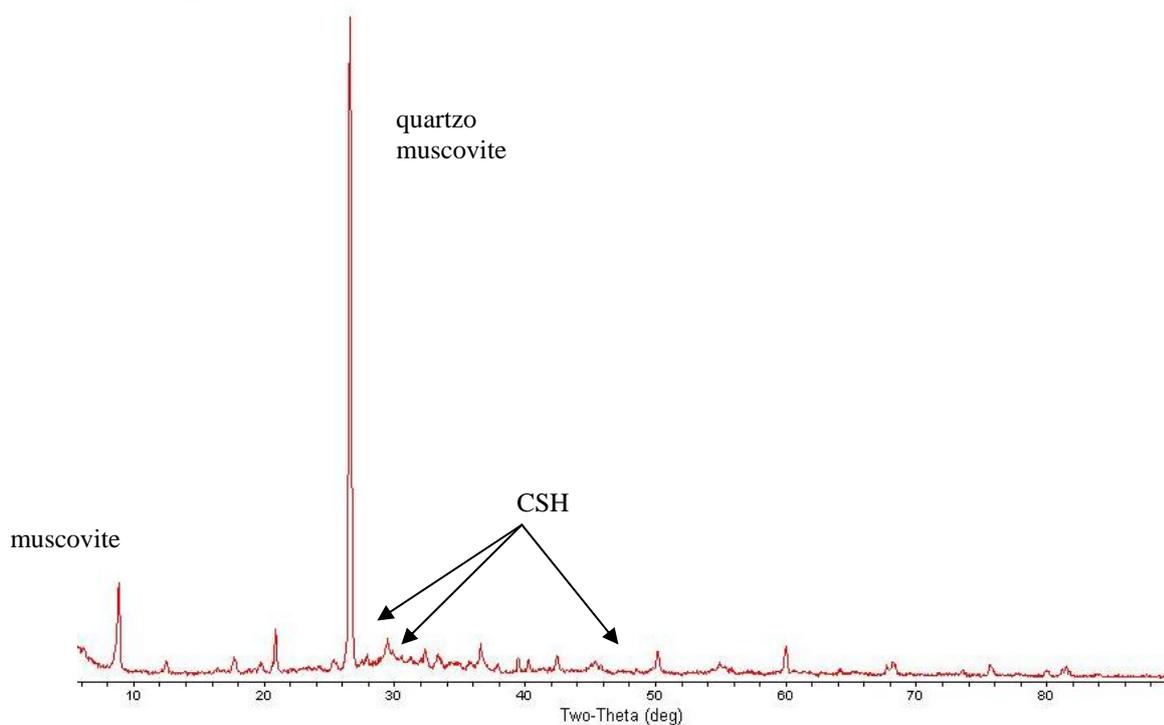


Figura 2 - Espectro de raios-X da composição C108 (90 dias de cura)

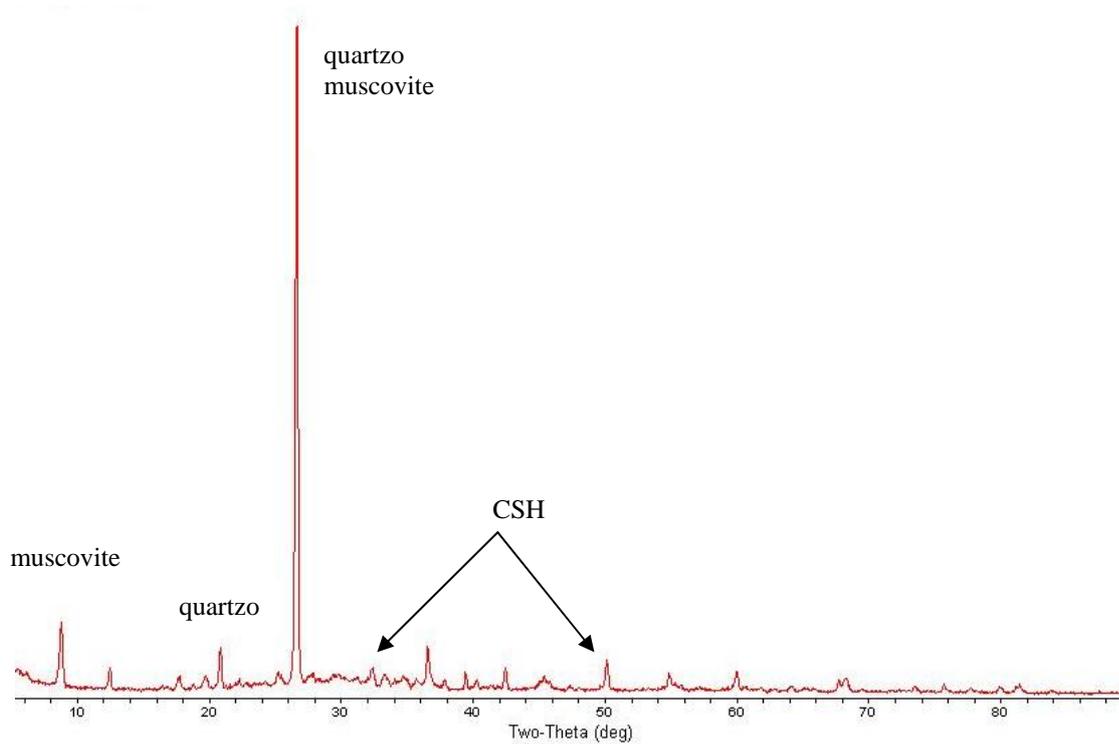


Figura 3 - Espectro de raios-X da composição C124 (90 dias de cura)

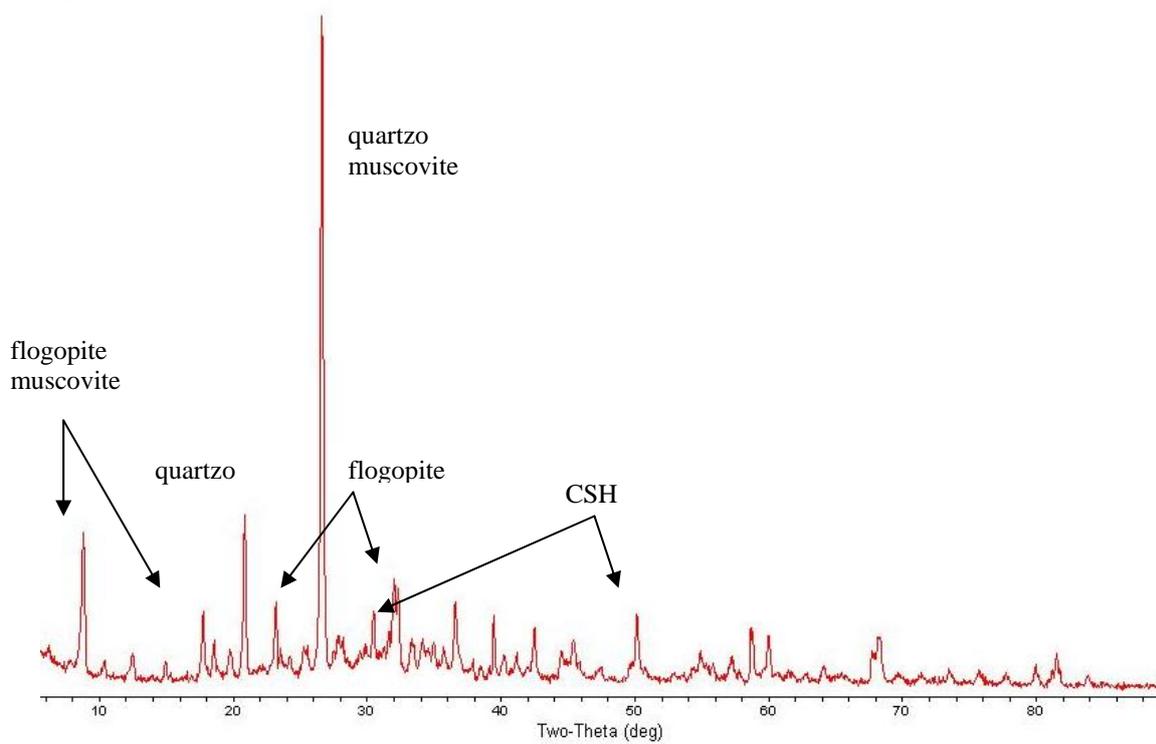


Figura 4 - Espectro de raios-X da composição C126 (56 dias de cura)

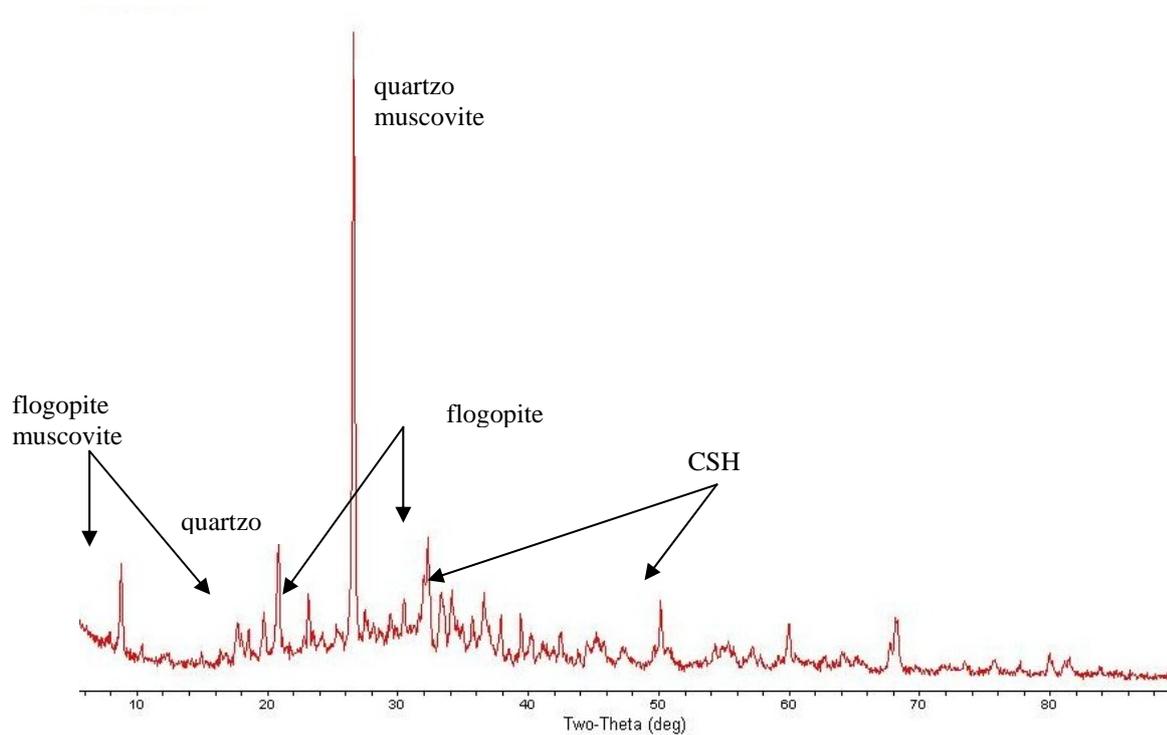


Figura 5 - Espectro de raios-X da composição C129 (56 dias de cura)

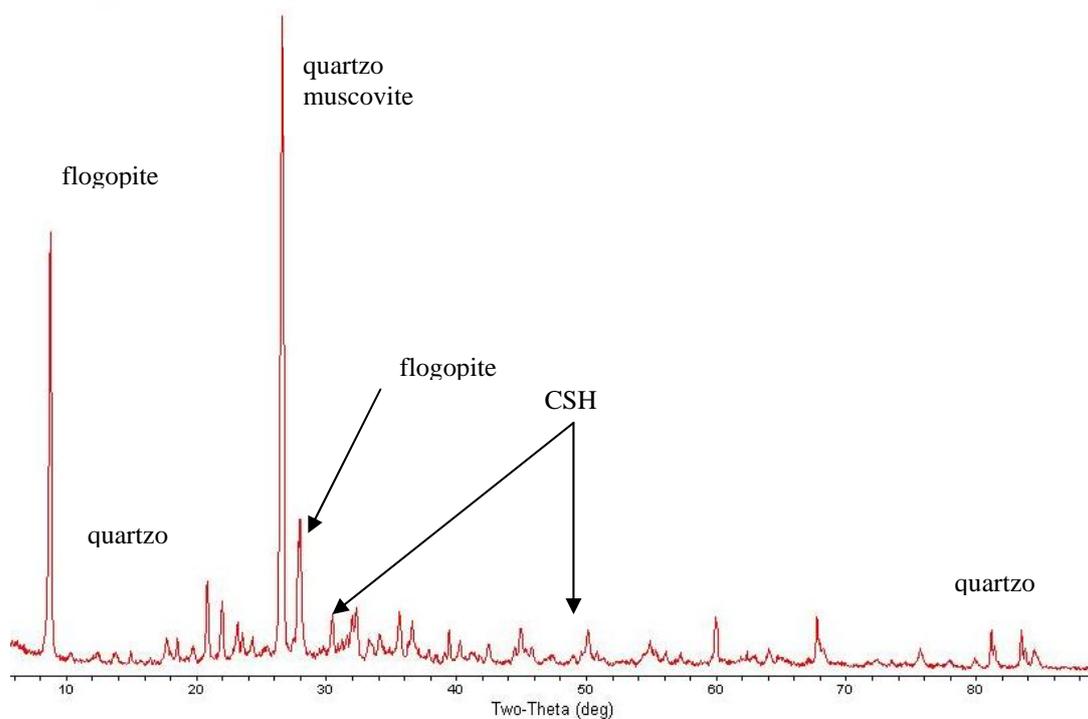


Figura 6 - Espectro de raios-X da composição C142 (56 dias de cura)

Não foram detectadas fases cristalinas contendo cátions alcalinos, facto também constatado por outros autores e descrito em abundância na revisão da literatura. De facto a ocorrência de fases do tipo zeolítico o corre somente na activação de cinzas volantes e também do metacaulino. Contudo é provável que o cátion sódio se encontre incorporado nos compostos CSH, o que se verificará a quando da análise da microestrutura através do cálculo da razão C/S, sendo que alguns autores demonstraram que a quantidade de Na₂O incorporado na fase CHS varia na razão inversa deste parâmetro.

Uma maior fase amorfa dos espectros devida a elevadas concentrações de NaOH observada por outros autores não se verificou no presente trabalho devido ao facto daqueles autores utilizarem metacaulino um material de partida aluminosilicatado que origina diferentes reacções (Wang et al., 2005a)

Para as composições C126, C129, C142 (Figuras 4 a 6) é evidente um maior índice de cristalinidade quer dos compostos CSH, quer da nova fase de flogopite. Para as composições analisadas, os produtos de hidratação obtidos através da difracção, apresentam uma correlação com a resistência á compressão dos ligantes.

A composição C108 apresenta um espectro de difracção muito semelhante ao das lamas calcinadas para as condições de máxima reactividade, o que se correlaciona quer com a baixa resistência à compressão desta composição, quer fundamentalmente com a progressiva perda de resistência com o tempo de cura.

A composição C124, embora não apresente perdas de resistência apresenta contudo um crescimento de resistência muito lento. Ao contrário composição C10 onde se detectou a fase de flogopite, apresenta um nível de resistência que cresce rapidamente nos primeiros dias mantendo esse nível de resistência mesmo após 90 dias de cura.

Pode constatar-se que as composições com maior resistência á compressão apresentam maior fase cristalina de flogopite, a composição C142 com agregados de granito e com a maior resistência à compressão apresenta uma fase de flogopite bastante elevada, poderá esperar-se assim que esta fase contribua para o desenvolvimento da resistência à compressão em ligantes AALRM.

Embora se admita como provável que ser o óxido férrico uma das hipóteses para o elevado nível de resistência deste tipo de ligantes devido ao facto deste elemento reprecipitar muito mais rapidamente que a sílica e alumina originando novos sítios de nucleação não foi contudo possível ao nível dos espectros de raio-x detectar qualquer composto envolvendo o elemento óxido férrico, este facto pode ficar a dever-se ao reduzido tamanho destes compostos o que explica não serem detectados no raio-x.

A observação dos espectros de difracção de raio-x, permite concluir que os ligantes obtidos pela activação alcalina das lamas residuais das Minas da Panasqueira não apresentam espectros de difracção típicos dos ligantes geopoliméricos, caracterizados pelo seu carácter amorfo, este resultado era aliás de algum modo previsível na medida em que as lamas residuais após calcinação mantinham ainda parte da sua estrutura cristalina.

3.1 Análise da microestrutura

As Figuras 7 a 10 apresentam imagens da microestrutura de ligantes AALRM. Na Tabela 3 apresentam-se algumas das características desses ligantes. A composição elementar por SEM/EDS é apresentada nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Características das composições analisadas em termos de microestrutura

| | Composição | | | |
|--|-------------|------|-----------|------|
| | C127 | C128 | C134 | C140 |
| Percentagem de hidróxido de cálcio | 25 | 5 | 10 | |
| Razão mássica silicato de sódio/hidróxido de sódio | 2,5:1 | | | |
| Concentração do hidróxido de sódio | 24M | | | |
| Razão activador/ligante | 1:1 | | | |
| Razão agregado/ligante | 1 | 0,7 | 1,5 | 1 |
| Tipo de agregado | Areia xisto | | Areia rio | |
| Água extra/massa agregados+ligante | 1,8% | | 2,9% | 1,8% |
| Razão atómica H ₂ O/Na ₂ O | 10,7 | 10,2 | 10,8 | 10,3 |
| Resistência à compressão aos 56 dias (MPa) | 47,6 | 63,2 | 74,4 | 70,0 |

Tabela 4 – Análise elementar por MEV/EDS

| Elemento | Composição das argamassas | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | C127 | | C128 | C134 | | | | C140 | |
| | A | B | C | D | E | F | G | H | I |
| SiO ₂ | 47,1 | 45,6 | 43,4 | 59,4 | 52,9 | 60,2 | 46,9 | 60,6 | 61,7 |
| Al ₂ O ₃ | - | - | 32,8 | 25,0 | 29,2 | 24,8 | 3,9 | 9,9 | 10,2 |
| Fe ₂ O ₃ | - | - | 12,9 | 4,8 | 6,9 | 5,0 | - | 4,3 | 4,5 |
| K ₂ O | - | 1,6 | 4,6 | 6,9 | 6,0 | 5,9 | 1,7 | 3,1 | 3,8 |
| CaO | 50,0 | 47,4 | - | - | - | - | 36,2 | 15,4 | 14,4 |
| MgO | - | - | 3,7 | 2,4 | 3,2 | 2,3 | - | - | - |
| Na ₂ O | 2,9 | 5,4 | 1,3 | 1,5 | 1,8 | 1,8 | 8,4 | 6,7 | 5,4 |
| TiO ₂ | - | - | 1,3 | - | - | - | - | - | - |
| SO ₃ | - | - | - | - | - | - | 2,9 | - | - |

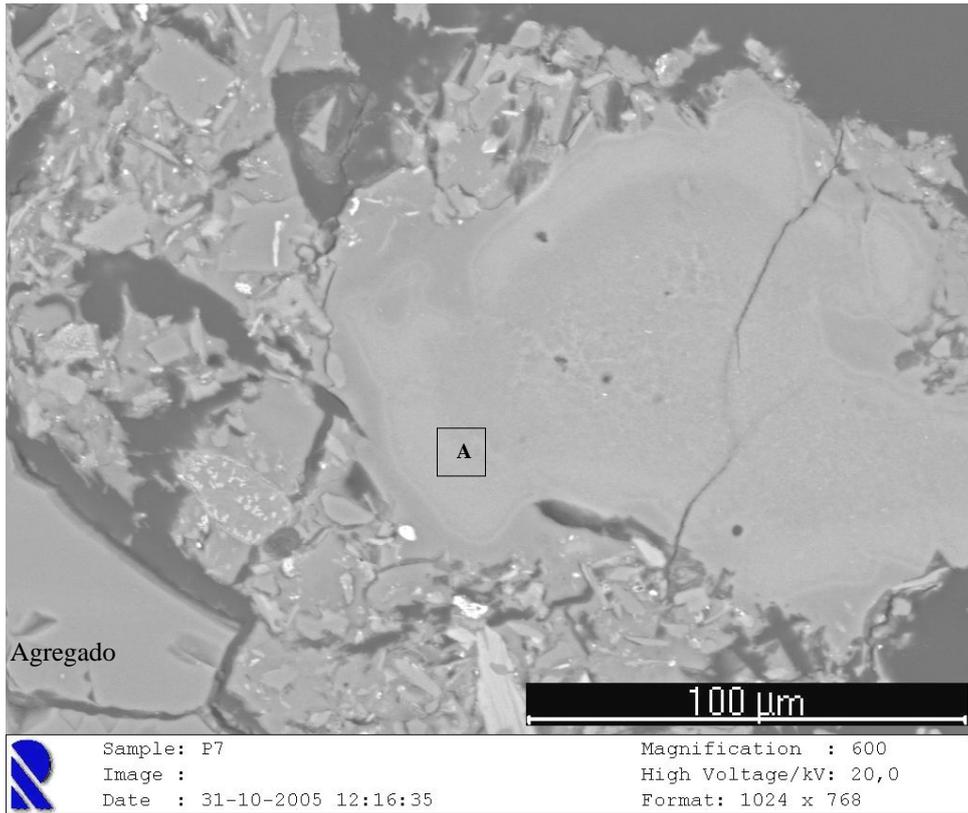
Tabela 5 – MEV/EDS (razão atómica)

| Razão atómica | Lamas | Composição das argamassas | | | | | | | | |
|--|-------|---------------------------|------|------|------|-----|-----|------|------|------|
| | | C127 | | C128 | C134 | | | | C140 | |
| | | A | B | C | D | E | F | G | H | I |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 5,5 | - | - | 2,3 | 4,0 | 3,1 | 4,2 | 20,2 | 10,4 | 10,4 |
| Al ₂ O ₃ /Na ₂ O | 1,8 | - | - | 4,5 | 2,5 | 3,1 | 2,6 | 0,3 | 0,7 | 0,8 |
| CaO/SiO ₂ | - | 1,1 | 1,1 | - | - | - | - | 0,8 | 0,3 | 0,3 |
| Na ₂ O/CaO | - | 0,05 | 0,03 | - | - | - | - | 0,2 | 0,5 | 0,5 |
| Al ₂ O ₃ /CaO | - | - | - | - | - | - | - | 0,06 | 0,4 | 0,4 |
| MgO/Al ₂ O ₃ | 0,2 | - | - | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | - | - | - |
| Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | 0,5 | - | - | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | - | 0,3 | 0,3 |

Nas amostras relativas às composições C127 (Figura 7) e C128 (Figura 8) são visíveis vazios preenchidos por resina epoxi revelando um baixo grau de hidratação, que é devido ao facto destas amostras corresponderem a composições em que não foi utilizado o teor de hidróxido de cálcio óptimo, sendo por isso menos reactivas o que é perceptível em termos da sua resistência aos 56 dias.

A amostra 127 caracteriza-se por um elevado nível de fissuração que se pensa ser devido a retracção excessiva o que é expectável em composições com um elevados valores de hidróxido de cálcio. As amostras C127 e C128 foram activadas com a mesma solução de activação, diferenciando-se somente na percentagem de substituição de lamas por hidróxido de cálcio, respectivamente 25 e 5%, o que poderá ser responsável pelas diferenças detectadas ao nível da sua microestrutura.

Visualização
1



Visualização
2

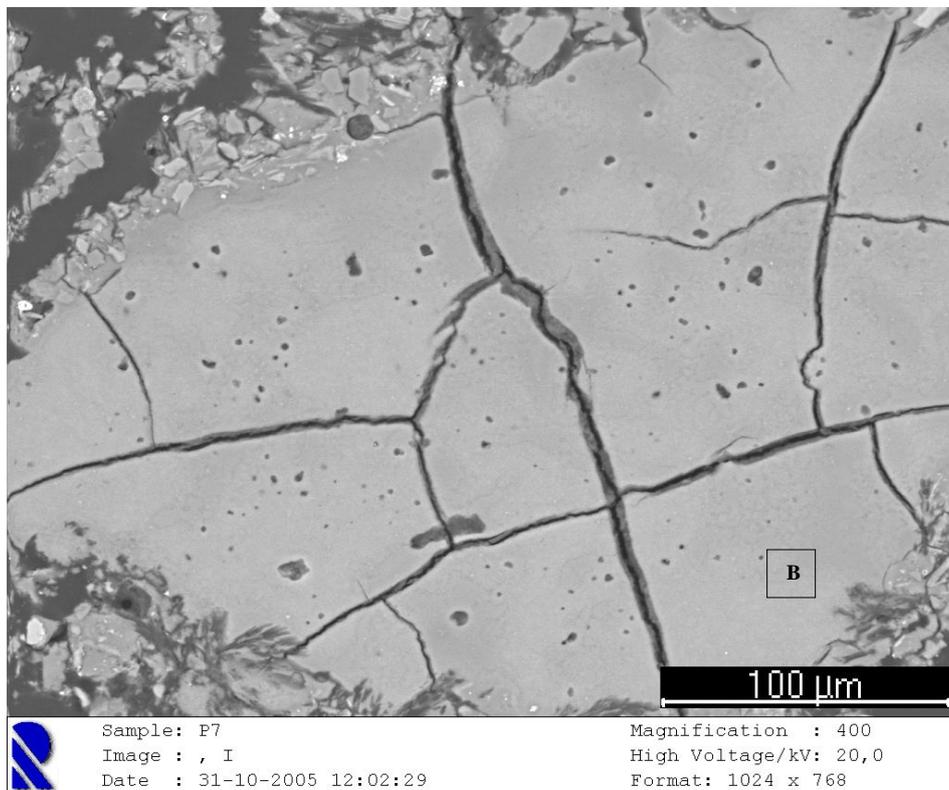


Figura 7 – Imagem de microestrutura- Mistura com a composição C127 (visualizações 1 e 2)

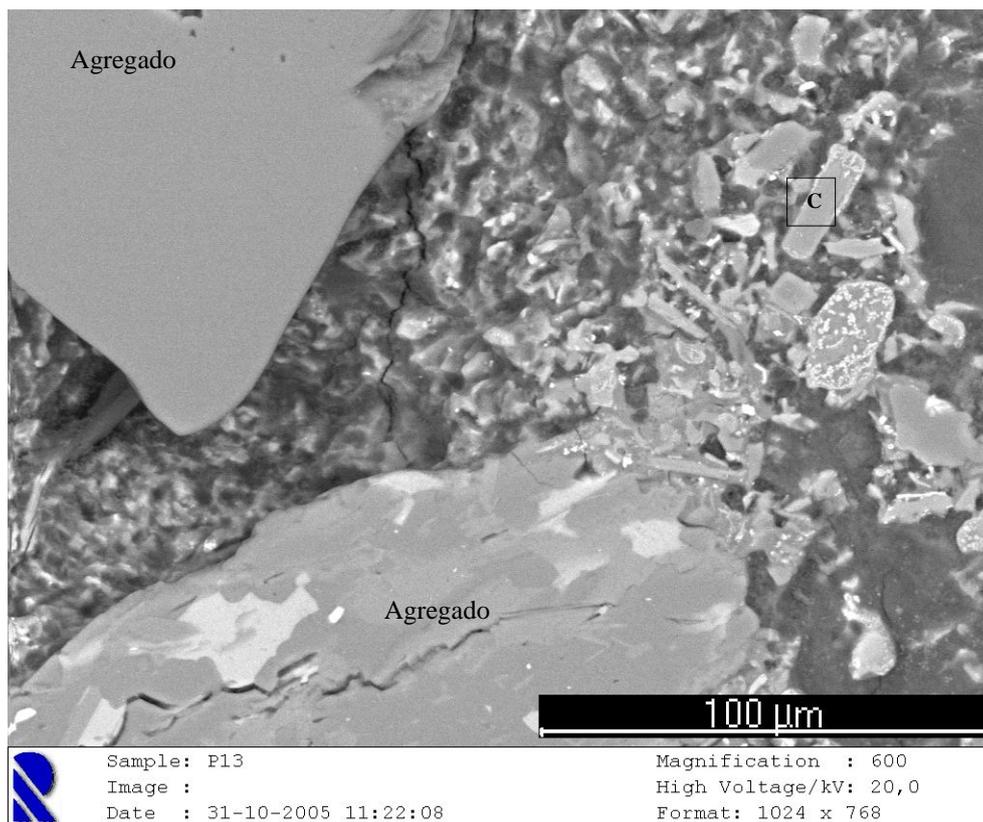


Figura 8 – Imagem de microestrutura- Mistura com a composição C128

Enquanto que a área designada por C é constituída por sílica e alumínio o sem qualquer presença de cálcio, podendo considerar-se uma partícula de xisto ou de lamelas que não reagiu (não hidratada), não tendo sido possível detectar ao nível da sua microestrutura fases semelhantes à da composição C127 ricas em cálcio.

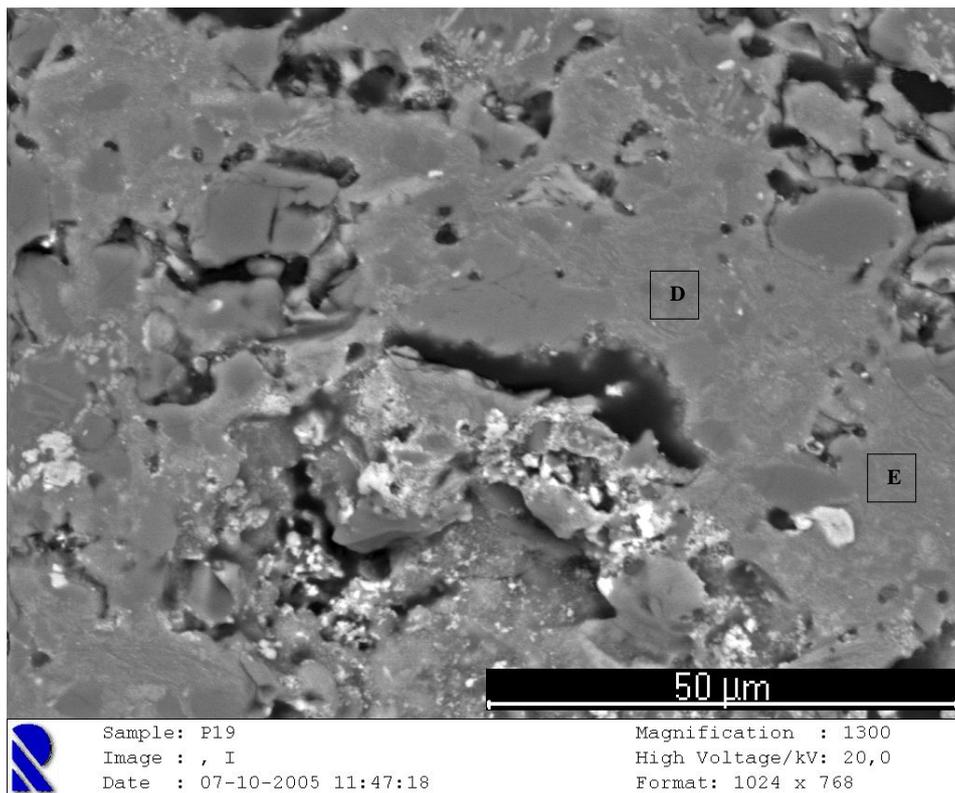
As áreas designadas por A e B são quimicamente muito semelhantes e são constituídas essencialmente por sílica, cálcio e vestígios de sódio, podendo considerar-se como um precipitado de cálcio, o que é expectável da baixa solubilidade do hidróxido de cálcio em soluções alcalinas. A existência destes precipitados de cálcio, ajuda a explicar a baixa resistência da composição PC127. Considerações semelhantes podem fazer-se sobre a área designada por G na amostra C134.

A razão molar Si/Al ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) nas áreas designadas por C, D, E e F, é menor que a detectada para as lamelas residuais devido ao menor teor de alumínio das últimas. Pelo que se põe a hipótese de haver dissolução de alumínio dos agregados para participar nos produtos de hidratação. Esta hipótese é consistente com o comportamento apresentado pelas misturas com agregados graníticos que apresentam resistências mecânicas superiores.

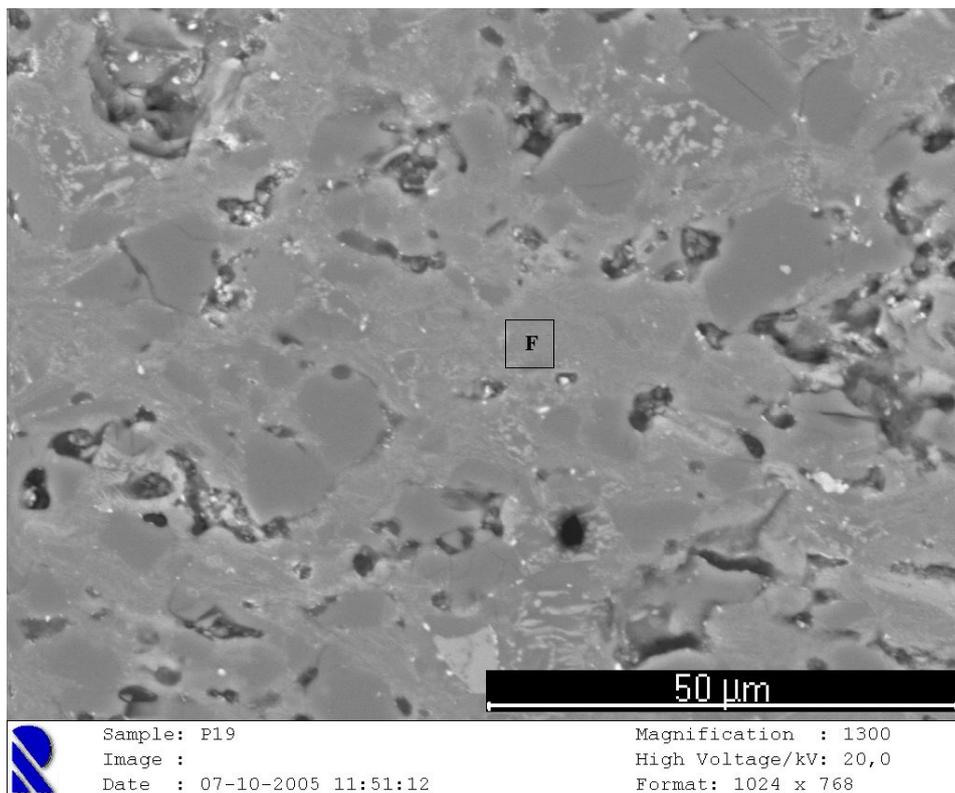
As ligações Si-O-Si são mais fortes que as ligações Si-O-Al o que quer dizer que a resistência devia aumentar proporcionalmente à razão molar Si/Al, contudo (Duxson et al. 2005) descobriu que misturas com valores crescentes da razão molar Si/Al originavam valores crescentes de partículas que não reagiram (não hidratadas) originando reduções na resistência.

(Puertas et. al., 2004) obteve razões Al/Si similares em ligantes activados alcalinamente sugerindo que poderiam dever-se a substituição da sílica pela alumina nas posições tetraédricas na cadeia de silicatos.

Visualização
1



Visualização
2



Visualização
3

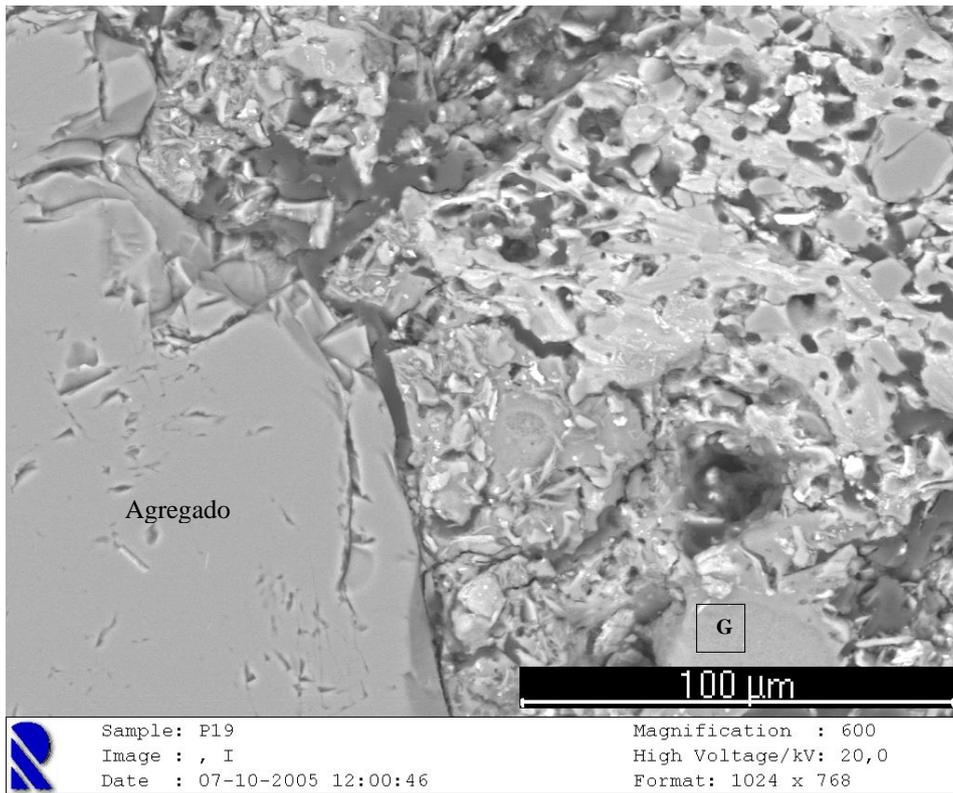


Figura 9 – Imagem de microestrutura- Mistura com a composição C134 (visualizações 1, 2 e 3)

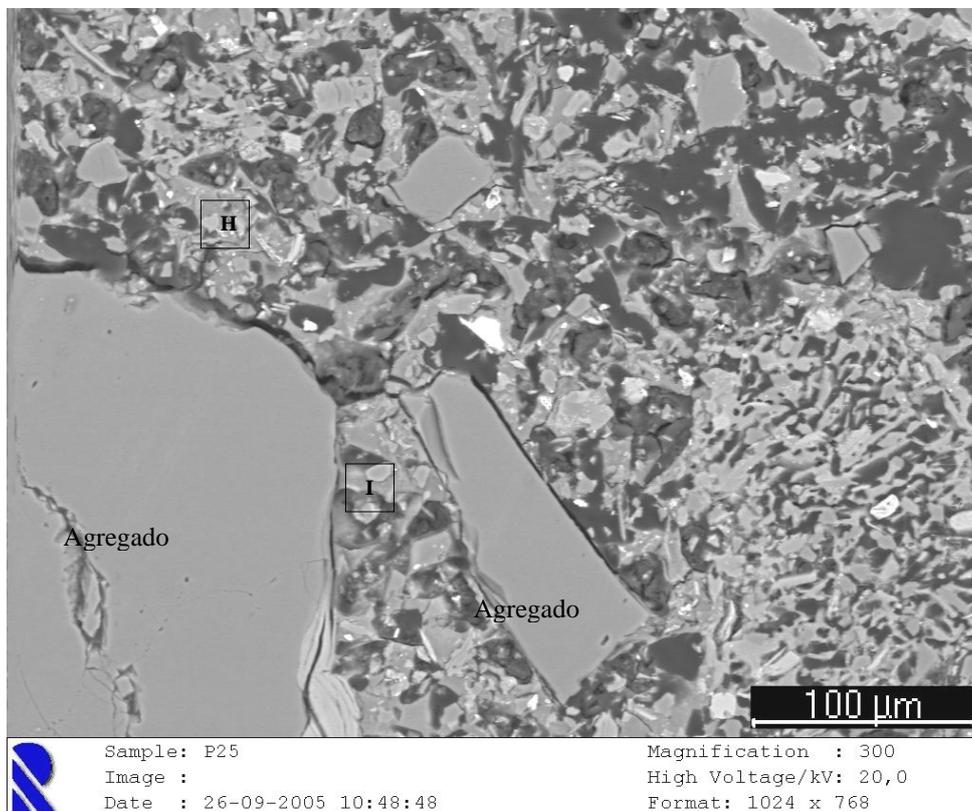


Figura 10 – Imagem de microestrutura- Mistura com a composição C140

Este comportamento deve-se ao facto de nem toda a sílica a alumina do material de partida serem reactivas, por essa razão e apesar do facto da sílica e a alumina apresentarem uma dissolução sincrónica em soluções alcalinas, o que quer dizer que se dissolvem do material de partida com uma espécie de ligação, não se pode esperar que a razão Si/Al dos produtos de hidratação seja a mesma do material de partida. Além disso e devido ao facto da grande maioria dos materiais de partida não conseguirem fornecer suficiente sílica para iniciar a reacção de activação (como sucede com as lamas residuais utilizadas no presente trabalho), torna-se necessário adicionar sílica solúvel o que vai influenciar substancialmente a razão Si/Al dos produtos de hidratação.

As áreas designadas por H e I na amostra C140, parecem ser um silicato de cálcio e são constituídas principalmente por sílica, cálcio e sódio. A análise da composição elementar por EDS mostra que a razão atómica Al/Ca ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$) é similar à razão Na/Ca, pelo que se pode concluir que o sódio é suficiente para equilibrar electricamente o alumínio substituindo a sílica na estrutura.

As áreas designadas por D, E e F na amostra C134 são bastante densas e uniformes podendo ser consideradas um gel aluminosilicatado. Esta observação é consistente com o elevado nível de resistência à compressão associado a esta composição. Aluminosilicatos com razões atómicas $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ similares foram descobertos por (Yip & Deventer, 2003). Esta constatação confirma a formação de gel geopolimérico como o produto de hidratação principal de materiais aluminosilicatados na presença de hidróxido de cálcio, quando submetidos a soluções altamente alcalinas como constatado por (Alonso & Palomo, 2001).

A razão CaO/SiO_2 (C/S) para a composição C140, é bastante baixa contudo trata-se de um valor característico para ligantes activados alcalinamente de acordo com alguns autores já relatados na revisão da literatura, o que significa que se trata de um composto do tipo CSH contendo um elevado nível de sódio em substituição do Ca^{2+} . A fase cristalina de flogopite detectada no espectro de raio-X não foi observada ao nível da microestrutura o que se pode ficar a dever à sua escala micrométrica, o que não se estranha pois outros autores também detectaram observações semelhantes em ligantes activados alcalinamente (Wang & Scrivener, 1995).

4. CONCLUSÕES

A análise da difracção de raio-x, permite concluir que para composições com uma concentração de hidróxido de sódio abaixo ou igual a 16M, não existe qualquer variação significativa, à excepção de pequenos picos de compostos de CSH e de um pequeno pico de flogopite para a composição com a percentagem óptima de hidróxido de cálcio.

A nova fase cristalina de flogopite detectada, apresenta uma correlação directa com a resistência à compressão das composições, sendo que as composições analisadas são tanto mais resistentes quanto maior a sua cristalinidade. Não foram também detectadas fases cristalinas contendo catiões alcalinos, facto também constatado por outros autores, sendo sugerido que o catião sódio se encontre incorporado nos compostos CSH.

Os ligantes obtidos pela activação alcalina das lamas residuais das Minas da Panasqueira não apresentam espectros de difracção de raio-x típicos dos ligantes geopoliméricos, caracterizados pelo seu carácter amorfo.

A microestrutura das composições analisadas mostra que os produtos formados são bastante influenciados pela percentagem de hidróxido de cálcio. Sendo que elevadas percentagens deste elemento conduzem ao aparecimento de precipitados de cálcio.

O cálculo da razão C/S a partir da análise de SEM/EDS, fornece baixos valores característicos de ligantes activados alcalinamente e suportando a hipótese relativa à incorporação de sódio no composto CSH.

A análise da microestrutura permitiu confirmar a existência de uma fase aluminosilicatada característica dos ligantes geopoliméricos, contudo não foi possível nessa fase comprovar a hipótese de Davidovits relacionada com a compensação da electronegatividade associada à coordenação tetraédrica do alumínio.

REFERENCIAS

Alonso, S.; Palomo, A., Alkaline Activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters* 47 55-62 (2001).

ASTM C 109, Compressive strength of hydraulic mortars, in: Annual Book of ASTM Standards, vol. 04.01, American Society for Testing Materials (ASTM), Philadelphia, (1993).

Brough, A. R.; Atkinson, A., Automated identification of the aggregate paste Interfacial transition zone in mortars of silica sand with Portland or alkali-activated slag cement paste. *Cement and Concrete Research* 30 849-854(2000).

Davidovits, J., Mineral polymers and methods of making them. U.S. Patent 4349386. (1982).

Davidovits, J., Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37 1633-1656 (1991).

Duxon, P.; Provis, J.; Grant, Lukey.; Mallicoat, Seth.; Kriven, Waltraud; Deventer, Jannie Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces* (2005)

Fernandez-Jimenez, A.; Palomo, Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research* 35 1984-1992 (2005)

Glukhovskiy, V. D., Soil Silicates. Gostroiizdat Publish . Kiev, USSR (1959).

Yip, C. K.; Deventer, S. J. S., Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science* 38 3851-3860 (2003).

Palomo, A.; Grutzeć, M. W.; Blanco, M. T., Alkali – activated fly ashes. A cement for the future. *Cement and Concrete Research* 29 1323-1329 (1999).

Pu, X.; Gan, C.; Wu, L., Properties of alkali-slag cement concrete. *J. Chin. Ceram. Soc.* (5) 5-10 (1989)

Puertas, F.; Fernandez-Jimenez, A.; Blanco-Varela, M. T., Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* 34 195-206 (2004).

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

Slavik, R.; Bednarik, V.; Vondruska, M.; Skoba, O.; Hanzlicek, T., Chemical indicator of geopolymer. Geopolymer 2005 World Congress, pp. 17-19. Saint Quentin . France. (2005)

Schroeder, Paul, Far infrared, x-ray powder diffraction, and chemical investigation of potassium micas. *American Mineralogist* 75 983-991 (1990)

Song, S.; Sohn, D.; Jennings, H M; Mason, T. O., Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *Materials Science* 35 249-257(2004).

Stutzman, P.; Clifton, J., Specimen preparation for scanning electron microscopy Proceedings of Twenty – First International Conference on Cement Microscopy 10-22 Las Vegas Nevada USA (1999)

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, Effect of mixture composition on the early age strength of alkali-activated mine waste mud mortars. *Construction and Building Materials*. Elsevier Science Ltd, aceite para publicação (2006)

Torgal, F. M. Alves S. P.; Castro Gomes, J. P.; Jalali, Said, Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder. *Construction and Building Materials*, aceite para publicação (2007)

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 International Conference. Praga, República Checa 2007, Resumo aprovado, artigo submetido (2007a)

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*, em revisão (2006b)

Wang, Shao-Dong, Scrivner, Karen, Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete research* 25 561-571 (1995).

Wang, Hongling; Li, Haihong; Yan, Fengyuan, Yan, Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Colloids and Surfaces* 268 1-6(2005).