

LIGANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE. REACTIVIDADE DE LAMAS RESIDUAIS DE MINAS APÓS CALCINAÇÃO.

Fernando Torgal
Assist. Engº Civil
ESTCB
PORTUGAL

J.P. Castro Gomes
Prof. Engº Civil
UBI
PORTUGAL

Said Jalali
Prof. Engº Civil
UM
PORTUGAL

SUMÁRIO

No presente trabalho analisou-se a influência do tempo e da temperatura de calcinação em forno estático, na reactividade de lamas residuais de minas. Os resultados do processo de desidroxilação foram analisados através de ensaios de difracção de raio-x, da resistência á compressão em argamassas activadas alcalinamente e da análise da sua microestrutura. Os resultados evidenciam uma destruição parcial da estrutura cristalina, originando um material amorfo de características reactivas.

ABSTRACT

This work reports the influence of time and temperature calcination in a static furnace, over the reactivity of mine waste mud. Results of the dehydroxylation process are presented by x-ray diffraction, compressive strength of alkali-activated mortar specimens, imaging of polished samples in the SEM and also from x-ray microanalysis (EDS). Results show a partial destruction of the crystalline structure originating a high reactivity material.

1. Introdução

O cimento Portland é em termos mundiais, o material mais utilizado na indústria da construção, sendo simultaneamente responsável por um elevado nível de emissões de CO₂ (1 ton of cimento gera 1 ton. de CO₂). O seu uso tende por isso a ser cada vez menos competitivo quando comparado com novos ligantes mais amigos do ambiente, como os ligantes obtidos pela activação alcalina de sub-produtos industriais (cinzas volantes e as escórias), que representam uma alternativa ecologicamente mais sustentável, devido ao facto de serem responsáveis por um nível de emissões CO₂ muito inferior [1-4]. Em Portugal a produção de escórias e de cinzas volantes é em termos globais de 0,4 milhões de ton. (Mt) por ano, o que representa somente 4% da produção global de cimento Portland [5]. Contudo o volume de produção de resíduos industriais de minas e pedreiras é de aproximadamente 16 Mt/ano [6] significando isso que é viável desenvolver ligantes amigos do ambiente obtidos por activação alcalina de alumínio-silicatos, provenientes dos resíduos de minas e pedreiras. Algumas investigações sobre a activação alcalina de diferentes minerais, sugerem a possibilidade da utilização de um vasto leque de minerais aluminosilicatados poderem ser usados como precursores [7]. No entanto, importa ter em conta que esses estudos foram levados a cabo com espécies minerais com um elevado grau de pureza misturadas com metacaulino, um material muito reactivo, pelo que não razoável esperar que resíduos minerais analisados sem qualquer tipo de mistura, apresentem o mesmo nível de comportamento físico. O objectivo do presente trabalho é o de investigar o aumento da reactividade das lamas residuais de minas por tratamento térmico, em termos da sua activação com soluções alcalinas.

2. Investigação experimental

2.1 Composição mineralógica e química

A composição mineralógica deduzida a partir do estudo dos espectros de difracção de raio-x (XRD) usando um difractómetro do tipo Rigaku GeigerFlex, consiste em muscovite e quartzo, identificados pelos seus espectros característicos: muscovite (cartão 46-1409 e quartzo (cartão 46-1405). A composição química das lamas residuais foi obtida pelo recurso a um espectómetro de absorção atómica. Os valores da Tabela 1 mostram que as lamas residuais de minas analisadas neste trabalho, consistem essencialmente em sílica e alumina, contaminadas por sulfuretos e arsénio e com elevados teores de ferro e de potássio, o qual de acordo com Xu et al.[7] é um dos elementos que contribui de forma significativa para a resistência à compressão dos ligantes do tipo geopolimérico. Aquele autor a partir do facto de se saber que o óxido de ferro contribui para a resistência do CPN, suscita também a hipótese do óxido de ferro dos materiais de partida poder contribuir para a resistência dos ligantes activados alcalinamente, contudo Fernandez-Jimenez & Palomo [8] acham que o óxido de ferro não contribui para a resistência, de ligantes activados alcalinamente à base cinzas por não fazerem parte dos produtos de reacção principais. Contudo tal pode ficar a dever-se ao facto daqueles autores de terem utilizado um activador simples à base de hidróxido de sódio, enquanto que para outros autores [9] é o silicato de sódio que tem a capacidade de formar compostos insolúveis com o óxido de ferro.

Tabela 1- Composição química das lamas

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | MgO | SO ₄ | TiO ₂ | As | Outros óxidos |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------|-----------------|------------------|------|---------------|
| 52,04 | 19,1 | 11,37 | 8,02 | 0,30 | 1,44 | 2,93 | 1,28 | 0,63 | 2,89 |

A razão atômica $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é de 5,5, maior que aquela sugerida por Davidovits de 2 para a execução de cimento e betão geopolimérico, contudo Teixeira-Pinto [10] usando misturas de metacaulino e hidróxido de cálcio activadas alcalinamente concluiu que a utilização de razões atômicas $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 5,1$ conduziram a melhores resultados á compressão.

2.2 Tratamento térmico

As lamas residuais foram alvo de tratamento térmico, com vista a obter um aumento da sua reactividade por via da sua desidroxilação estrutural. 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 por forma a que a sua altura não excedesse 5cm. As transformações estruturais foram analisadas através de XRD, das lamas calcinadas após arrefecimento brusco para evitar a cristalização do material. Na Tabela 2 apresentam-se os resultados da influência da temperatura de calcinação nos espectros de difracção de raio-X. Os espectros de XRD indicam que não teve lugar uma destruição total da estrutura da muscovite. Pode constatar-se também que o tratamento térmico provocou um aumento do background global (BG) que traduz o aumento da fase amorfa visível nos espectros de XRD e consequentemente do aumento da reactividade das lamas, ocorrendo na sua maioria no intervalo de temperatura 850 e 950°C, sendo este comportamento térmico semelhante ao de outros minerais argilosos da família dos filosilicatos [11]. O principal pico de muscovite ($2\theta=8,8^\circ$) continua a existir mesmo após uma temperatura de calcinação de 950° C, embora tenha diminuído consideravelmente de intensidade. Medidas sobre a área dos picos indicam que cerca de 12% da estrutura da muscovite conseguiu resistir á temperatura de 950° C. Para este nível de temperatura alguns investigadores concluem que o processo de desidroxilação em amostras de muscovite se encontra concluído [12]. Outros autores referem no entanto a ocorrência da desidroxilação da muscovite para uma temperatura de 800°C [13]. Este resultado deve no entanto ser analisado com as devidas reservas inerentes á diferença na composição química da muscovite utilizada por aqueles autores, que contém bastante mais alumina (34,5%) do que a das amostras utilizadas no presente trabalho (16,7%). Por outro lado Taboadela & Ferrandis [14] referem também que o teor de óxido férrico determina diferentes comportamentos durante a desidroxilação de argilas, pelo que os resultados relativos á temperatura de desidroxilação obtidos por Barlow & Manning [13], diferem dos obtidos no presente trabalho também devido ao teor de óxido férrico da muscovite utilizada por aqueles autores, (2,16%) contra (12,3%) no último caso.

Tabela 2 – Influência do tratamento térmico na difracção de raio-X

| XRD | Temperatura de calcinação (°C) | | | |
|---|--------------------------------|-------|-------|-------|
| | 650 | 750 | 850 | 950 |
| 2θ | 8,845 | 8,807 | 8,803 | 8,806 |
| Área do principal pico de muscovite (%) | 51 | 47,4 | 40,8 | 11,5 |
| BG(%) | 33,5 | 33,7 | 40,5 | 58,3 |

2.3 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. Foi utilizado um activador á base de hidróxido de sódio na concentração 12M e silicato de sódio. 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 mm³ de acordo com a norma ASTM C 109. Os valores médios para lamas residuais não calcinadas foram 8,4 -9,3-11,2 MPa, respectivamente para os 7,14 e 28 dias de cura. Estes valores são francamente baixos atendendo aos altos valores de resistência à compressão característicos dos ligantes activados alcalinamente. Alem disso aqueles resultados caracterizam um material endurecido, cujo rearranjo estrutural é pouco ineficaz, como se depreende da visualização dos provetes, que 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. A resistência á compressão de argamassas activadas alcalinamente à base de lamas residuais de minas após o tratamento térmico para 28 dias de cura é apresentada na Figura 1. A calcinação abaixo dos 750° C em termos da 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. Aumentando a temperatura para 800° C nota-se alguma reactividade das lamas apenas no entanto para um tempo de exposição muito elevado. A calcinação entre 850° C e 900° C durante 300 minutos provoca resistências à compressão similares, mas inferiores à obtida para 950°C durante 2 horas, onde se nota efectivamente uma alteração substancial na reactividade do material. O tratamento térmico das lamas residuais para uma temperatura de 950°C durante 2 horas aumenta substancialmente a resistência à compressão de aproximadamente mais de 300% sobre as lamas não tratadas termicamente. Este fenómeno 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.

2.4 Microstrutura e EDS

As figuras 2 e 3 apresentam imagens da microestrutura obtida por electrões retroespalhados (SEM) em superfícies polidas das argamassas activadas alcalinamente. Foram analisadas amostras calcinadas para diferentes tempos e temperaturas de queima. A análise da sua composição química foi obtida por EDS e apresenta-se no Tabela 3.

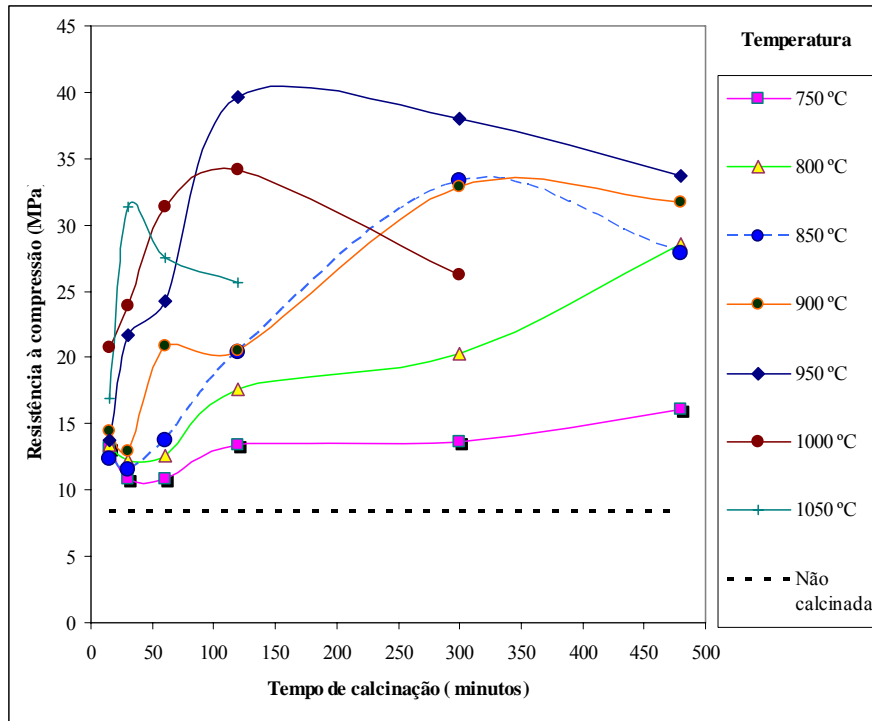


Figura 1– Resistência à compressão em argamassas com lamas calcinadas para vários tempos e temperaturas de queima

2.4 Microestrutura e EDS

Na microestrutura da amostra designada por Fig 2a) apesar da existência de uma vasta área preenchida por resina é já contudo possível notar-se uma área uniforme que parece indicar a formação de material com algum grau de hidratação. As áreas identificadas por A e B e atendendo à sua composição podem ser consideradas silicatos de cálcio hidratados (CSH), apresentando contudo razões atômicas $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ (C/S) muito diferentes. Na amostra designada da Fig 2b) que corresponde a condições de calcinação de 1000°C durante 300 minutos, notam-se também algumas zonas preenchidas por resina epoxi, indiciando baixas condições de hidratação que ficam a dever-se à possível formação de compostos cristalinos por fusão da alumina, fenómeno que se inicia acima de 850°C . As áreas identificadas por C e D podem também ser consideradas silicatos de cálcio hidratados, com razões C/S muito similares e típicas de ligantes obtidos por activação alcalina, obtidas por outros autores [15-18]. A Figura 3 apresenta imagens da microestrutura de argamassas activadas alcalinamente utilizando lamas calcinadas a 950°C durante 120 min.

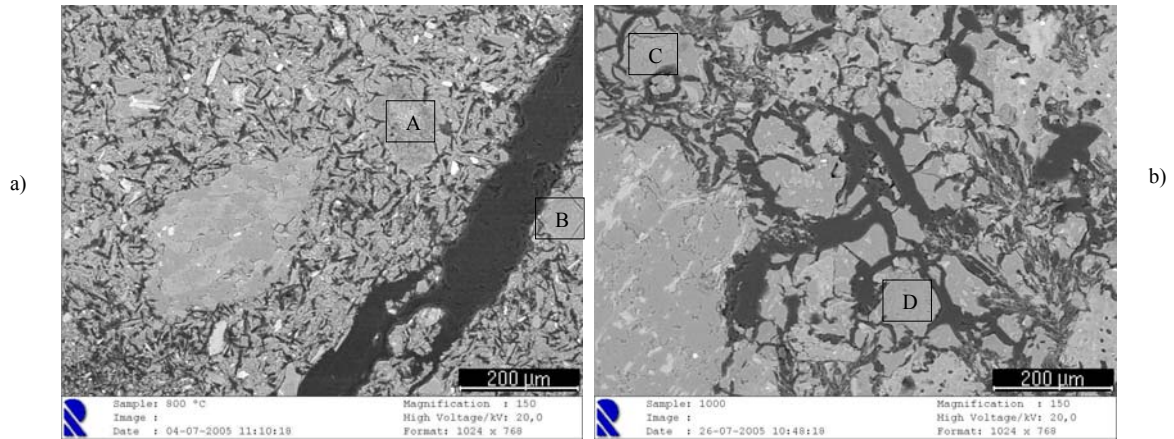


Figura 2 – Fotografias SEM em argamassas activadas alcalinamente utilizando lamas calcinadas para diferentes tempos e temperaturas de queima: a) 800° C durante 480 min.; b) 1000° C durante 300 min.

Estas podem distinguir-se das anteriores pelo superior grau de uniformidade associado a uma maior reactividade das lamas calcinadas nestas condições e conseqüentemente de menos vazios com resina epóxi. As áreas identificadas por E e F podem ser consideradas silicatos de cálcio hidratados, e apresentam-se com razões C/S muito diferentes entre si, sendo a da zona F invulgarmente alta, pelo que podemos estar em presença de uma partícula de cálcio. As áreas G, H e I, consistem em sílica, alumina e sódio com vestígios de cálcio podendo ser consideradas compostos geopoliméricos. O que confirma resultados obtidos por outros autores, que confirmam ser possível a formação simultânea de gel geopolimérico e gel de silicato de cálcio hidratado no mesmo ligante [19].

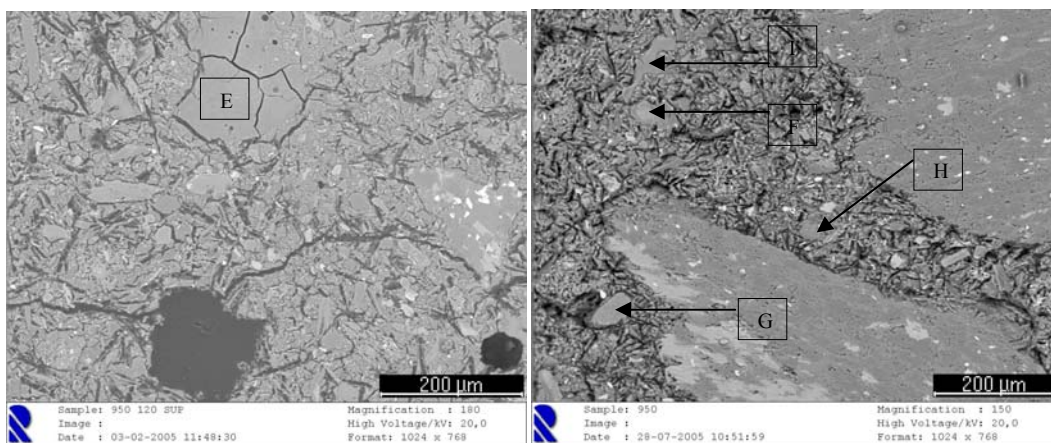


Figura 3 – Fotografia SEM em argamassas activadas alcalinamente utilizando lamas calcinadas a 950° C durante 120 min.

Tabela 3 – Análise da composição obtida por EDS

| Razão atômica | Amostras | | | | | | | | |
|--|--------------------|-----|-----|---------------------|------|------|--------------------|------|-----|
| | 800° C 480 min. | | | 1000° C 480 min. | | | 950° C 120 min. | | |
| | A | B | C | D | E | F | G | H | I |
| Al ₂ O ₃ / SiO ₂ | - | - | - | - | 0,04 | 0,02 | 0,4 | 0,3 | 0,4 |
| Al ₂ O ₃ / Na ₂ O | - | - | - | - | 0,2 | 0,3 | 2,8 | 1,5 | 2,3 |
| Ca O / SiO ₂ | 2,4 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 0,9 | 1,6 | 0,02 | 0,03 | 0,1 |
| Na ₂ Oeq / Ca O | 0,04 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 8,4 | 6,3 | 1,6 |
| Al ₂ O ₃ / Ca O | - | - | - | - | 0,04 | 0,01 | 23,1 | 9,1 | 3,8 |

3. Conclusões

As lamas residuais de minas ao serem activadas alcalinamente mostram possuir alguma reactividade, embora somente com recurso a sílica solúvel e à adição de hidróxido de cálcio. A alteração estrutural devida às condições óptimas de calcinação é parcial permanecendo ainda parte da estrutura cristalina original. Elevadas temperaturas de calcinação provocam o aparecimento de fases cristalinas que diminuem substancialmente a reactividade das lamas. Este resultado é confirmado quer pela análise estrutural de espectroscopia de raio-x que confirma a existência de fases cristalina mesmo após a calcinação a 950° C /2 horas. A calcinação das lamas aumenta a sua reactividade em termos de activação alcalina em mais de 300% para o par temperatura /tempo de 950° C/2 horas, o que se fica a dever ao estado amorfo do material devido aos rearranjos estruturais provocados pela saída de hidróxilos OH e à diminuição da cristalinidade estrutural do material.

4. Agradecimentos

Os autores agradecem a colaboração do Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior, na realização das analise de microestrutura e de EDS.

5. Referências

- [1] UNFCCC - Kyoto Protocol to the United Nations framework convention on climate change, United Nations convention on climate change, FCC/CP/L.7/Add1, Kyoto
- [2] European Environmental Agency, Greenhouse gas emission trends and projections in Europe 2004. EEA Technical Report N° 5/2004.
- [3] Torgal, F. Pacheco et al. - Ligantes geopoliméricos: Uma alternativa ambiental no contexto da economia do carbono", Revista Betão, Associação Portuguesa das Empresas de Betão. Lisboa 2005, pp. 37-46
- [4] Roy, Della M., - Alkali – activated cements, Opportunities and challenges. Cement and Concrete Research 29, 1999, 249-254.
- [5] Instituto Português de Resíduos - Produção de escórias e cinzas no ano 2002. 2004.
- [6] Instituto Português de Resíduos - Estudo de avaliação dos resíduos industriais. Relatório final."2004.
- [7] Xu, Hua; Deventer, J. S. J. - The geopolymerisation of alumino-silicate mineral. International Journal of Mineral Processing 59, 2000, 247-266.

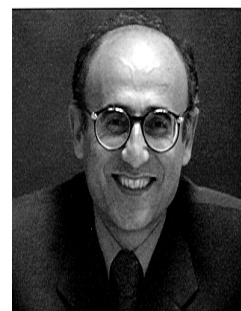
- [8] Fernandez Jimenez, A.; Palomo, A. – Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82 (2003) 2259-2265.
- [9] McDonald, Mike et al. – Sodium Silicate a binder for the 21st century. PQ Corporation. Industrial Chemical Division 2005.
- [10] Teixeira Pinto, A. - Activação alcalina de sistemas ligantes á base de metacaulino. Doutoramento, 2004, Universidade do Minho.
- [11] He, Changling et al. - Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined illite. *Applied Clay Science* 9,1995, 337-354
- [12] Kalinichenko, E. A et al. - The study of the kinetics and the mechanism of dehydroxylation in muscovite by ESR on Fe³⁺. *Physics and Chemistry of Minerals* 24 1997 520-527.
- [13] Taboadela, M.; Ferrandis, V. – The differential thermal analysis investigation of clays. Ed. R. C. Mackenzie, 1957, 165-190 Mineralogical Society London
- [14] Barlow, S.; Manning, D.– Influence of time and temperature on reactions and transformations of muscovite mica. *British Ceramic Transactions* 98 1999, 122-126
- [15] Richardson, I. G.; Cabrera, J.G.– The nature of CSH in model slag cements. *Cement and Concrete Composites* 22 2000, 259-266
- [16] Hihua, Pan; Dongxu, Li; Jian, Yu; Nanry, Yang – Hydration products of alkali-activated slag red mud cementitious material. *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 357-362.
- [17] Brough, A. R.; Atkinson, A. – Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars. Part I. Strength, hydration and microstructure. *Cement and Concrete research* 32 (2002) 865 - 879.
- [18] Puertas, F.; Fernandez-Jimenez, A. – Mineralogical and microstrutural characterisation of alcali-activated fly ash/slag pastes. *Cement and Concrete Composites* 25 (2003) 287-292.
- [19] Yip, C. K.; Deventer, S. J. S. - Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science* 38 (2003) 3851-3860.



Fernando Torgal
Assist. Eng^o Civil
ESTCB



J.P. Castro Gomes
Prof. Eng^o Civil
UBI



Said Jalali
Prof. Eng^o Civil
UM