

Produtos de hidratação em argamassas geopoliméricas à base de argila da Tunísia para reparação de estruturas de concreto

Hydration products of geopolymeric mortars based on Tunisian clay for repair of concrete structures

Walid Tahri¹, Basma Samet¹, Fernando Pacheco-Torgal^{2,3}
José Aguiar², Samir Baklouti¹

¹University of Sfax, Sfax, Tunisia

e-mail: walidtahri1980@yahoo.fr; sametbasma@yahoo.fr; baklouti.samir@gmail.com

²C-TAC, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal

³SHRC, Universidade de Sungkyunkwan, Suwon, Coreia do Sul

e-mail: torgal@civil.uminho.pt; aguiar@civil.uminho.pt

RESUMO

A reparação de estruturas degradadas de concreto representa uma oportunidade para a indústria da construção mas também um desafio para a comunidade científica. O desenvolvimento de novas argamassas de reparação constitui por isso uma importante área de investigação. Os geopolímeros são ligantes inovadores alternativos ao cimento Portland pelo que as argamassas à base destes materiais, geopoliméricas, apresentam algumas potencialidades no campo da reparação das estruturas de concreto.

O presente artigo apresenta resultados de uma investigação sobre o desenvolvimento de argamassas geopoliméricas à base de uma argila da Tunísia sujeita a tratamento térmico. É incluída uma análise da argila e também dos produtos de hidratação da argamassa os quais apresentam fases geopoliméricas típicas.

Palavras-chave: Estruturas de concreto, argamassas de reparação, geopolímeros, argila calcinada, metacaolim

ABSTRACT

The rehabilitation of concrete structures represents an opportunity for the construction industry as well as a challenge for the scientific community. The development of new repair mortars is thus an important research area. Geopolymers are innovative binders alternative to Portland cement being that the geopolymeric mortars present some advantages concerning the repair of concrete structures.

This paper presents investigations results regarding the development of geopolymeric mortars based on a calcined Tunisian clay. A characterization of the clay is included as well as of the mortars hydration products that show typical geopolymeric phases.

Keywords: Concrete structures, repair mortars, geopolymers, calcined clay, metakaolin

1. INTRODUÇÃO

Os custos associados à reabilitação de estruturas de concreto a nível mundial apresentam valores astronómicos. Alguns autores [1] referem que só nos Estados Unidos são necessários mais de 1.6 triliões de dólares para obras de reparação destas estruturas. Parte do problema está relacionado com o facto dessas estruturas terem sido construídas quando inexistiam preocupações sobre a durabilidade nem sequer mesmo um conhecimento científico sólido sobre este tema [2].

Materiais com baixa durabilidade necessitam de frequentes operações de manutenção e conservação ou mesmo a sua substituição integral o que implica o consumo de matérias-primas e energia com evidente

impacto ambiental.

A maioria das operações de reabilitação de estruturas de concreto é feita com recurso à utilização de argamassas de reparação localizadas [3,4]. As argamassas de reparação subdivide-se em duas categorias principais, as argamassas à base de cimento Portland e as argamassas à base de polímeros orgânicos (resinas epoxy ou poliéster). As primeiras estão associadas a elevadas emissões de dióxido de carbono [5] enquanto as últimas são conhecidas por terem algum tipo de toxicidade [6].

Os geopolímeros são ligantes inovadores alternativos ao cimento Portland [7]. A geopolimerização de alumino-silicatos é um processo químico complexo que envolve a dissolução das matérias-primas, o transporte, orientação e policondensação dos produtos de reacção [8-11].

As investigações no domínio dos geopolímeros revelam uma terceira família de argamassas com capacidade para serem utilizadas na reparação localizada de estruturas de concreto [12]. Alguns autores [13] mostraram que provetes de concreto reparados com argamassas geopoliméricas apresentavam ao fim de apenas um dia de cura uma aderência superior à de provetes de concreto, reparados com argamassas comerciais, mesmo depois de 28 dias de cura. Trata-se de um desempenho muito promissor pois a aderência da argamassa de reparação ao concreto do substrato é uma propriedade muito importante para se obter uma boa reparação [14].

Este artigo apresenta resultados relativos ao desenvolvimento de uma argamassa geopolimérica para reparação de concreto à base de uma argila da Tunísia.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A argila utilizada na presente investigação é proveniente da região de Medenine na Tunísia. A sua composição química é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química da argila

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PF
60,8	12,6	5,87	2,15	2,38	0,08	2,71	0,003	9,7

A argila foi sujeita a moagem e peneirada atrás de peneiro com malha de 100 µm posteriormente foi submetida a tratamento térmico em forno elétrico (Nabertherm, Mod.LH 60/14) durante 6 h com uma taxa de aquecimento de 11,33 °C/min até 700 °C. A Figura 1 apresenta os espectros de difração de raio-X da argila os quais confirmam que a mesma é constituída por caulinita e quartzo. Na mesma notam-se também picos de illita (8,8°).

Na Figura 1 constata-se o desaparecimento de picos de caulinita e a sua transformação em metacaulinita. Constata-se uma redução da cristalinidade dos picos deste mineral que é característica da transição do mesmo para um estado mais desordenado (amorfo). Os picos de illita mantêm-se quase intactos comprovativos de uma calcinação incompleta. Por outro lado a calcinação da gibbsita leva à sua transformação em CaSO₄.

A Figura 2 apresenta as curvas de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG) da argila que são típicas de argilas contendo caulinita [15, 16]. O intervalo (0°C até 120°C) corresponde à perda das moléculas de água livre. Entre (400°C até 500°C) constata-se a transformação da caulinita em metacaulinita. Os resultados comprovam que a temperatura de 700 °C é suficiente para a transformação da caulinita em metacaulinita dado que as curvas de TGA/DSC mostram que a desidroxilação tem início a partir de 480 °C

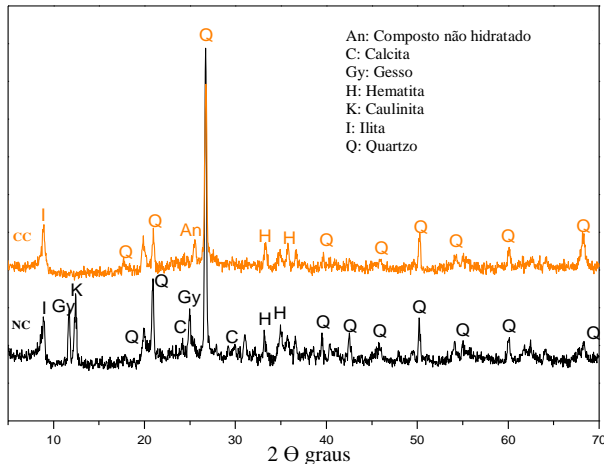


Figura 1: Espectros de difração de raios-X: Embaixo argila (NC) e acima argila calcinada (CC).

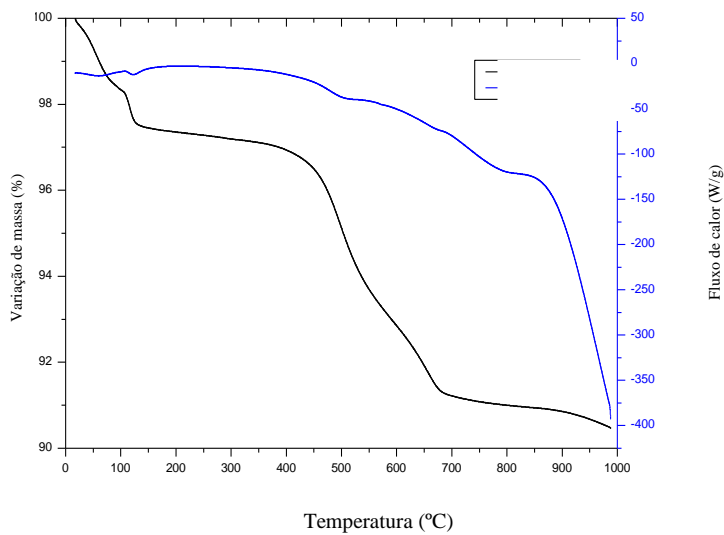


Figura 2: Curvas ATD/TG da argila

A Figura 3 apresenta imagens da microestrutura da argila onde é possível constatar algum grau de aglomeração após a calcinação. A distribuição cumulativa das dimensões das partículas de argila foi obtida por difração de raios laser utilizando um equipamento Analysette 22 Microtec da Fritsch. Uma melhor caracterização dessa aglomeração (aumento do diâmetro médio) é visível na Figura 4 e principalmente na Tabela 2. A mesma pode ficar a dever-se a eventual fusão do feldspatos de potássio que ocorre por volta dos 350 °C.

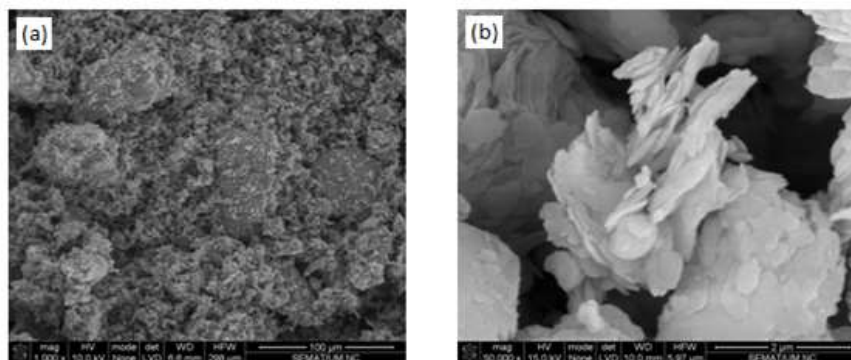


Figura 3: Microestrutura da argila: antes e depois da calcinação

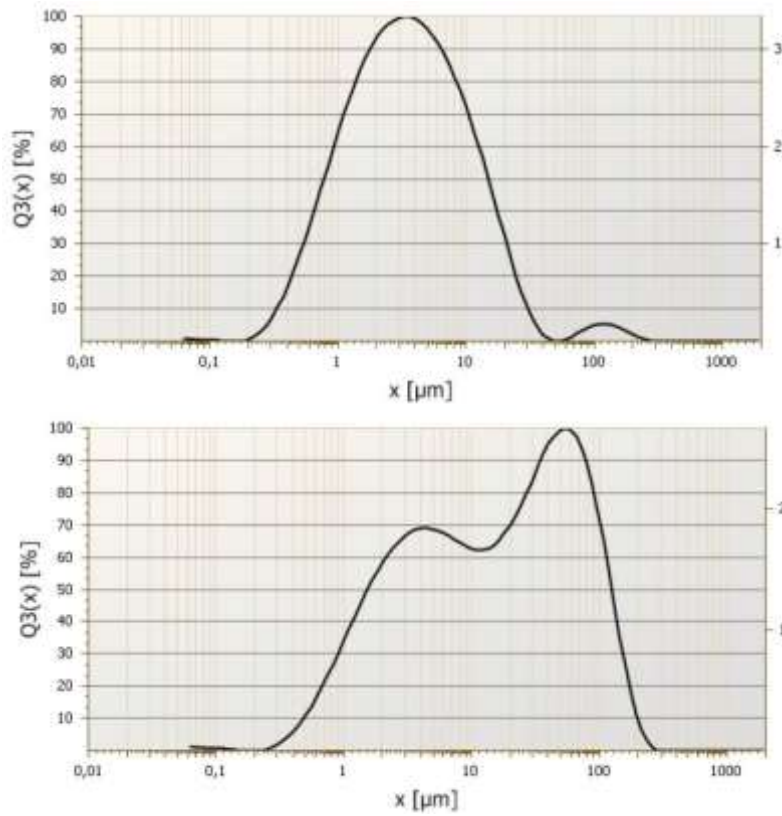


Figura 4: Distribuição da dimensão das partículas de argila: Em cima argila e em baixo argila calcinada.

Tabela 2: Valores do diâmetro médio (D50, D90) das partículas de argila

Argila	D50/ (μm)	D90/ (μm)
Antes da calcinação	3,4	14,2
Argila calcinada	15,9	89,4

A Figura 5 apresenta os espectros de espectroscopia de infravermelhos. Nestes é possível constatar a presença de picos de caulinita ($3693\text{--}3619\text{ cm}^{-1}$) [17] o que mostra que a temperatura utilizada não foi suficiente para fazer a transformação de toda a fase de caulinita em metacaulinita.

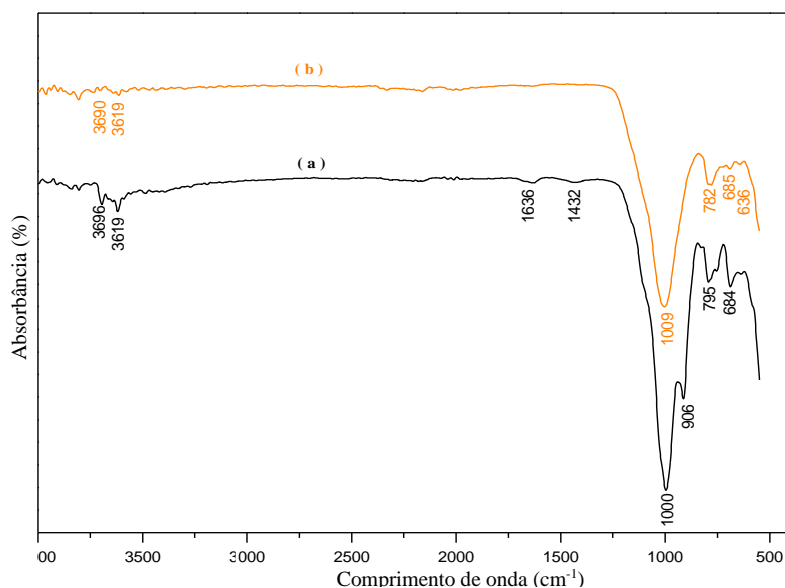


Figura 5: Espectros de infravermelhos: Embaixo argila e acima argila calcinada.

2.2 Composição, preparação das argamassas e ensaios

As argamassas geopoliméricas utilizadas na presente investigação são constituídas por argila da Tunísia calcinada, cal apagada, areia e um ativador à base de silicato de sódio e hidróxido de sódio (Tabela 3). A Figura 6 apresenta uma imagem das argamassas geopoliméricas. Na tabela 4 apresenta-se um segundo conjunto de composições elaboradas a partir da composição G1 R3 e nas quais houve lugar à redução de 20% do ativador alcalino e à substituição parcial de argilas por cinzas volantes e por metacaulim. Esta nova fase pretendeu otimizar em termos de desempenho mecânico as misturas analisadas na fase 1. Na preparação das argamassas geopoliméricas foi utilizada uma solução de hidróxido sódio com uma concentração de 12M. A mesma foi obtida a partir da dissolução de hidróxido de sódio em palhetas com um grau de pureza de 99%. Utilizou-se também silicato de sódio com uma densidade de 1350 kg/m³. A razão mássica silicato de sódio e hidróxido de sódio foi de 2,5 (Na₂SiO₃ / NaOH = 2,5). As materiais foram misturados com uma misturadora Hobart durante 3 minutos.

Tabela 3: Composição das argamassas – Fase 1

Misturas	Argila calcinada (g)	Cal (g)	Areia (g)	Activador (g)		(Cal+Argila calcinada)/areia
				Na ₂ SiO ₃	NaOH	
G1R2	674	75	1496	535	213	1:2
G1R3	674	75	2250	535	213	1:3
G1R4	674	75	2992	535	213	1:4



Figura 6: Imagem das argamassas geopoliméricas: (a) G1R1, (b) G1R3, (c) G1R4

Tabela 4: Composição das argamassas – Fase 2

Misturas	Argila calcinada (g)	Cal (g)	Areia (g)	Activador (g)		Cinzas V.(g)	Mk (g)	(Cal+Argila calcinada)/areia
				Na ₂ SiO ₃	NaOH			
G1R3_80%_REF	1265	141	4216	802	322	0	0	
G1R3_80%_10%FA	1138	141	4216	802	322	126	0	
G1R3_80%_15%FA	1075	141	4216	802	322	189	0	
G1R3_80%_10%Mk	1138	141	4216	802	322	0	127	1 : 3
G1R3_80%_15%Mk	1075	141	4216	802	322	0	190	
G1R3_80%_30%Mk	885	141	4216	802	322	0	379	

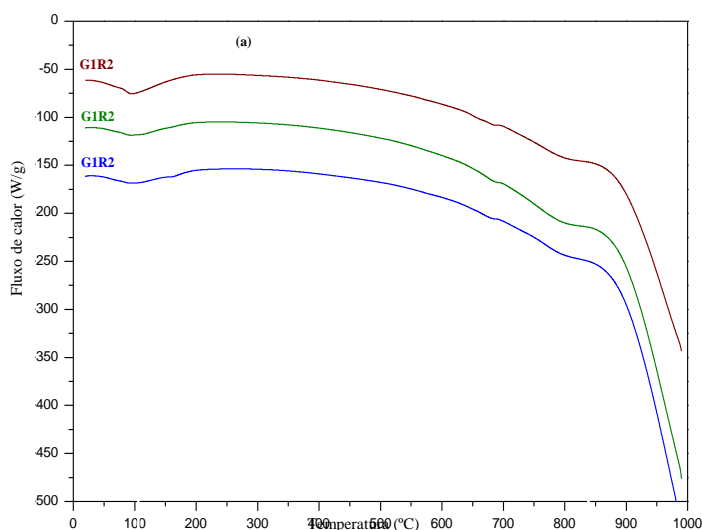
As análises de microscopia eletrônica de varrimento foram efectuadas usando um microscópio eletrônico Phillip 30.

A espectroscopia de infravermelhos foi realizada com um espectrómetro Perkin Elmer FTIR Spectrum BX utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr) seguindo a técnica descrita por Zhang et al. [18] para a análise de espectros de infravermelhos na região espectral 550-4000 cm⁻¹, em virtude do brometo de potássio não apresentar qualquer pico quando sujeito à radiação de infravermelhos. As pastilhas são compostas por 1mg de pó do material a ensaiar misturada com 100 mg de brometo de potássio.

O espectro de infra-vermelhos é gerado como consequência da absorção da radiação electromagnética em frequências que se correlacionam com modos vibratórios específicos de cada molécula, sendo que em cada momento a sua energia é dada pela soma, das suas componentes eléctrica, rotacional, de translação e vibracional, que é a componente de maior energia e que corresponde à energia das moléculas quando os seus átomos vibram a partir do centro da sua ligação química [19]. O espectro vibratório de cada molécula é uma propriedade física única e característica de cada molécula, desta forma o espectro de infravermelhos pode ser usado para caracterizar um determinado composto molecular por comparação com espectros previamente guardados numa base de dados [20].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 7a apresenta curvas da análise térmica diferencial de argamassas geopoliméricas onde se constata a perda de água no intervalo (0°C-120°C) a qual é similar nas diferentes argamassas. Informação idêntica pode retirar-se das curvas de termogravimetria onde são visíveis picos endotérmicos relativos à libertação de H-O-H.



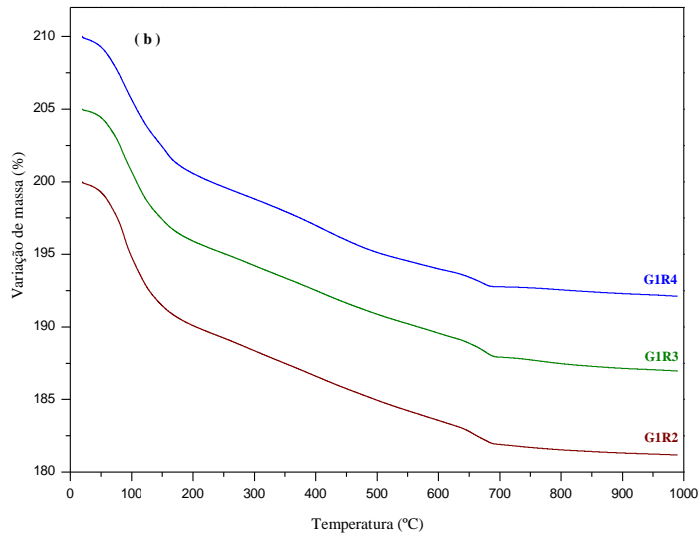


Figura 7: ATD (a); TG (b) das argamassas geopoliméricas.

A Figura 8 apresenta os espectros de difração e de raios-X de argamassas geopoliméricas. A presença de metacaulinita é confirmada por um pico ($2\theta=12^\circ$). Constatam-se ainda a presença de picos de quartzo ($21.3^\circ, 26.9^\circ, 40^\circ, 50^\circ, 60^\circ, 62^\circ, 64^\circ$ and 67°) e de calcita o que mostra que estes minerais não são dissolvidos durante a geopolimerização. A presença de um zeólito é visível nos espectros das três argamassas, o qual ocorre para o mesmo valor de 2θ (31°) embora com diferentes intensidades. Estes costumam ser visíveis em geopolímeros com um elevado teor de água [21].

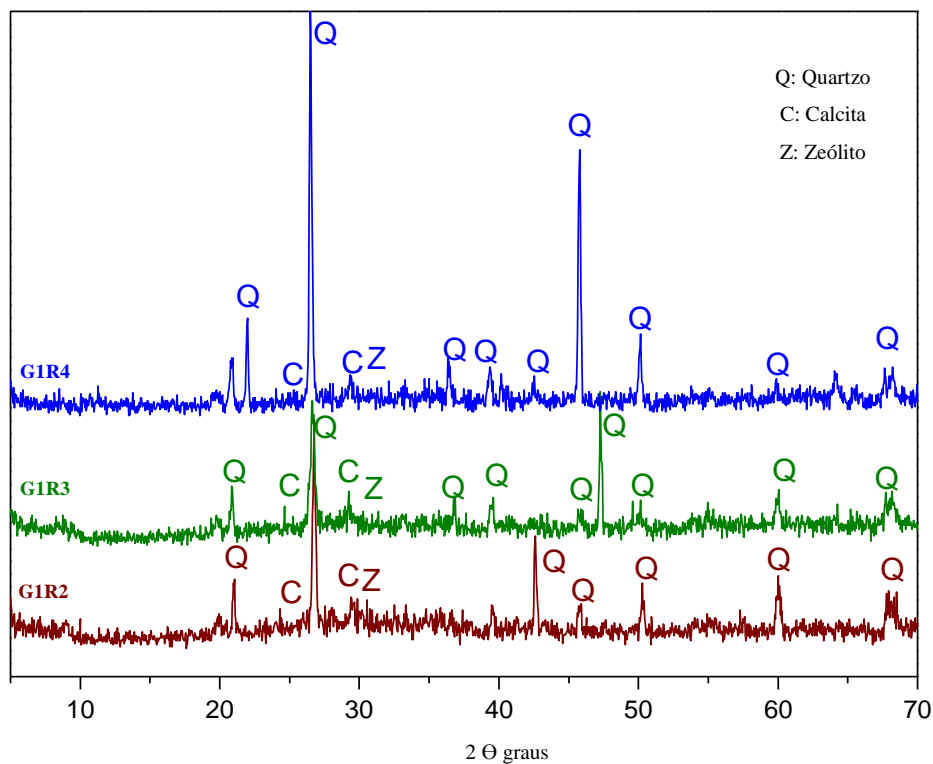


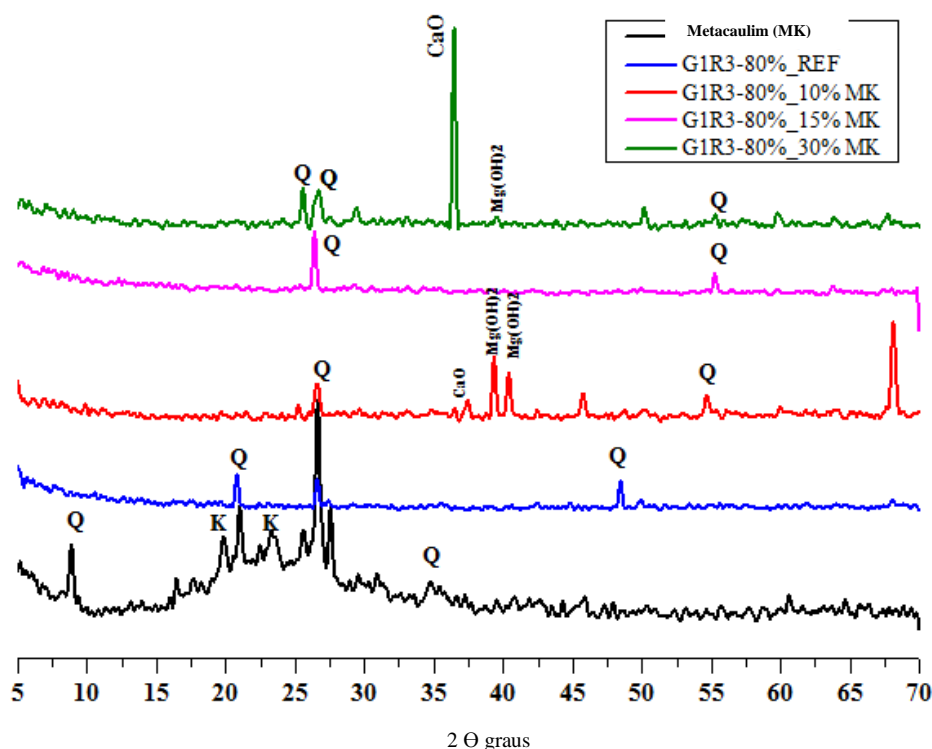
Figura 8: Espectros de difração de raios-X das argamassas geopoliméricas

A Figura 9 apresenta espectros de difração de raios-X de argamassas geopoliméricas elaboradas a partir da composição G1 R3 quer com substituição de argila da Tunisia por metacaulim quer também com substituição da mesma argila por cinzas volantes.

As curvas da espectroscopia de infravermelhos de argamassas geopoliméricas são apresentadas na Figura 10. Nela são visíveis vibrações características de aluminossilicatos. Nota-se uma mudança de 975 cm^{-1} para valores inferiores que corresponde à vibração das bandas de Si–O–Al e Si–O–Si associadas à reação de geopolymerização. O valor de 870 cm^{-1} corresponde à vibração do Si–OH. As vibrações do Al–O–Si estão associadas às bandas entre $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. A absorção de 782 cm^{-1} corresponde à presença de quartzo [22]. A presença de carbonatos é confirmada pelo alongamento vibracional da banda entre $1413\text{ e }1433\text{ cm}^{-1}$ [23].

O dióxido de carbono atmosférico reage com partículas de sódio livre gerando carbonato de sódio. A presença de água está associada ao valor da banda em 1645 cm^{-1} . À medida que se processa a cura das argamassas geopoliméricas estas bandas apresentam uma redução da sua intensidade. Esta redução também pode ficar a dever-se à presença de estruturas zeolíticas (fases cristalinas) que necessitam de mais moléculas de água do que a fase geopolimérica (amorfa).

A Figura 11 apresenta as curvas da espectroscopia de infravermelhos de argamassas geopoliméricas elaboradas a partir da composição G1 R3 quer com substituição de argila da Tunisia por metacaulim quer também com substituição da referida argila por cinzas volantes. As bandas na região $1000\text{ e }1004\text{ cm}^{-1}$ correspondem à ligação Si–O–Si [24–26]. As bandas em 776 cm^{-1} e 692 cm^{-1} confirmam a presença de quartzo [27]. Já as pequenas bandas ($1420, 1422\text{ cm}^{-1}$ e 1489 cm^{-1}) estão associadas ao alongamento assimétrico das ligações O–C–O do CO_3^{2-} comprovativas da carbonatação atmosférica das diferentes argamassas geopoliméricas.



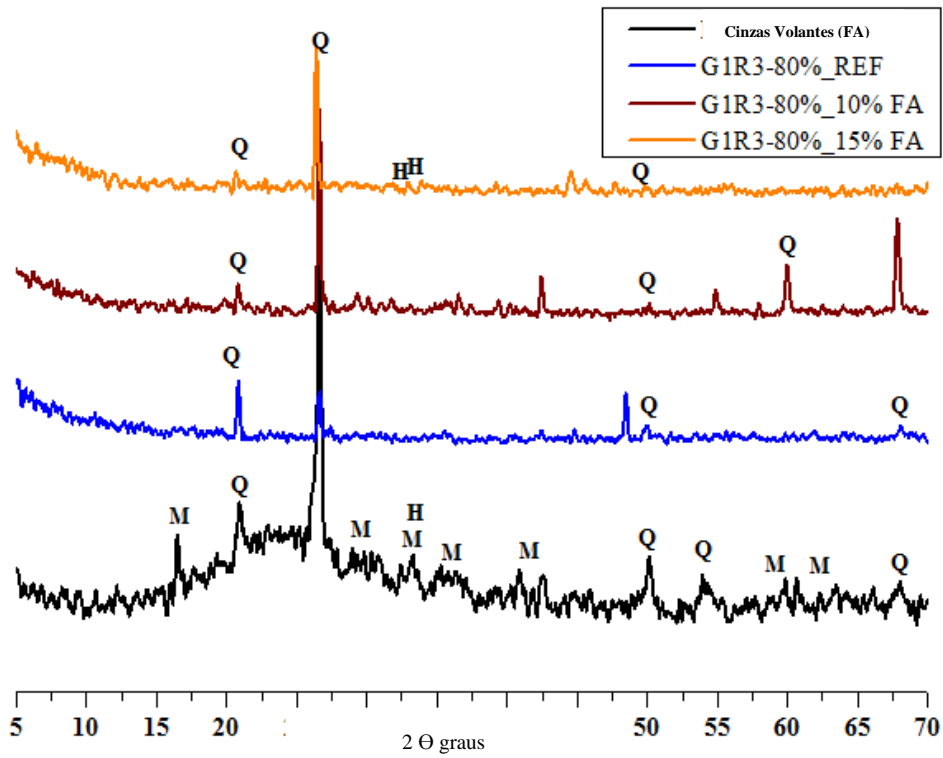


Figura 9: Espectros de difração de raios-X de argamassas geopoliméricas elaboradas a partir da composição G1 R3: a) com substituição de argila por metacaulim; b) com substituição de argila por cinzas volantes

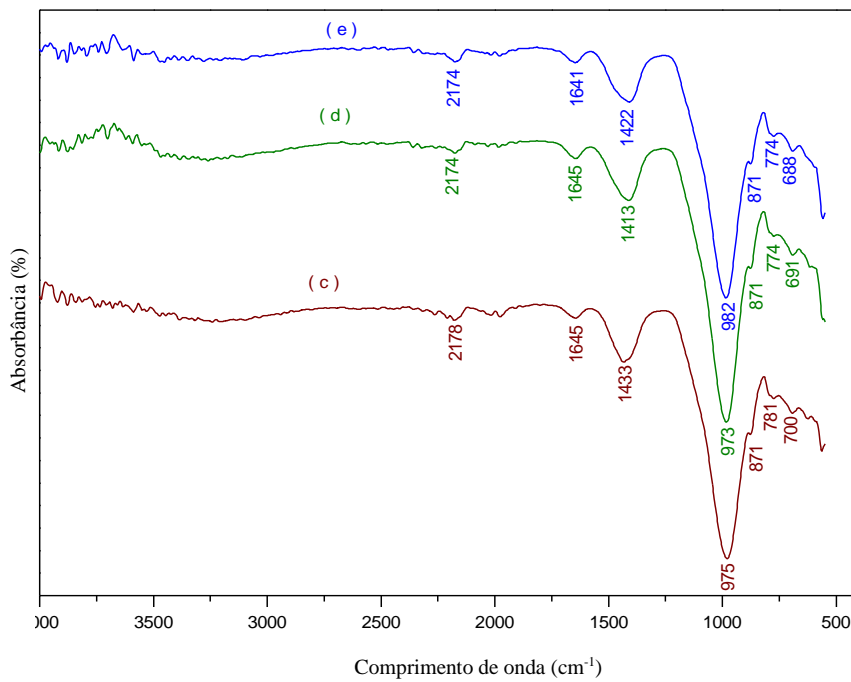


Figura 10: Espectros de espectroscopia de infravermelhos de argamassas geopoliméricas

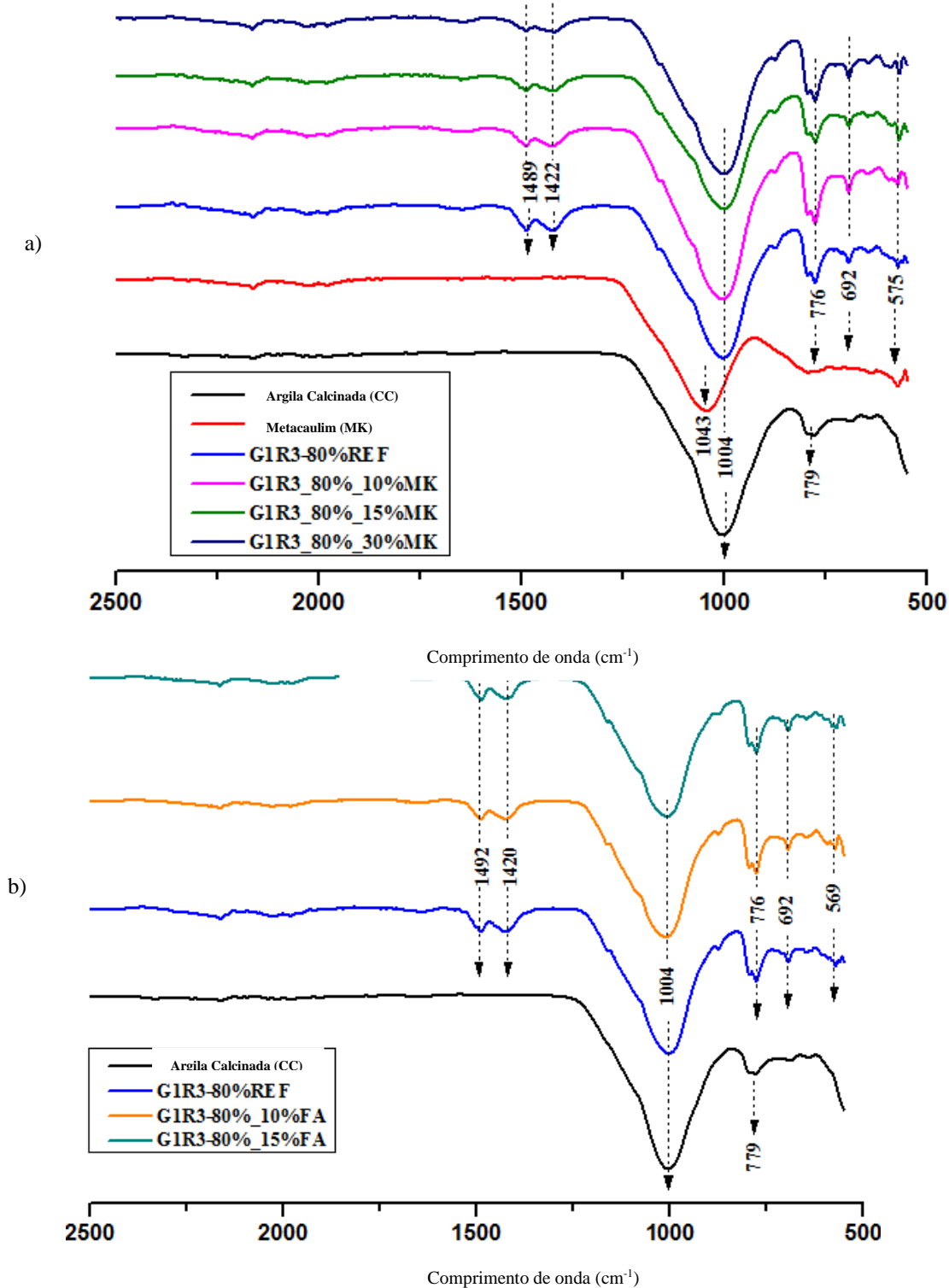


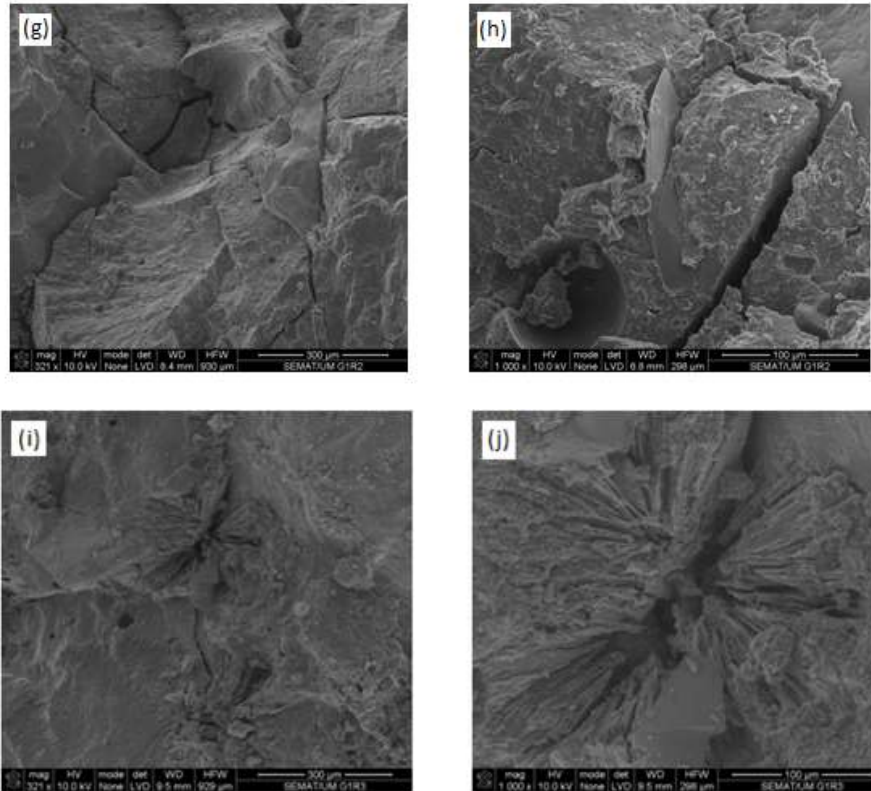
Figura 11: Espectros de espectroscopia de infravermelhos de argamassas geopoliméricas elaboradas

a partir da composição G1 R3: a) com substituição de argila por metacaulim; b) com substituição de argila por cinzas volantes

A Figura 12 apresenta imagens da microestrutura das argamassas geopoliméricas estudadas na fase 1. Comprova-se a existência de uma microestrutura homogênea nas diferentes argamassas a par de alguma microfissuração provocada pela elevada de retração daquelas [28].

A Figura 13 apresenta imagens da microestrutura das argamassas geopoliméricas elaboradas a partir da composição G1 R3 quer com substituição de argila da Tunisia por metacaulim quer também com substituição de argila por cinzas volantes. As mesmas confirmam que a argamassa com 30% (f) de metacaulim não apresenta microfissuração o que está de acordo com o facto desta argamassa ter apresentado o menor valor de retracção.

As imagens mostram também a presença de partículas que não reagiram durante a fase de geopolimerização e também a presença de alguma macro e micro porosidade (b).



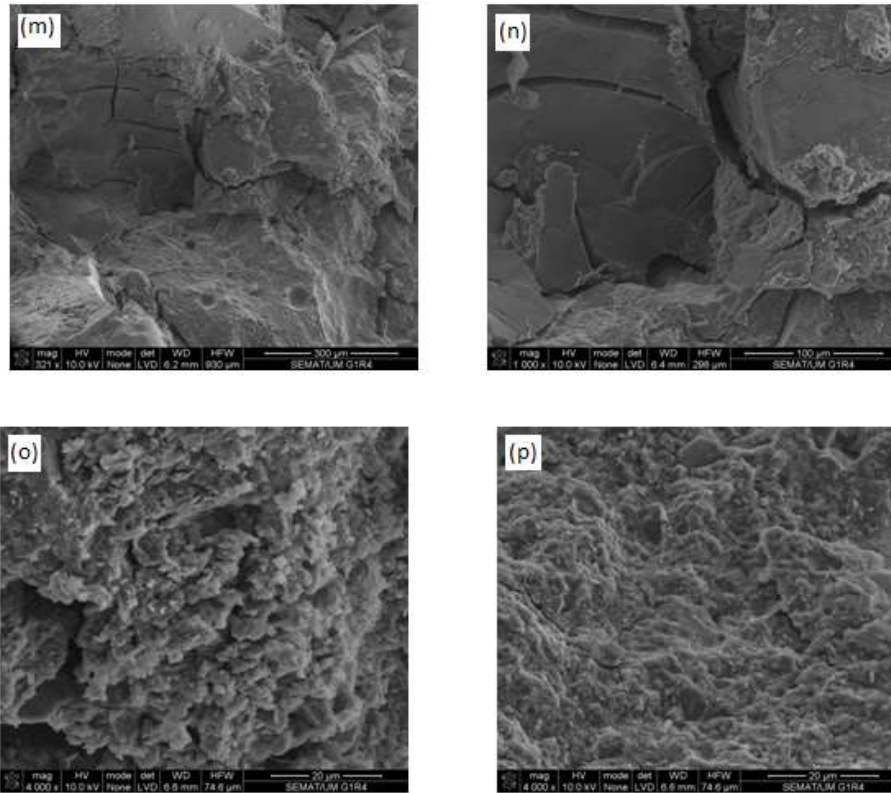
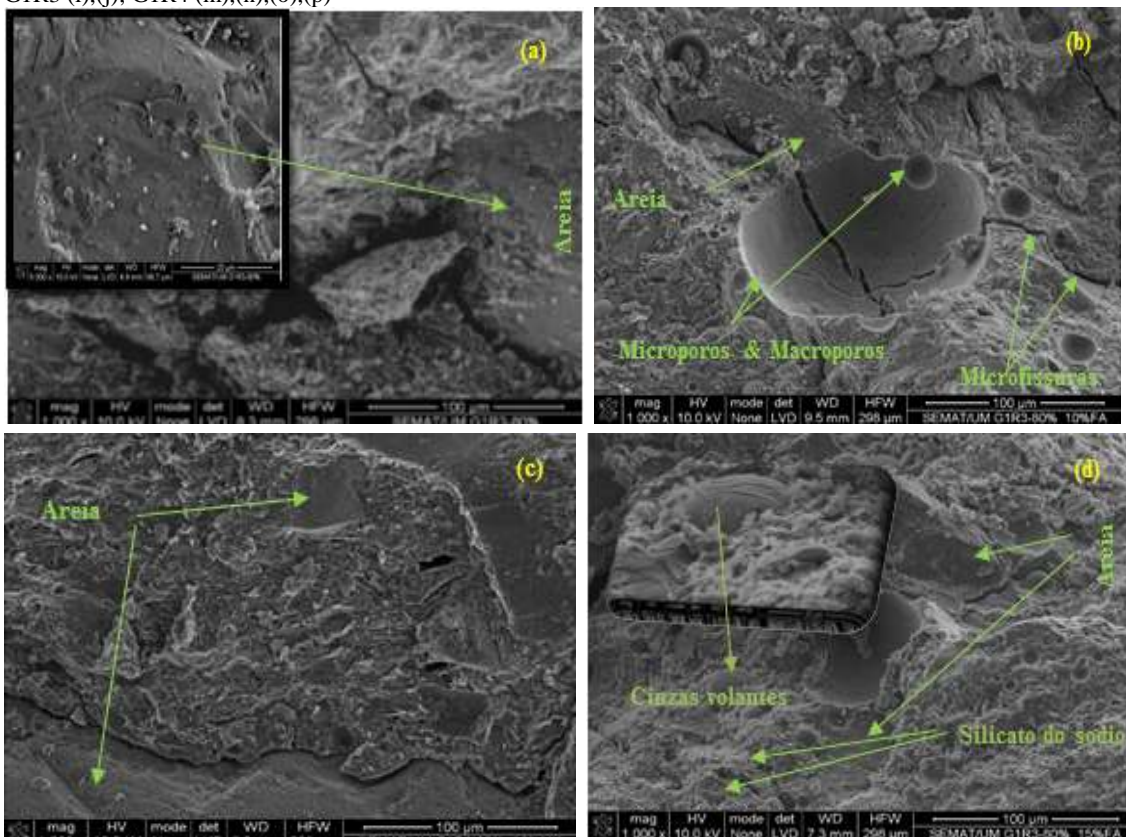


Figura 12: Microestrutura de argamassas geopoliméricas: G1R2 (g),(h);

G1R3 (i),(j); G1R4 (m),(n),(o),(p)



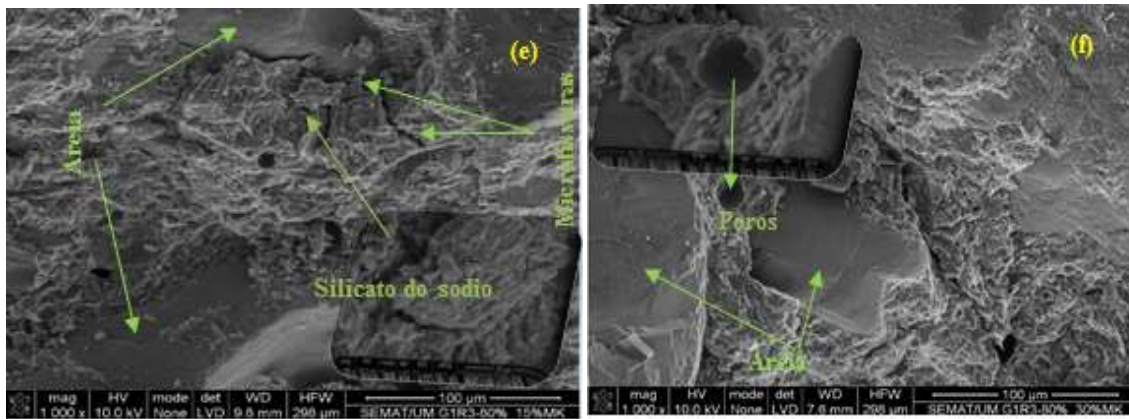


Figura 13: Microestrutura de argamassas geopoliméricas elaboradas a partir da composição G1 R3:

- a) (G1R3-80%_ REF); b) G1R3-80%-10%FA; c) G1R3-80%-10%MK; d) G1R3-80%-15%FA;
e) G1R3-80%-15%MK; f) G1R3-80%-30%MK

4. CONCLUSÕES

Os custos associados à reabilitação de estruturas de concreto apresentam valores astronômicos rondando vários triliões de dólares. As investigações sobre argamassas de reabilitação assumem nesse contexto uma particular importância. O presente artigo analisou argamassas geopoliméricas à base de argilas da Tunísia calcinadas. Foi feita uma caracterização das propriedades da argila utilizada com recurso a análise térmica diferencial e termogravimétrica, difração de raios-X, espectroscopia de infravermelhos e microestrutura. Foi também feita uma análise dos produtos de hidratação das argamassas que comprovou a existência de fases geopoliméricas.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] DAVALOS, J.F. Advanced materials for civil infrastructure rehabilitation and protection, Seminar at The City College of New York, New York, 2012.
- [2] HOLLAWAY, LC., “Key issues in the use of fibre reinforced polymer (FRP) composites in the rehabilitation and retrofitting of concrete structure”, In: Karbhari, V.M., Lee, L.S. (Eds.), *Service life estimation and extension of civil engineering structures*, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, 2011.
- [3] EMMONS, P., VAYSBURD, A. “Factors affecting the durability of concrete repair: the contractor's viewpoint”, *Construction and Building Materials*, v.8, pp.5-16, 1994.
- [4] EMMONS, P., VAYSBURD, A. “Total system concept - necessary for improving the performance of repaired structures”, *Construction and Building Materials*, v.10, pp.69-75, 1996.
- [5] PACHECO-TORGAL, F., FUCIC, A., JALALI, S. *Toxicity of Building Materials*, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, 2012.
- [6] PACHECO-TORGAL, F., LABRINCHA, J.A., JALALI, S., et al., *Eco-efficient concrete*, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, 2013.
- [7] VAN DEVENTER, J., PROVIS, J., DUXSON, P., “Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement”, *Minerals Engineering*, v. 29, pp.89-104, 2012.
- [8] PACHECO-TORGAL, F., CASTRO-GOMES, J., JALALI, S. “Alkali – activated binders: a review Part 1 Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products”, *Construction and Building Materials*, v.22, pp.1305-1314, 2008.
- [9] PACHECO-TORGAL, F., CASTRO-GOMES, J., JALALI, S. “Alkali – activated binders: a review Part 2 About materials and binders manufacture”, *Construction and Building Materials*, v.22, pp.1315-1322, 2008.
- [10] LI, C., SUN, H., LI, L. “A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements”, *Cement and Concrete Research*, v.40, pp.1341-1349, 2010.
- [11] PROVIS, J.L. “Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?”, *Materials and Structures*, v.47, pp.11-25, 2014.
- [12] PACHECO-TORGAL, F., ABDOLLAHNEJAD, Z., MIRALDO, S., et al., “An overview on the poten-

tial of geopolymers for concrete infrastructure rehabilitation”, *Construction and Building Materials*, v.36, pp.1053-1058, 2012.

[13] PACHECO-TORGAL, F., CASTRO-GOMES, J., JALALI, S. “Adhesion characterization of tungsten mine waste geopolymeric binder. Influence of OPC concrete substrate surface treatment. *Construction and Building Materials*, v.22, pp.154–61, 2008.

[14] KHAN, M.I., ALMUSALLAM, T.H., ALSAYED, S.H., *et al.*, Bond characteristics of substrate concrete and repair materials, Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting III - Proceedings of the 3rd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting, ICCRRR 2012, pp. 1041-1045, 2012.

[15] MACKENZIE, RC. The differential thermal investigation of clays, London, Mineralogical Society, 1957.

[16] BOUAZIZ, R., ROLLET, AP. L’analyse thermique, L’examen des processus chimiques, Tome 2, Paris, Gautier-Villars; 1972.

[17] KAKALI, G., PERRAKI, T., TSIVILIS, S. *et al.*, “Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity”, *Applied Clay Science*, v.20, pp.73–80, 2001.

[18] ZHANG, M., WRUCK, B., GRAEME – BARBER, A., *et al.*, “Phonon-spectroscopy on alkali-feldspar: phase transitions and solid solutions”, *American Mineralogist*, v. 81, 92-104, 1996.

[19] COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach, In Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000

[20] HOLLAS, J.M., *Modern spectroscopy*. 3rd edition, John Wiley & Sons Ltd New York, 1996

[21] WANG, H., LI, H., YAN, F. “Synthesis and mechanical properties of metakaolin-based geopolymer”, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.268, pp.1–6, 2005.

[22] LIN, X., YAN, Z., WANG, H., *et al.* “In-situ synthesis of NaY zeolite with coal-based kaolin”, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v.12, pp.63–70, 2003.

[23] FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PALOMO, A., “Mid-infrared spectroscopic studies of alkali activated fly ash structure”, *Microporous Mesoporous*, v.86, pp.207–14, 2005.

[24] PHAIR, J.W., VAN DEVENTER, J.S.J., “Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers”, *International Journal of Mineral Processing*, v.66, pp.121–43, 2002.

[25] LAZARER, A.N., *Vibrational Spectra and Structure of silicates*, Consultants Bureau, New York/London, 1972.

[26] NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, Chichester, 1997.

[27] CRIADO, M., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PALOMO, A., “Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study ", *Microporous and Mesoporous Materials*, v.106, pp.180–191, 2007.

[28] TAHRI, W., SAMET, B., PACHECO-TORGAL, F., *et al.*, “Shrinkage and mechanical performance of geopolymeric mortars based on Tunisian clay”, *Chemistry and Materials Research* v.4, N°1, pp 6-11, 2013.