

# ESTABILIZAÇÃO DE SOLOS COM GEOPOLÍMEROS PARA CAMADAS DE LEITO DE ESTRADAS

## SOIL STABILIZATION WITH GEOPOLYMERS FOR ROAD CAPPING LAYERS

Rodrigues, Carlos; *Instituto Politécnico da Guarda, Guarda, Portugal, crod@ipg.pt*  
Rodrigues, Pedro; *Instituto Politécnico da Guarda, Guarda, Portugal, prodrigues@ipg.pt*  
Cruz, Nuno; *Mota-Engil, Porto, Portugal, NunoCruz@mota-engil.pt*  
Rios, Sara; *CONSTRUCT-GEO, FEUP, Porto, Portugal, sara.rios@fe.up.pt*  
Viana da Fonseca, António; *CONSTRUCT-GEO, FEUP, Porto, Portugal, viana@fe.up.pt*

### RESUMO

Este trabalho relata a utilização de uma técnica de melhoramento de solos, que compreende a utilização de cimentação artificial produzida por ativação alcalina de materiais aluminossilicatados. A técnica utilizada incorporou resíduos de centrais termoelétricas (cinzas volantes) aos solos a tratar, constituindo a fonte de aluminossilicatos e um ativador alcalino composto por dois reagentes, o hidróxido de sódio (NaOH) e o silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). A ativação alcalina das cinzas volantes resultou num gel cimentício que uniu as partículas de solo, melhorando consideravelmente a sua resistência e deformabilidade. Contudo, um conjunto de ensaios de permeabilidade com recolha de água de percolação revelou que sob o ponto de vista ambiental a técnica apresenta ainda alguns constrangimentos, já que as análises químicas efetuadas revelaram a existência de concentrações superiores aos valores limite de emissão para o Cr, Cd, Al, e pH, além de concentrações elevadas de Na e Si que podem colocar em causa o equilíbrio dos ecossistemas.

### ABSTRACT

This paper describes the use of a soil-improving technique, which comprises the use of artificial cement soil produced by alkaline activation of aluminosilicate materials. The technique used fly ash, produced by a Portuguese coal-fired thermo-electric power plant, constituting the source of aluminosilicate, and an alkaline activator that comprising two reagents: a sodium hydroxide (NaOH) and a sodium silicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), which were added to the soil. The alkaline activation of fly ash resulted in a cementitious gel that bonds the soil particles, improving its strength and deformability. However, a range of permeability tests with collection of percolation water showed that from an environmental point of view the technique can be improved, since chemical analyses including spectroscopic techniques have revealed the existence of high values of the physico-chemical parameters, higher than recommended or even allowed to.

### 1 - INTRODUÇÃO

O presente trabalho foi realizado no âmbito de um programa QREN (Quadro de Referência Estratégico Nacional) – Programa ECOSOLO solução inovadora de estabilização de solos com resíduos para plataformas de infraestruturas rodoviárias (FCOMP-01-0202-FEDER-038899), cujo objetivo se centrou no estudo de uma nova solução para tratamento de solos de estradas de baixo custo, incorporando cinzas volantes provenientes de resíduos inertes resultantes da queima de carvão. Este tipo de vias de comunicação tem particular incidência em África e na América Latina, regiões onde atualmente laboram bastantes empresas nacionais e onde a empresa promotora (MOTA-ENGIL) tem obras e interesses estratégicos de internacionalização, em especial em obras de estradas e linhas férreas. O tratamento consiste na ativação alcalina de cinzas volantes previamente misturadas com o solo, de cujas reações químicas resulta um gel cimentício que une as partículas de solo de modo semelhante a um tratamento com cimento Portland convencional, mas com menor produção de dióxido de carbono. Esta solução tem sido estudada em outras áreas de aplicação (por exemplo no fabrico de betões), mas a sua aplicação ao tratamento de solos é ainda incipiente, principalmente no caso da estabilização de solos para plataformas de infraestruturas de transporte onde é mais frequente a utilização de misturas de solo com cimento Portland e/ou cal aérea. A existência de uma solução mais económica e amiga do ambiente poderá traduzir-se em importantes benefícios dados os volumes envolvidos neste tipo de obras.

Com este enquadramento, a MOTA-ENGIL em conjunto com a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) e o Instituto Politécnico da Guarda (IPG), promoveram a realização de um projeto para avaliar os principais benefícios mecânico-estruturais da solução, a previsão de performance ao longo do tempo de vida útil, o enquadramento ambiental da solução e os principais problemas na sua aplicação à escala industrial.

Sobre as várias misturas que foram experimentadas incidiu um estudo muito rico e aprofundado no âmbito macroestrutural, mecânico e químico dos elementos adicionados às misturas. Sob este ponto de vista, a

variedade de equipamentos agregados à experiência pelos vários laboratórios intervenientes e o rigoroso controlo que foi possível estabelecer em ambientes laboratoriais, permitiu a avaliação eficaz dos principais fatores de influência no tratamento, uma vez que foi possível isolar as principais variáveis em estudo. Neste âmbito, foi possível observar o contexto macroestrutural das misturas, avaliar os ganhos de rigidez obtidos com o tratamento, estimar a sua performance mecânica em condições ambientais idênticas às observadas em Bogotá (em câmara fito-climática), conhecer a evolução da permeabilidade e antecipar a sua erodibilidade.

A reação de um aluminossilicato sólido com uma solução aquosa de um hidróxido alcalino, altamente concentrado, e uma solução de um silicato, produz um material aluminossilicato sintético alcalino, genericamente chamada de cimento alcalino-ativado. O uso deste cimento, descrito como material inorgânico com ligações poliméricas (Si-O-Al), pode ser uma solução ambiental para a inertização de resíduos, porque a sua estrutura pode promover a estabilização e imobilização de uma ampla variedade de fontes de resíduos contendo materiais perigosos (Rios et al., 2015). Por outro lado, esta técnica constitui uma solução para o tratamento de solos com características geotécnicas pobres, permitindo melhorar de forma muito substancial as propriedades de resistência e deformabilidade. O trabalho exposto foi conduzido de modo a investigar a possibilidade da utilização do cimento alcalino-ativado no melhoramento de um solo colombiano a utilizar em camadas de leito de estradas, em rodovias de baixo custo, permitindo em simultâneo proceder à inertização de resíduos de centrais termoelétricas.

Neste estudo em particular, avaliou-se o efeito de condições de cura na resistência, permeabilidade, e na qualidade da água de percolação, ao longo do tempo, em plataformas de infraestruturas de transportes, a construir com o solo estabilizado com cimento alcalino-ativado, constituindo-se uma mistura de solo, cinzas volantes, silicato de sódio e hidróxido de sódio.

## **2 - MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 - Materiais**

O solo alvo de tratamento corresponde a um solo colombiano, classificado como uma areia siltosa (SM) de acordo com o sistema de Classificação Unificada (ASTM D2487, 2006). O solo é proveniente da pedreira de "EL Cajón de Copérnico", localizada no lugar de *Soacha*, a sul de Bogotá.

As cinzas utilizadas na ativação alcalina foram produzidas na central termoelétrica do Pego e são classificadas de acordo com a classificação ASTM C618 (2012) como sendo da classe F, devido ao seu reduzido teor em cálcio. As cinzas da classe F foram utilizadas como fonte de material para promover a cimentação por ativação alcalina, já que a presença de cálcio em quantidade elevada interfere com o processo de polimerização e modifica a microestrutura (Gourley, 2003). O ativador alcalino foi produzido misturando uma solução de silicato de sódio comercial (SS) com uma solução de hidróxido de sódio (HS) preparado para a concentração desejada, por dissolução de hidróxido de sódio em água. A solução SS apresentava uma densidade aparente de 1,464 g/cm<sup>3</sup> a 20° C, numa proporção SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O em peso de 2,0 (razão molar de 2,063) e uma concentração de Na<sub>2</sub>O na solução de 13,0%. Os flocos de HS tinham uma densidade das partículas de 2,130 a 20° C (99% em peso).

### **2.2 - Composição da mistura**

As cinzas utilizadas foram previamente secas e destorroadas e armazenadas em invólucros hermeticamente fechados. Para a preparação da solução de HS, os flocos foram misturados com água no dia anterior à moldagem do provete, de modo a que a mistura arrefecesse durante a noite.

Para a moldagem dos provetes, em primeiro lugar foram separadas e pesadas as quantidades de solo e cinzas necessárias. O HS, no estado líquido, foi misturado com o SS líquido, formando assim a solução alcalina designada de ativador. Após a preparação dos materiais, procedeu-se à mistura do solo com as cinzas numa misturadora automática, juntando-se depois a solução alcalina até obter uma mistura homogênea.

As misturas utilizadas apresentam-se no Quadro 1. Foi utilizada uma percentagem de 10% em cinzas e duas relações de silicato de sódio/hidróxido de sódio (SS/HS), designadamente 0,5 e 1,0 em peso, bem como duas concentrações diferentes de HS (7,5 e 12,5 M), que correspondem a três tipos de misturas. Cada mistura foi identificada como se segue: a letra A corresponde ao teor de cinzas volantes; o número que se segue à letra A, 0,5 ou 1, corresponde à relação SS/HS, e o número que se segue à letra C, 7 ou 12, corresponde à concentração molal de HS (7,5 ou 12,5 M).

Quadro 1 – Composição das misturas

Designação	% de cinzas	Peso volúmico seco (kN/m <sup>3</sup> )	Teor em líquido (%)	SS/SH (wt)	Concentração da solução SH (M)
A05C7	10	19,92	8,0	0,5	7,5
A05C12	10	19,92	8,0	0,5	12,5
A1C7	10	19,92	8,0	1,0	7,5

### 2.3 - Preparação dos provetes

As misturas foram compactadas de acordo com os resultados de ensaios de compactação pesada (ensaio Proctor Modificado) realizados sobre o solo e sobre uma mistura de solo e cinzas. As misturas foram sujeitas a compactação estática, segundo a norma ASTM D1632 (1996), de modo a reproduzir as condições ótimas do ensaio de compactação pesada. Assim, a compactação foi sempre realizada no ponto ótimo da curva de compactação correspondente a cada percentagem de cinzas ( $w_{opt}$ ;  $\gamma_{dmax}$ ), sendo o teor de humidade ótimo, o teor em ativador (ou teor em líquido) e não o teor em água, definido pela razão em peso entre a quantidade de ativador e quantidade de solo e cinzas. No Quadro 2 apresentam-se as quantidades utilizadas na constituição dos provetes.

Quadro 2 – Quantidades de cada mistura.

Série	Concentração (mol/L)	SS/HS	NaOH (g)	H <sub>2</sub> O (g)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (g)	Mistura no molde (g)
Solo: 1069,0 g Cinza: 106,9 g 10% cinzas 8% teor em líquido $\gamma_d=19,92$ kN/m <sup>3</sup>	7,5	0,5	14,5	48,2	31,4	1209,5
	12,5		20,9	41,8		
	7,5	1,0	10,9	36,2	47,0	

### 2.4 - Cura dos provetes

O processo de cura dos provetes foi efetuado com a reprodução das condições ambientais da cidade de Bogotá. Procedeu-se inicialmente à análise dos dados climatológicos fornecidos pela Universidade Militar de Nova Granada (Bogotá, Colômbia), relativos à estação climatológica da Universidade AGROP-UDCA em Bogotá, cuja responsabilidade do registo é do IDEAM - INSTITUTO DE HIDROLOGIA, METEOROLOGIA Y ESTUDIOS AMBIENTALES da Colômbia. Os dados existentes referem-se a um período de 23 anos, ocorrido entre 1989 e 2012 e dele constam os valores médios mensais, entre outros, da humidade relativa e da temperatura. Foram então concebidos ciclos de variação de temperatura e humidade numa câmara fitoclimática (Figura 1), utilizada para a cura dos provetes, que simulassem as condições máximas e mínimas, relativas aos valores médios, de tal forma que em 24h ocorressem durante as primeiras 12h, as condições mensais de temperatura mínima e humidade máxima e, nas restantes 12h, as condições mensais de temperatura máxima e humidade mínima.



Figura 1 – Aspeto da câmara fitoclimática usada na cura dos provetes

No Quadro 3 ilustram-se as condições ambientais adotadas para simular as condições ambientais naturais na câmara fitoclimática. Refira-se que a programação dos ciclos climáticos compreendeu o retomar automático das condições iniciais dos ciclos de modo que os provetes pudessem curar ininterruptamente durante 28 e 60 dias, ou em alguns casos 90 dias.

Quadro 3 – Condições ambientais de simulação utilizadas na câmara fitoclimática

(Temperatura - t ; Humidade Relativa - HR)					
Tempo	t (°C)	HR (%)	Tempo	t (°C)	HR (%)
12h	14,3	71	12h	13,0	93
12h	15,2	73	12h	13,0	94
12h	15,0	74	12h	13,2	95
12h	14,7	79	12h	12,7	95
12h	14,7	80	12h	13,1	95
12h	14,5	76	12h	13,1	95
12h	14,5	79	12h	13,2	94
12h	14,4	77	12h	13,0	95
12h	14,2	74	12h	12,9	94
12h	14,4	79	12h	13,0	94
12h	14,4	80	12h	13,2	95
12h	14,3	74	12h	12,6	94

### 3 - ENSAIOS REALIZADOS

#### 3.1 - Ensaio de compressão simples

Foram executados ensaios de resistência à compressão simples, de acordo com a norma ASTM D1633 (1996), sobre provetes constituídos unicamente pelo solo a tratar, pelo solo mais cinzas (10% em peso) e sobre provetes das misturas referidas nos Quadros 1 e 2, com diferentes dias de cura. Para o efeito, foi utilizada uma prensa automática com controlo de deslocamento e uma célula de carga automática de 25kN de capacidade.

O solo, com 10% de cinzas, e as 3 misturas especificadas no Quadro 1, foram submetidos a ensaios de resistência à compressão simples (UCS). Os provetes das misturas foram sujeitos a diferentes tempos de cura (0 dias, 28 dias, 60 dias e 90 dias) de modo a avaliar a influência da composição e tempo de cura na resistência dos provetes. Cada ensaio foi repetido três vezes para garantir a representatividade das medições. Apesar de alguma variabilidade, os resultados obtidos expressos na Figura 2 indicam que todas as amostras evidenciam um aumento considerável da resistência em comparação com as amostras de solo não tratado.



Figure 2 – Resultados dos ensaios de compressão simples

A observação da Figura 2 mostra que existe uma melhoria da resistência com o tempo de cura. Além disso, a composição que apresenta melhores resultados é a composição A1C7. Tendo em vista a aplicação do referido tratamento à estabilização do solo na construção de estradas de baixo custo, os resultados indicam que é possível obter solos, após o tratamento, com uma grande resistência, que pode no caso da melhor mistura ir até dez vezes a resistência do solo simples.

### 3.2 - Ensaios de permeabilidade

Foram executados ensaios de permeabilidade em câmara triaxial com 50 kPa de tensão de confinamento. A base das amostras foi submetida a 10 kPa de pressão de água e a parte superior do provete foi ligada à pressão atmosférica. Ou seja, foi utilizado um diferencial de carga hidráulica de 10 kPa de modo a permitir a percolação de água no sentido ascendente no provete. A água de percolação foi recolhida numa proveta e sujeita a análises químicas. Em todas as amostras foram recolhidos apenas os primeiros 150 ml de água de percolação. Os resultados obtidos em 6 ensaios de permeabilidade ilustram-se na Figura 3.

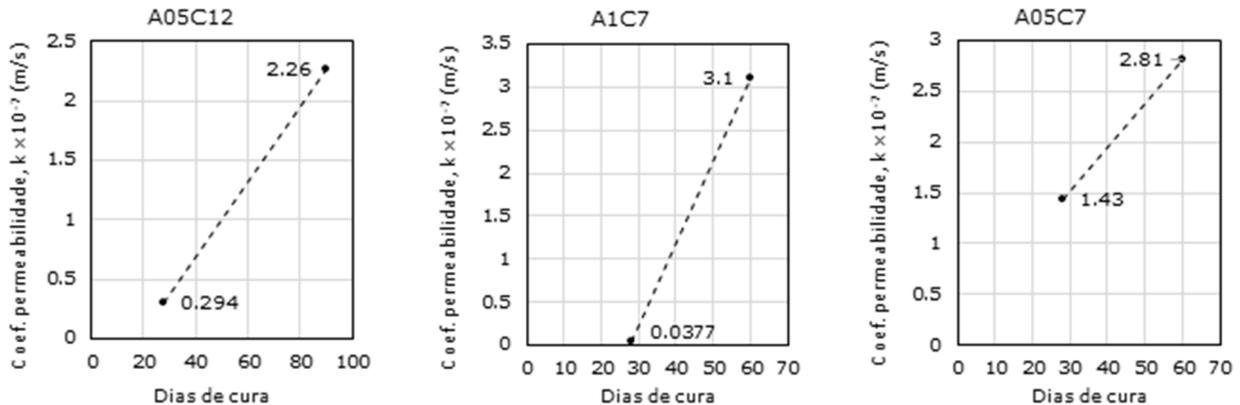


Figure 3 – Resultados dos ensaios de permeabilidade

Os ensaios de permeabilidade permitem observar a ocorrência de uma tendência para o aumento da permeabilidade com o tempo de cura. Esta tendência, contrária relativamente ao que seria de esperar num solo cimentado (Bellezza e Fratolocchi, 2006), poderá estar relacionada com o processo de cura ainda incipiente nestas misturas curadas a temperatura mais baixa. Neste caso, o estabelecimento de ligações químicas durante o processo de cura poderá promover a libertação de espaços vazios entre as partículas, incrementando deste modo a porosidade que, se houver ligação entre os poros, resulta num aumento da permeabilidade.

Foram também executadas várias medições do coeficiente de permeabilidade, num mesmo provete, ao longo do tempo. Em cada medição, foram colhidas as águas efluentes, tendo as mesmas sido sujeitas a análises químicas. A composição utilizada na preparação do provete foi a composição A1C7, tendo o mesmo sido curado durante 28 dias de acordo com as condições ilustradas no Quadro 1. Refira-se que esta composição foi a que revelou melhores propriedades de resistência e melhores características químicas da água de percolação. Foram efetuadas, sucessivamente num mesmo provete, 4 medições de permeabilidade, com recolha aos 150ml, 300ml, 450ml e 600ml. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 4.

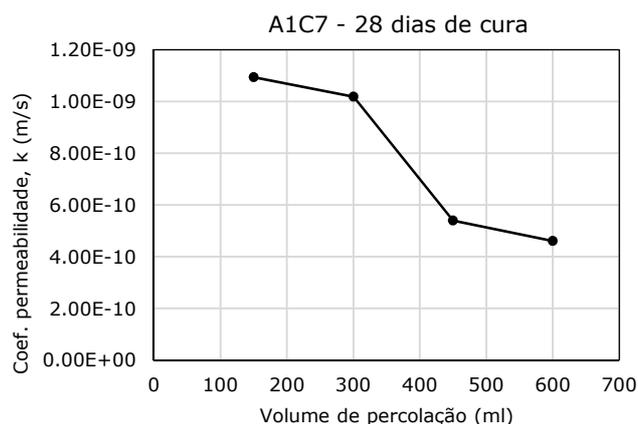


Figure 4 – Resultados dos ensaios de permeabilidade em medições sucessivas numa amostra de composição A1C7 curada durante 28 dias.

Os resultados obtidos podem à primeira vista ser considerados contrastantes com os apresentados na Figura 3. Contudo, eles podem ser explicados por a sucessão de ensaios de permeabilidade ser efetuada com a percolação continuada num mesmo provete. Esta sucessão pode ter gerado o arraste dos elementos livres e conduzido a uma deposição desses elementos nos espaços livres, gerando mais ligações, contudo essa deposição deverá ter diminuído ligeiramente a permeabilidade no provete. Mais ensaios terão que ser realizados para confirmar estas tendências.

### 3.3 - Análises químicas

Quando surge a oportunidade de se aplicar a técnica de cimentação artificial por ativação alcalina para o melhoramento de propriedades, por exemplo, em estradas, estruturas não pavimentadas ou aterros surge de imediato a preocupação de saber, sob o ponto de vista ambiental, que consequências poderão surgir no meio natural, em especial nas linhas de água e nos aquíferos circundantes, quando os mesmos são atingidos por águas que percolam nestas estruturas. No caso em consideração, para estudar o assunto, foi efetuado um conjunto de análises químicas sobre a água de percolação (água da rede) e sobre os fluídos colhidos durante os ensaios de permeabilidade de forma a que comparando as duas se perceba quais os contaminantes que são gerados pela lixiviação.

#### 3.3.1- Equipamentos e técnicas utilizadas

Para a determinação do pH foi utilizado um medidor de pH (Tritralab TIM900, Radiometer) e um sensor de pH (PHC3185-67, Radiometer) calibrado com soluções padrão de pH 4,005±0,010, 7,000±0,010 e 10,012±0,010 (Radiometer analytical). As medições de pH foram efetuadas segundo a norma ISO 10390 (2005). A determinação da condutividade elétrica foi feita com um medidor de condutividade (modelo 150, Orion) e um sensor de condutividade (modelo 012210, Orion) calibrado com uma solução padrão de 12,85±0,35% mS/cm (Radiometer analytical). As medições de condutividade elétrica foram efetuadas segundo a norma ISO 11265 (1994). A determinação dos metais, alcalinos, alcalino-terrosos, metais de transição, semi-metals e outros metais presentes na água de percolação e nos efluentes, foram determinados por espectroscopia de absorção atômica (modelo 906, GBC) com atomização por chama e eletrotérmica (GF3000, GBC). Foram usadas para a calibração do espectrofotómetro soluções padrão comerciais (Johnson Mathey GmbH), com uma concentração de 1000µg/ml de cada elemento em 5% de HNO<sub>3</sub>, com exceção das soluções de alumínio, cromo e níquel, que foram em 5% de HCl. A digestão das amostras foi efetuada de acordo com a norma ISO 11466 (1995). A concentração dos cátions na solução foi determinada através de técnicas espectroscópicas de absorção atômica por chama e por métodos eletrotérmicos (modelo 906, GBC) de acordo com o referido na norma ISO 11047 (1998).

#### 3.3.2- Análises químicas efetuadas às águas de percolação em provetes de diferentes composições e diferentes tempos de cura

No final dos ensaios de permeabilidade, executados sobre provetes de várias composições e diferentes tempos de cura, após percolação e colheita de 150 ml de fluido, efetuaram-se análises químicas. Os resultados obtidos apresentam-se no Quadro 4. Neste quadro apresentam-se também os valores limites de emissão (VLE) relativos a águas residuais, de acordo com o Decreto-Lei nº 236/98, e os resultados da qualidade da água da rede, antes da percolação.

Quadro 4 – Resultados das análises químicas das amostras de águas recolhidas nos ensaios de permeabilidade sobre amostras de 3 composições diferentes e diferentes tempos de cura

Elementos	DL nº 236/98 VLE	Água de percolação	mg/L					
			A05C12- 28d	A05C12- 90d	A05C7- 28d	A05C7- 60d	A1C7- 28d	A1C7- 60d
K	-	0,4	134	53	50	39,1	25	22
Ca	-	16	<0,1	2,6	0,5	0,1	0,1	0,9
Mg	-	1,5	<0,1	0,5	0,9	0,3	<0,1	0,1
Na	-	6,5	42308	8891	11604	20468	15925	11161
Cu	1,0	0,0001	4,7	0,4	1,2	0,6	1,6	0,3
Fe	2,0	0,017	1,0	0,041	2,0	0,7	0,141	0,541
Zn	-	0,2	12	0,2	1,2	0,3	0,3	0,2
Mn	2,0	0,002	0,09	0,020	0,066	0,1	0,028	0,033
Cr	2,0	0,004	5,0	2,6	1,7	0,18	1,7	1,9
Cd	0,2	0,0004	0,179	0,182	0,142	0,328	0,242	0,158
Ni	2,0	0,2	0,4	0,2	0,3	0,4	0,2	0,1
Pb	1,0	0,001	0,7	0,3	0,4	0,6	0,4	0,2
Al	10	0,3	310	16	293	1,3	1416	1,3
Si	-	2,4	6974	48	2132	39,7	8,1	730
pH	6,0-9,0	7,5	12,9	11,4	12,8	11,9	11,9	11,8
Cond. (mS/cm)	-	1,7	3740	695	1047	51,2	705	666

Em geral, os resultados obtidos mostram que a concentração dos elementos químicos, bem como o pH e a condutividade elétrica, diminuem com o aumento do tempo de cura. Estes resultados vêm ao encontro do observado nos ensaios de permeabilidade. Ou seja, as ligações químicas estabelecem-se ao longo do tempo e a fixação dos elementos químicos nessas ligações fazem com que o arraste dos mesmos durante a percolação diminua com o tempo de cura. Observa-se ainda uma maior concentração de sódio na água de percolação da mistura A05C12, em relação a outras composições. Isto poderá resultar da diferença de composição entre as misturas, uma vez que nesta composição foi usada uma solução de HS com uma concentração de 12,5 M, enquanto nas restantes foi utilizada uma concentração de 7,5 M. Por outro lado, tendo em conta a concentração de silicato na água de percolação, a razão molar de SS/HS igual a 0,5, utilizada na preparação do ativador alcalino, parece ser mais favorável do que a proporção molar unitária. As mesmas conclusões são obtidas para a evolução da concentração dos outros elementos químicos analisados ao longo do tempo de cura.

Para a maioria dos parâmetros químicos medidos durante os ensaios, observa-se uma diminuição da concentração na água de percolação com o aumento do tempo de cura. Este facto pode ser atribuído ao estabelecimento de um maior número de ligações químicas na estrutura, diminuindo assim o possível efeito de lixiviação. Contudo, a qualidade da água de percolação apresenta concentrações superiores ao VLE referido no Decreto-Lei nº 236/98 para elementos químicos como o Cd, Cr e Al. Concentrações muito elevadas são também registadas na água de percolação para o Na, Si, e pH. Estes valores podem constituir assim uma ameaça ao equilíbrio dos ecossistemas naturais. Uma vez que estes resultados decorrem, em grande parte, da adição de HS e de SS ao solo a tratar, este problema poderá resultar, em grande medida, de uma composição menos adequada destes reagentes na mistura. Resultados mais adequados foram encontrados por outros autores que trabalham com a técnica de ativação alcalina sem solo (por exemplo Phair, 2001; Phair 2002; Phair et al., 2004).

A utilização de uma menor quantidade de ativador, para a mesma quantidade de solo, e uma mais eficiente forma de obter a mistura poderá diminuir o risco da utilização da técnica de cimentação por ativação alcalina nos solos. Uma nova relação entre os constituintes da mistura de modo a diminuir pelo menos o excesso de HS e de SS, poderá aumentar a eficiência das ligações químicas entre as partículas, diminuindo a permeabilidade e, conseqüentemente, a possibilidade de lixiviação. Um outro facto importante, que pode contribuir para a contaminação da água de percolação é a inclusão de impurezas na composição química das matérias-primas para formação da ativação alcalina. O cálcio e ferro constituintes das cinzas volantes têm o efeito de incrementar a reação durante a polimerização. Essas reações colaterais podem causar grandes alterações nas propriedades do material durante a síntese e no produto final, tal como referido por Duxson et al. (2007). De modo a tentar perceber de que forma evoluíam as ligações por ativação alcalina no tempo e se ocorre ou não estabilização das ligações, efetuaram-se análises químicas sobre as águas de percolação colhidas num mesmo provete (A1C7-28 dias de cura) sujeito a 4 medições sucessivas do coeficiente de permeabilidade (K1, K2, K3, K4). Os resultados obtidos ilustram-se no Quadro 5.

Quadro 5 – Resultados das análises químicas das amostras de águas recolhidas em 4 ensaios de permeabilidade sobre uma amostra de composição A1C7 curada durante 28 dias

Elementos	DL nº	Água de percolação	K1	K2	K3	K4
	236/98 VLE					
mg/L						
K	-	0,4	469	51,5	22,8	13,5
Ca	-	16	0,4	0,4	0,4	0,4
Mg	-	1,5	1	0,7	0,7	0,7
Na	-	6,5	50625	5400	1569	963
Cu	1,0	0,0001	5,0	1,4	0,4	0,2
Fe	2,0	0,017	20,2	3,4	2,7	2,4
Zn	-	0,2	4	1,4	0,9	0,9
Mn	2,0	0,002	1,9	0,2	0,1	0,1
Cr	2,0	0,004	4	0,3	0,1	0,1
Cd	0,2	0,0004	0,7	0,04	0,03	0,03
Ni	2,0	0,2	0,5	0,4	0,2	0,2
Pb	1,0	0,001	1,3	0,7	0,3	0,2
Al	10	0,3	19,5	6,4	4,1	4,6
Si		2,4	1358,6	213,6	50,9	6,4
pH	6,0-9,0	7,5	12,4	12,3	12,2	11,9
Cond. (mS/cm)	-	1,7	91,2	29,2	10,4	5,97

Da observação do Quadro 5 verifica-se que ocorre, na quase totalidade dos elementos, uma diminuição da concentração com o evoluir da percolação. No mesmo sentido ocorre a evolução do pH e da condutividade elétrica. Estes resultados parecem indicar que a quantidade de ativador utilizada na mistura não foi totalmente usado no estabelecimento de ligações cimentícias, resultando daí a ocorrência de uma quantidade significativa de material na forma livre e, portanto, sujeito ao processo de lixiviação pelas águas de percolação. Os resultados mostram que depois destes materiais em excesso serem arrastados numa primeira fase, tende a sua saída a diminuir substancialmente e posteriormente a estabilizar.

Convém referir que é já reconhecido que as propriedades dos materiais resultantes da ativação alcalina são altamente dependentes das condições de cura (Izquierdo et al., 2010) e especialmente da temperatura de cura (Palomo et al., 1999; Andini et al., 2008). Como os ensaios foram realizados a temperaturas relativamente baixas (cerca de 13°C), é possível que os resultados apresentados tenham sido significativamente afetados pelas condições de cura.

Recentemente, a utilização de cinzas volantes em cimentos de ativação alcalina estão a atrair significativo interesse comercial, já que os regulamentos de alguns países ocidentais focam-se nesta altura na reciclagem de cinzas provenientes de centrais de combustão de carvão em produtos de elevado valor acrescentado, uma vez que seu uso leva a um menor consumo de recursos naturais e, conseqüentemente, a uma diminuição da produção líquida de dióxido de carbono (Davidovits, 2005). Por outro lado, os cimentos de ativação alcalina têm propriedades que os tornam atraentes como fonte de cimentação, como endurecimento rápido, resistência à compressão elevada e precoce, boa resistência a ataque de ácidos e durabilidade elevada a longo prazo (Davidovits, 1988).

#### **4 - CONCLUSÕES**

- a) As composições utilizadas na estabilização dos solos com resíduos para plataformas de infraestruturas de transporte, estudados neste programa, mostraram que se desenvolvem melhorias muito significativas das propriedades geotécnicas dos materiais. Das três composições estudadas, verificou-se que a que melhor resultado apresentou foi a composição A1C7, quando comparada com as composições A05C12 e A05C7.
- b) Os ensaios de permeabilidade revelaram que a ordem de grandeza do coeficiente de permeabilidade dos materiais cimentícios, obtidos por ativação alcalina e compactados com compactação da ordem de grandeza do peso volúmico seco máximo, obtido em ensaios de compactação pesada, é inferior a  $10^{-7}$  m/s. Este constitui um fator positivo quando está em questão o tratamento de corpos de aterro com ligantes alcalinos. Contudo, apesar de reduzido, esse valor não é nulo e como se poderá entender dos resultados das análises químicas, a percolação de lixiviados para fora do corpo do aterro poderá constituir um severo revés ambiental.
- c) Os coeficientes de permeabilidade, obtidos em ensaios desenvolvidos em amostras de diferentes composições de ativador alcalino, tendem a aumentar com o tempo de cura.
- d) As análises químicas efetuadas nas águas de percolação mostram a ocorrência de concentrações muito elevadas de alguns elementos, em especial de Na, K, Al e Si. Para além disso, observa-se igual realidade para os valores de pH e de condutividade elétrica. Este facto mostra que nem todo o material constituinte do ativador foi utilizado no desenvolvimento de ligações cimentícias, sendo facilmente lixiviado por águas de percolação.
- e) Alguns elementos considerados indesejáveis apresentam concentrações nas águas de percolação que ultrapassam os VLE (Decreto-Lei nº 236/98), nomeadamente os elementos químicos Cu e Zn. Foram ainda detetados valores elevados de substâncias consideradas tóxicas, designadamente, Cd, Cr, Ni e Pb, o que sob o ponto de vista ambiental pode colocar entraves à utilização desta técnica para a constituição de aterros em vias de comunicação de baixo custo, não revestidas.
- f) Ensaio de permeabilidade sucessivos desenvolvidos em uma amostra de composição A1C7 revela a tendência para uma diminuição do coeficiente de permeabilidade com o aumento de volume de água percolada. Este facto poderá traduzir a ocorrência de deposição de alguns elementos nos espaços vazios com desenvolvimento de ligações cimentícias.
- g) As preocupações ambientais, com a utilização da técnica de ativação alcalina no tratamento de solos poderá ser limitada, caso se utilizem composições de solo, cinzas e ativador que potenciem o estabelecimento de uma maior quantidade de ligações químicas, com a quantidade ideal de ativador. Ou seja, os problemas ambientais decorrentes da utilização da técnica de ativação alcalina, que neste estudo ficaram patentes, podem ser minimizados e até ultrapassados, caso se efetue um estudo para encontrar a composição mais favorável, ou seja, aquela que garanta a

qualidade das propriedades geotécnicas com a menor quantidade de ativador e com o menor impacto no meio ambiente.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado ao abrigo do Projeto ECOLOSO (referência FCOMP-01-0202-FEDER-038899), financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do Programa Operacional Fatores de Competitividade (POFC) do Quadro de Referência Estratégico Nacional (QREN), no âmbito do Sistema de Incentivos à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico. Os autores gostavam ainda de agradecer à empresa PEGOP, Energia Elétrica, S.A, que gere a central termoeletrica do Pego, pelo fornecimento das cinzas, bem como o apoio financeiro dado pelo MCTES/FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia do Ministério da Ciência e Ensino Superior) na bolsa SFRH/BPD/85863/2012, co-financiada pelo Fundo Social Europeu do programa POCH, e no projeto CONSTRUCT (POCI-01-0145-FEDER-007457) financiado pelo COMPETE 2020.

## REFERÊNCIAS

- Andini, S., R. Cioffi, F. Colangelo, T. Grieco, F. Montagnaro and L. Santoro (2008). Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. *Waste Management* 28: 416-423.
- ASTM C618 (2012). Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. *ASTM Int. Annu. B. Stand.*, Vol. 04.02, 1-5.
- ASTM D1632 (1996). Standard Practice for Making and Curing Soil-Cement Compression and Flexure Test Specimens in the Laboratory.
- ASTM D1633 (1996). Standard Test Methods for Compressive Strength of Molded Soil-Cement Cylinders.
- ASTM D2487 (2006). Standard practice for classification of soils and engineering purposes (Unified Classification System). *ASTM Int. Annu. B. Stand.* Vol. 04.08, 1-5.
- Bellezza e Fratolocchi (2006). Effectiveness of cement on hydraulic conductivity of compacted soil-cement mixtures. *Ground improvement*, Vol. 10(2), 77-90.
- Davidovits, J. (1988) Geopolymeric reactions in archaeological cements and in modern blended cements, in: J. Davidovits, J. Orlinski (Eds.), *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer'88*, Vol. 1, Compiegne, France, 1-3 June, 1988, pp. 93-106.
- Davidovits, J. (2005) Geopolymer chemistry and sustainable development. The poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry, in: J. Davidovits (Ed.), *Proceedings of the World Congress Geopolymer*, Saint Quentin, France, 28 June-1 July 2005, 2005, pp. 9-15.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., van Deventer, J.S.J. (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. *J. Mater. Sci.*, 42, 2917-2933.
- Gourley, J.T. (2003). Geopolymers; Opportunities for Environmentally Friendly Construction Materials. *Materials 2003 Conference: Adaptive Materials for a Modern Society*, Sydney, Institute of Materials Engineering Australia.
- ISO 10390:2005 - Soil quality - Determination of pH.
- ISO 11047:1998 - Soil quality - Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods.
- ISO 11265:1994 - Soil quality - Determination of the specific electrical conductivity.
- ISO 11466:1995 - Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia.
- Izquierdo, M., X. Querol, C. Phillipart, D. Antenucci and M. Towler (2010). The role of open and closed curing conditions on the leaching properties of fly ash-slag-based geopolymers. *Journal of Hazardous Materials* 176(1-3): 623-628.
- Palomo, A., M. W. Grutzeck and M. T. Blanco (1999). Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cement and concrete research* 29: 1323-1329.
- Phair, J.W., Van Deventer, J.S.J. (2001). Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Miner.Eng.*14 (3), 289-304.

- Phair, J.W., Van Deventer, J.S.J. (2002). Characterisation of fly ash-based Geopolymers activated with sodium aluminate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4242–4251.
- Phair, J. W., J. S. J. van Deventer and J. D. Smith (2004). Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based "geopolymers". *Applied Geochemistry* 19(3): 423-434.
- Rios, S., Cristelo, C., Viana da Fonseca, A., Ferreira, C. (2015). Structural Performance of Alkali Activated Soil-Ash versus Soil-Cement. *Journal of Materials in Civil Engineering* DOI: 10.1061/(ASCE)MT. 1943-5533.0001398.