

# INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CARBONATO DE SÓDIO NA REACTIVIDADE TÉRMICA DE LAMAS RESIDUAIS DE MINAS DE TUNGSTÊNIO

**FERNANDO TORRAL**

Investigador, Eng.º Civil

C-TAC (UM)

PORTUGAL

**SAID JALALI**

Professor Agregado, Eng.º Civil

UM

PORTUGAL

## SUMÁRIO

No presente trabalho analisou-se a influência do tempo e da temperatura de calcinação, de lamas residuais de minas de tungsténio aditivadas com carbonato de sódio. A reactividade das lamas foi avaliada através de ensaios de resistência á compressão em argamassas activadas alcalinamente. Os resultados apontam para o facto da adição do carbonato de sódio não permitir a obtenção níveis de reactividade tão elevados como os obtidos sem a utilização deste aditivo.

---

## 1. INTRODUÇÃO

A investigação sobre ligantes alternativos ao cimento Portland, merece desde há alguns anos uma particular atenção por parte da comunidade científica, por um lado devido ao reduzido desempenho ambiental daquele ligante em termos de emissões de carbono, já que a produção de cimento, não é possível sem a emissão de CO<sub>2</sub> através da descarbonização do calcário (CaCO<sub>3</sub>), quando incinerado conjuntamente com argilas a aproximadamente 1450° C, para a produção do clínquer de acordo com a seguinte reacção [1]:



de acordo com a qual, a produção de 1 tonelada de cimento, gera 0,55 toneladas de CO<sub>2</sub> de origem química, a que acrescem 0,39 tonelada de CO<sub>2</sub> por tonelada de cimento devidos ao uso de combustíveis fósseis para a produção de energia necessária ao fabrico deste material, o que equivale a afirmar simplificadaamente que durante a produção de 1 tonelada de cimento se produz igualmente 1 tonelada de CO<sub>2</sub>. Este aspecto é particularmente grave no actual contexto de alterações climáticas provocadas pelas emissões de carbono a nível mundial [2,3]. Com uma produção anual de 1800 milhões de toneladas de cimento portland, o que equivale a um rácio de 0,3 ton./habitante (população mundial actual de 6600 milhões habitantes), não é previsível uma redução de emissões provocadas pela indústria cimenteira, quer devido ao aumento da população mundial (9000 milhões até ao ano 2030), quer devido ao aumento do rácio por um natural e expectável processo de industrialização (o rácio de Portugal é de quase 1 ton./hab.). A utilização de cimentos compostos, com substituição de clínquer por materiais pozolânicos é uma forma de contribuir para a redução das emissões da indústria cimenteira, sendo que este procedimento já é praticado de há alguns anos a esta parte, contudo para alguns investigadores o potencial global de redução das emissões obtido desta forma é limitado, variando entre 22-29% [4]. Por outro lado a procura por novos ligantes prende-se também com o facto de bastantes estruturas construídas com betões de cimento portland e erigidas há apenas algumas décadas atrás, apresentarem já sinais de deterioração precoce. De facto as estruturas de betão armado construídas com cimento portland tem na sua durabilidade o seu “calcanhar de Aquiles”, a sua vida útil prevista era de 100 anos nos anos 50, 75 anos nos anos 70 e actualmente é já somente de 50 anos [5]. Em termos históricos, os ligantes geopoliméricos foram objecto de intensas análises por parte de investigadores do Leste da Europa [6,7], contudo somente quando em 1978 Joseph Davidovits introduziu o termo “geopolimero” [8] tendo patenteado investigações sobre a polimerização de metacaulino é que a temática dos ligantes alcalinos sofreu uma inflexão, quer em termos da investigação produzida, quer mesmo em termos de divulgação mediática, o que justifica a vulgarização do termo “geopolimero”, á semelhança do que aconteceu com o termo “cimento portland” nos cimentos tradicionais. Sintetizados a partir de materiais aluminosilicatados com soluções altamente alcalinas, os ligantes geopoliméricos, compreendem fundamentalmente duas etapas, uma de dissolução da sílica e alumina da matéria prima, quando misturada com uma solução alcalina (activador) e outra de policondensação e endurecimento dos produtos de reacção numa estrutura polimérica. As investigações sobre este tipo de material, demonstram que é possível sintetizar novos ligantes a partir de materiais inorgânicos constituídos por sílica e alumina activados com soluções de elevada alcalinidade (hidróxidos e silicatos de sódio ou potássio). É assim possível utilizar como matéria-prima resíduos de minas e pedreiras desde que tenham sofrido um tratamento térmico que os torne mais reactivos (estrutura amorfa), ou ainda outros resíduos industriais como sejam os desperdícios da indústria cerâmica, ou as escórias e as cinzas volantes os quais dispensam uma fase térmica posterior. Durante o tratamento térmico ocorre um processo de desidroxilação (perda de água estrutural), que implica a alteração da coordenação do alumínio que passa de coordenação 6 (octaédrica) para 4 (tétraédrica), a qual é mais instável e logo mais reactiva. Investigações recentes sobre a utilização de minas de tungsténio revelam ser possível sintetizar um ligante activado alcalinamente, com elevadas resistências iniciais, baixa absorção e elevada durabilidade [9-12]. O estudo do tratamento térmico das referidas lamas, permite concluir que a utilização de uma temperatura de calcinação 950 °C durante 120 minutos, maximiza quer a resistência mecânica de ligantes activados alcalinamente à base deste precursor aluminosilicatado, quer mesmo a sua estabilidade estrutural, comprovada em termos da análise da sua microestrutura [13]. Atendendo ao facto das lamas residuais de minas de tungsténio, possuírem um teor em sódio residual e de alguns autores sugerirem uma razão  $0,2 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,48$  como aquela que maximiza a reactividade do precursor aluminosilicatado [14], entendeu-se dar seguimento à hipótese suscitada por outros autores [15], segundo os quais a correcção do teor de sódio do material precursor, pode ser feita com recurso a carbonato de sódio, o qual é aditivado ao precursor antes do tratamento térmico. O objectivo do presente trabalho é o de investigar a influência da adição de carbonato de sódio na reactividade térmica lamas residuais de minas de tungsténio.

## 2. INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL

### 2.1 Tratamento térmico

O tratamento térmico teve lugar num forno estático previamente aquecido até á temperatura de calcinação. Foram usadas amostras com uma massa de 2,5 Kg colocadas num recipiente de aço inox para que a sua altura não excedesse 5cm, pois alguns autores sugerem que para esta quantidade de material a homogeneização da temperatura é atingida em poucos minutos [15,16]. A fim de evitar fenómenos de cristalização, optou-se pelo arrefecimento brusco das lamas, após a sua exposição ao par tempo-temperatura previsto no programa experimental (Figura 1). Para a correcção das lamas residuais utilizadas no presente trabalho e contabilizando a quantidade de material libertado sob forma de CO<sub>2</sub> durante a operação de calcinação, foram incorporadas 240g de carbonato de sódio em amostras de 2,5 kg de peso global, por forma a respeitar o limite mínimo proposto por Davidovits de Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>> 0,2. O carbonato de sódio irá decompor-se durante a fase de calcinação em óxido de sódio e dióxido de carbono segundo a equação 2:



Tendo em conta as massas atómicas das diferentes moléculas pode afirmar-se então que uma molécula de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (106g) libertará 44g de dióxido de carbono restando 62 g de óxido de sódio.

### 2.2 Resistência à compressão de argamassas

A reactividade das lamas foi analisada também, através da resistência à compressão de argamassas activadas por intermédio de um activador alcalino. A composição do activador e da argamassa baseiam-se nos resultados de diversas amassaduras preliminares que não apresentaram qualquer resistência à compressão. Algumas delas que continham somente hidróxido de sódio como solução de activação, ou que não continham hidróxido de cálcio, não chegaram sequer a endurecer. Descrevem-se em seguida as condições utilizadas no fabrico das argamassas. A relação em massa da areia:lamas:activador foi de 1:1:1.



Figura 1. Tratamento térmico das lamas residuais:  
a) Forno estático; b) arrefecimento brusco das lamas

A relação em massa entre hidróxido de sódio/silicato de sódio foi 1:2,5. Foi utilizada água destilada para dissolver as palhetas do hidróxido de sódio. Para a execução das argamassas foi utilizado hidróxido de cálcio na proporção de 1:5 para as lamas residuais. As amostras foram curadas à temperatura ambiente até serem ensaiadas à compressão respectivamente aos 7, 14 e 28 dias de cura, tendo a resistência á compressão sido obtida a partir do valor médio de 3 cubos de 50x50x50 mm<sup>3</sup> de acordo com a norma ASTM C 109. A resistência á compressão de argamassas activadas alcalinamente à base de lamas residuais de minas após o tratamento térmico, para as idades de cura de 7, 14 e 28 dias, é apresentada nas Figuras 2 e 3. Para as lamas não aditivadas, notam-se claramente 3 comportamentos distintos em termos daquilo que é a resistência das argamassas em função do tratamento térmico. Na calcinação daquelas lamas abaixo dos 750 ° C, a resistência à compressão é quase idêntica à obtida sem tratamento térmico e não tem praticamente qualquer influência na resistência das argamassas activadas alcalinamente, o que significa que para este nível de temperatura não há qualquer aumento da reactividade das lamas. A partir deste nível da temperatura a resistência cresce de forma evidente atingindo um máximo para os 950 °C. Fenómeno que fica a dever-se á ocorrência de um processo de desidroxilação que confere á muscovite características reactivas pelo aumento do seu carácter amorfo. O aumento da temperatura

acima dos 950 °C não conduz ao aumento da resistência das argamassas, devido ao facto de haver formação de fases cristalinas como a mulite. Relativamente à influência do tempo de cura, parece evidente que diferentes temperaturas de calcinação conduzem a resultados distintos em função do tempo de cura das argamassas. Os resultados parecem assim indicar que o desenvolvimento do processo de hidratação com o tempo de cura das argamassas com lamas não aditivadas, está dependente da reactividade conferida pela fase de tratamento térmico. Já as argamassas aditivadas com carbonato de sódio, apresentam elevadas resistências mesmo para temperaturas abaixo dos 500 °C, sendo que a subida da temperatura utilizada não é acompanhada de um aumento da resistência. Este facto comprova que a fase de calcinação não induz acréscimos de resistência das argamassas, logo não contribui neste caso específico para o aumento da reactividade das lamas aditivadas. Esta observação, embora pareça paradoxal prende-se com o facto de uma elevada resistência mecânica em idades iniciais de ligantes activados alcalinamente não ser só por si indicativa de um arranjo estrutural estável. Aliás para temperaturas acima dos 850 °C, a resistência das argamassas à base de lamas aditivadas com carbonato de sódio começa a decrescer, o que se pode ficar a dever ao início da fusão do carbonato de sódio que ocorre para uma temperatura de 851 °C, acentuando o fenómeno de cristalização das lamas.

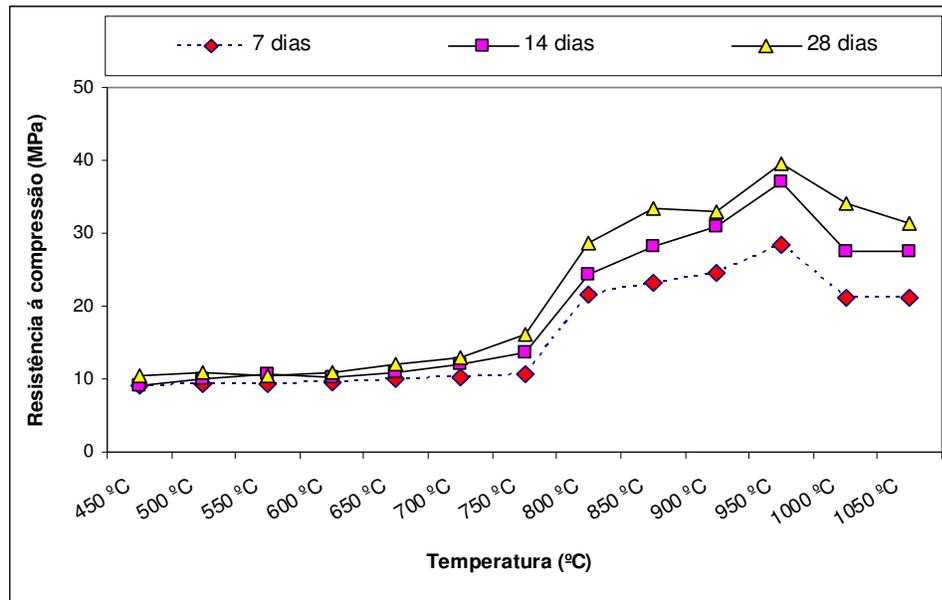


Figura 2. Resistência máxima à compressão de argamassas à base de lamas residuais tratadas termicamente de acordo com a temperatura de calcinação e com a idade de cura : lamas sem aditivos

**Influência da adição de carbonato de sódio na reactividade térmica de lamas residuais de minas e tungsténio**

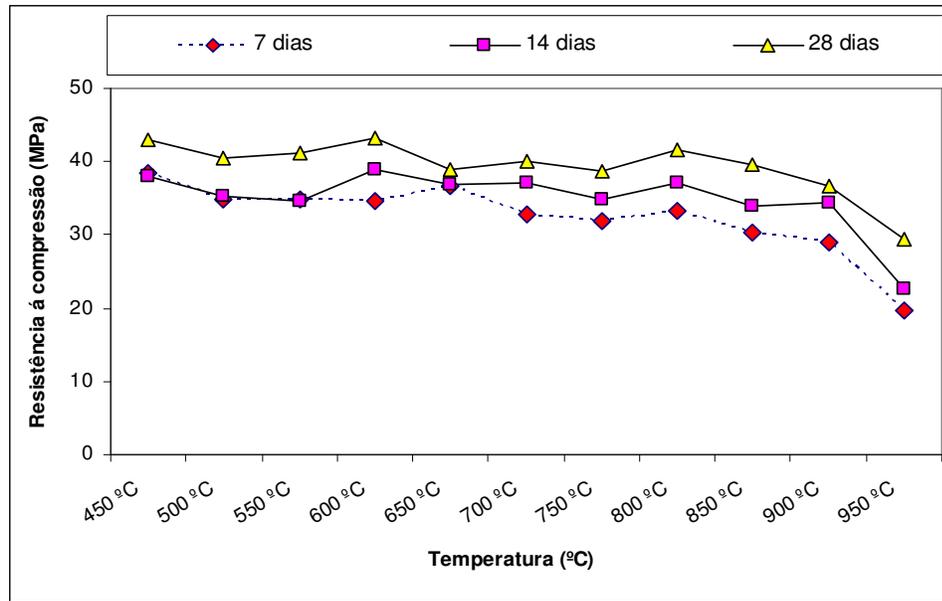


Figura 3. Resistência máxima à compressão de argamassas à base de lamas residuais tratadas termicamente de acordo com a temperatura de calcinação e com a idade de cura : lamas aditivadas com carbonato de sódio

De facto houve amostras que ficaram completamente negras, em resultado de um elevado nível de vitrificação (Figura 4 b).

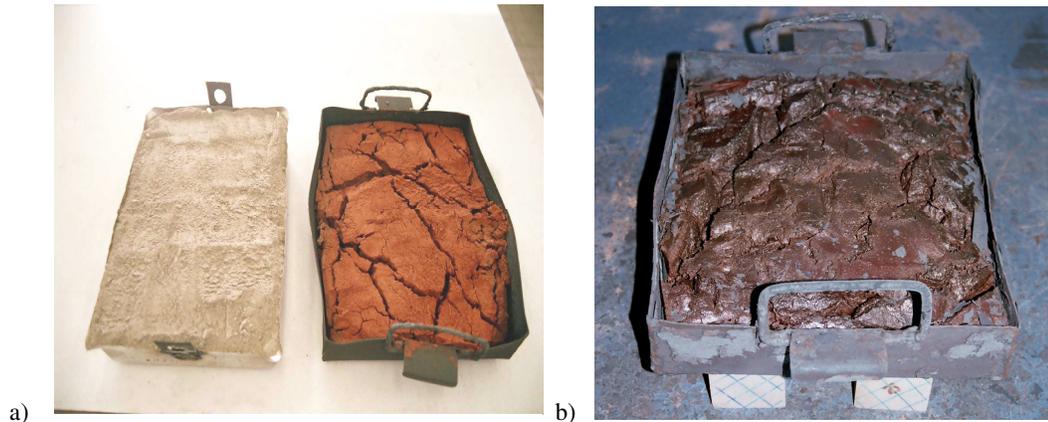


Figura 4 – Lamas residuais de minas de tungsténio: a) antes e depois da calcinação sem aditivos; b) calcinação de lamas aditivadas com carbonato de sódio a 1000 °C

A comprovação de que o rearranjo estrutural resultante das argamassas activadas alcalinamente com lamas aditivadas, é afinal pouco eficaz, pode inferir-se através da visualização dos provetes, de argamassas com lamas aditivadas, as quais reagem facilmente com a humidade atmosférica gerando à superfície uma profusão de sais brancos, característicos da formação de carbonato de sódio por reacção do dióxido de carbono com o sódio que não hidratou (Figura 5).



Figura 5 – Provetes de argamassas aditivadas cobertos com cristais de carbonato sódio

### 3. CONCLUSÕES

Os resultados revelam que a calcinação de lamas aditivadas com carbonato de sódio, é um método pouco exequível pelo facto daquele aditivo actuar como um fundente, não permitindo a desidroxilação das lamas e logo a maximização da sua reactividade.

### 4. REFERÊNCIAS

- [1] Gartner, E. “Industrially interesting approaches to low-CO<sub>2</sub> cements”. *Cement and Concrete Research* 34, 2004, pp.1489-1498.
- [2] IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 4th Assesment report, 2007
- [3] Stern, N. - *Stern review on economics of climate change*, Cambridge University Press. 2006
- [4] Worrell, E. et al. – “Carbon dioxide emissions from the global cement industry”. *Annu. Ver. Energy Environment* 29, 2001, pp.303-229.
- [5] Roy, Della M. – “Alkali – activated cements. Opportunities and challenges”. *Cement and Concrete Research* 29, 1999, pp.249-254.
- [6] Krivenko, P. - *Alkaline cements, concretes and structures: 50 years of theory an practice*. International Conference Alkali-Activated Materials, Research, Production and Utilization, Czech Republic, pp.313-332, 2007.
- [7] Flaga, K. – “Advances in materials applied in civil engineering”. *Journal of Materials Processing Technology* 106, 2000, pp.173-183
- [8] Davidovits, J. – “Geopolymers: Inorganic polymeric new materials”. *Journal of Thermal Analysis* 37, 1991, pp.1633-1656.
- [9] Torgal, F. M.; Alves S. P. et al. - *Geopolymeric Binder Using Tungsten Mine Waste In Proceedings of Geopolymer 2005 World Congress*, pp.93-98. S. Quentin, France
- [10] Torgal, F. M.; Alves S. P. et al. - “Investigations on mix design of tungsten mine waste geopolymeric binders”. *Construction and Building Materials*, Vol.22, 2008, pp.1939-1949
- [11] Torgal, F. M.; Alves S. P. et al. – “Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder”. *Construction and Building Materials*, Vol.22, 2008, 1201-1211

- [12] Torgal, F. M.; Alves S. P. et al. - *Alkali-activated Tungsten Mine Waste mud Binder versus OPC concrete. Acid and abrasion resistance*. Alkali-Activated Materials-Research, Production and Utilization 3rd International Conference, pp.693-700, 2007, Praga, República Checa
- [13] Torgal, F. M.; Alves S. P. et al. “Ligantes activados alcalinamente. Reactividade de lamas residuais de minas após calcinação”. *Revista Construlink - Estruturas e Construções*, 2007, vol.5 nº 14, pp.11-17
- [14] Davidovits, J. – *Chemistry of geopolymeric systems*. Terminology. Proceedings of 99 Geopolymere Conference, 1999, pp.9-40.
- [15] Teixeira Pinto, A. - *Activação alcalina de sistemas ligantes á base de metacaulino*. Tese de Doutoramento, 2004, Universidade do Minho.
- [16] Rocha, J.C. – *Solid state nuclear magnetic rressonance studies of kaolinite, metakaolinite and related materials*. Tese de Doutoramento, 1990, Universidade de Cambridge.



**FERNANDO TORGAL**

Investigador, Engenheiro Civil  
C-TAC (UM)

Projectista e Director de Obras (1993-2003), Mestre em Eng.<sup>a</sup> Civil (FCTUC-2002), Doutor Eng.<sup>a</sup> Civil (UBI-2007), autor de mais de 60 artigos e comunicações

PORTUGAL



**SAID JALALI**

Professor Agregado, Engenheiro Civil  
UM

Projectista e Director de Obras (1969-1984), Mestre em Eng.<sup>a</sup> Civil (U. Nova-1985), Doutor Eng.<sup>a</sup> Civil (Coventry-1991), Professor Associado com Agregação desde 2003, autor de mais de 150 artigos e comunicações

PORTUGAL

