

# Tratamento Térmico das Lamas Residuais das Minas da Panasqueira: Influência do Tempo e da Temperatura de Calcinação.

Fernando Pacheco Torgal<sup>\*</sup>, J. P. Castro-Gomes<sup>\*\*</sup>, Said Jalali<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Departamento de Engenharia Civil  
Escola Superior de Tecnologia  
Instituto Politécnico de Castelo Branco  
Avenida do Empresário - Castelo Branco  
Telf: + 351 272 339300; fax: +351 272 339399; e-mail: [fernandotorgal@est.ipcb.pt](mailto:fernandotorgal@est.ipcb.pt)

<sup>\*\*</sup> Departamento de Engenharia Civil  
Universidade da Beira Interior  
Calçada Fonte do Lameiro - Covilhã  
Telf: +351 275 329 925; fax: +351 275 329 972; e-mail: [castro.gomes@ubi.pt](mailto:castro.gomes@ubi.pt)

<sup>\*\*\*</sup> Departamento Engenharia Civil  
Universidade do Minho  
Campus de Azurém - Guimarães  
Telf: +351 253 510200; fax: +351 253 510213, e-mail: [said@civil.uminho.pt](mailto:said@civil.uminho.pt)

**Resumo** - No presente trabalho analisou-se a influência do tempo e da temperatura de calcinação em forno estático, nas alterações estruturais das lamas residuais das Minas da Panasqueira, através de ensaios de difracção de raio-x, de espectroscopia de absorção de infravermelhos e da resistência à compressão em argamassas activadas alcalinamente. Os resultados evidenciam uma destruição parcial da estrutura cristalina, que ocorre fundamentalmente no intervalo de temperatura 850-950°C, originando um material de características reactivas.

## 1. Introdução

Os compromissos internacionais no âmbito do Protocolo de Kyoto, relacionados com a redução de gases responsáveis pelo aumento do efeito de estufa [1,2] levaram a um aumento invulgar em termos de investigação sobre o desenvolvimento de materiais de construção com baixas emissões de CO<sub>2</sub>. O cimento Portland é o material mais utilizado na indústria da construção em termos mundiais e é simultaneamente responsável por um elevado nível de emissões de CO<sub>2</sub> (1 ton of cimento gera 1 ton. of CO<sub>2</sub>) e o seu uso tende por isso a ser menos competitivo quando comparado com novos ligantes mais amigos do ambiente [3]. Ligantes obtidos pela activação alcalina de sub-produtos industriais como as cinzas volantes e as escórias, representam uma alternativa mais ecológica do que o cimento Portland devido ao facto de serem responsáveis por um nível de emissões CO<sub>2</sub> muito inferior[4]. Em Portugal o volume de produção de escórias e de cinzas volantes em termos globais é de 0,4 milhões de ton. (Mt) por ano, o que representa somente 4% da produção global de cimento Portland [5]. No entanto 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 aluminosilicatos provenientes dos resíduos de minas e pedreiras. Mesmo em termos do espaço geográfico europeus, as minas e pedreiras são responsáveis por quase 500 Mt de resíduos minerais anualmente [7] representando uma alternativa mais racional do que as cinzas e escórias. 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 [8]. No entanto importa ter em conta que esses estudos foram levados a cabo com espécies minerais com um elevado grau de pureza, pelo que não razoável esperar que resíduos minerais apresentem o mesmo nível de comportamento físico. O objectivo do presente trabalho é investigar a possibilidade de activação alcalina de lamas residuais após o seu tratamento térmico.

## 2. Investigação experimental

### A. 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 obtido pelo recurso a um espectómetro de absorção atómica. Os valores da tabela 1 mostram que as lamas residuais das minas da Panasqueira, consistem



Fig. 1. Tratamento térmico das lamas residuais.

essencialmente em sílica e alumina, contaminadas por sulfuretos e arsênico e com elevados teores de ferro e de potássio, o qual de acordo com Xu et al. [8] é um dos elementos que contribui de forma significativa para a resistência á compressão dos ligantes do tipo geopolimérico. 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 [9] 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.

### B. 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

TABELA I  
Composição química das lamas

Constituintes %	Lamas residuais
$\text{SiO}_2$	53,48
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16,66
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	12,33
$\text{K}_2\text{O}$	7,65
$\text{Na}_2\text{O}$	0,62
$\text{MgO}$	1,27
$\text{SO}_4$	3,10
$\text{TiO}_2$	1,39
As	1,28
Outros óxidos	2,22
água	-

XRD, das lamas calcinadas após arrefecimento brusco para evitar a cristalização do material (Fig.1). Os espectros de XRD (Fig. 2) 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) nos espectros de XRD ocorrendo na sua maioria no intervalo de temperatura 850 e 950°C, sendo este comportamento térmico semelhante ao de minerais argilosos da família dos filosilicatos [10]. O principal pico de muscovite ( $2\theta=8,8^\circ$ ) continua a existir mesmo 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 autores concluem que o processo de desidroxilação se encontra concluído [11, 12]. As transformações moleculares durante o processo de desidroxilação foram analisadas através de espectroscopia de infravermelhos utilizando pastilhas debrometo de potássio ( Fig.3). A diminuição dos picos na banda  $3600\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ , ( alongamento dos hidróxilos OH) confirma a conclusão do processo de desidroxilação sendo este resultado consistente com o de outros autores [13] contudo nota-se que não existe um alongamento total do pico indicativo de uma transformação parcial da estrutura da muscovite em concordância com os resultados obtidos

TABELA II  
Composição química das lamas e do silicato de sódio

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

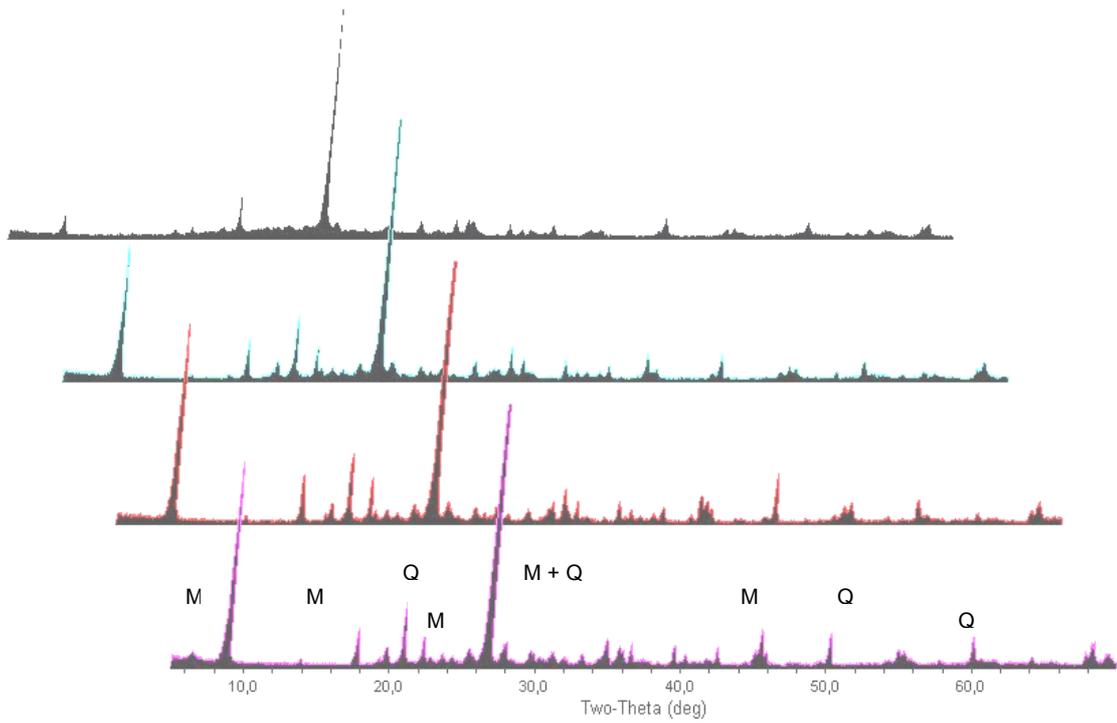


Fig. 2 – Espectros de XRD das lamas residuais tratadas a diferentes temperaturas (M-muscovite e Q- quartzo)

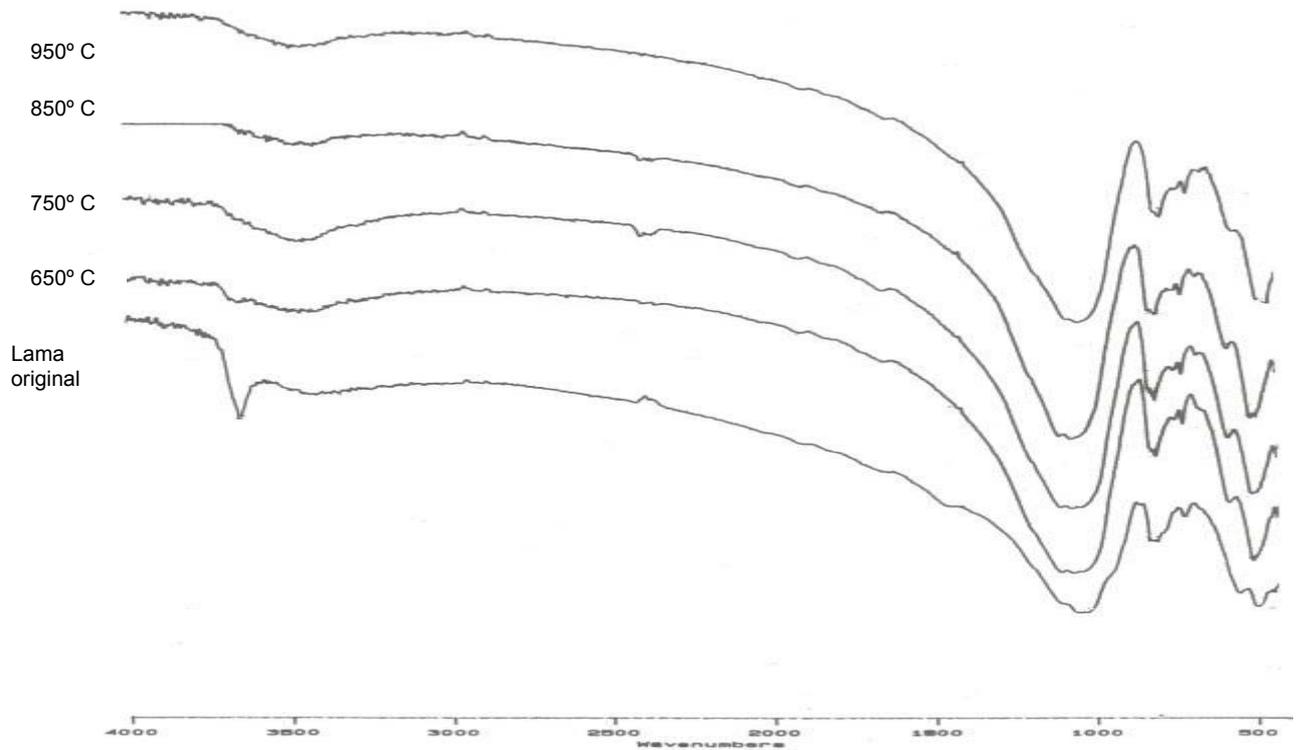


Fig. 3 –Espectros de infravermelhos das lamas residuais tratadas a diferentes temperaturas

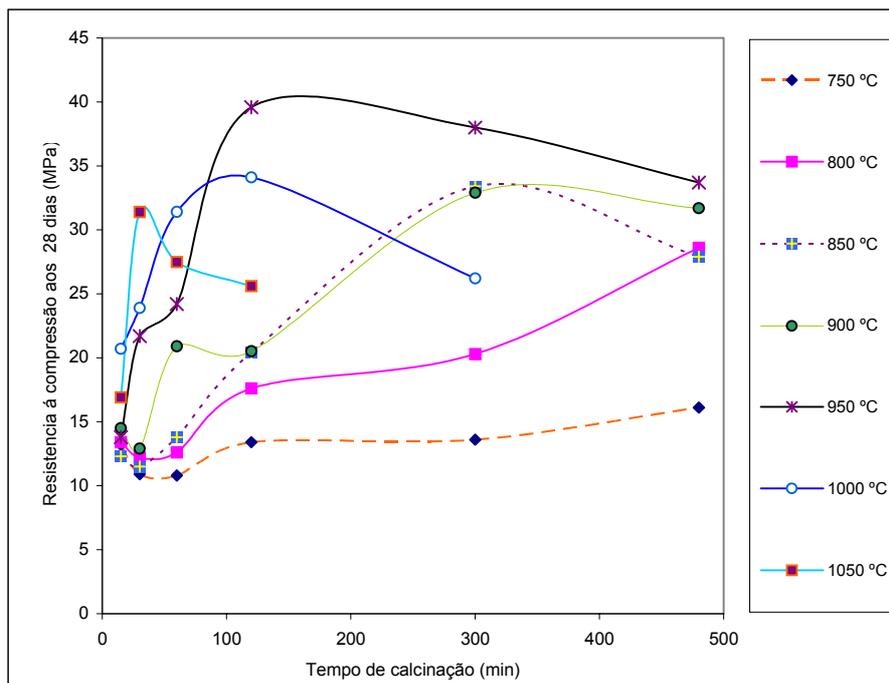


Fig. 4—Resistência à compressão aos 28 dias em argamassas activadas alcalinamente com lamas residuais tratadas termicamente

nos espectro de XRD. A diminuição da resistência da ligação K-O, típica dos filosilicatos não pode ser confirmada, pelo facto do espectrometro utilizado não ser capaz de analisar bandas abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### C. Propriedades mecânicas das argamassas

A resistência à compressão de argamassas activadas alcalinamente, foi utilizada para avaliar o grau de reactividade das lamas após o tratamento térmico, no intervalo de temperaturas  $750^{\circ}\text{C}$  -  $1050^{\circ}\text{C}$ . A resistência à compressão foi obtida do valor médio de 6 cubos de  $50 \times 50 \times 50\text{ mm}^3$  de acordo com a norma ASTM C. A relação em massa da areia:lamas:activador foi de 1:1:1. Foi utilizado á base de hidróxido de sódio na concentração 12M e silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}=8,6\%$ ,  $\text{SiO}_2=27,8\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=0,4\%$  and water= $63,2\%$ ). A relação em massa entre hidróxido de sódio/silicato de sódio foi 1:2,5. Este activador é bastante usado por outros investigadores nomeadamente Hardjito et al. [14]. Foi utilizada agua 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. De acordo com Teixeira-Pinto a utilização de hidróxido de cálcio provoca o fenómeno da geopolimerização para concentrações médias do hidróxido de sódio, enquanto que a sua ausência obriga á utilização de concentrações mais elevadas do hidróxido de cálcio. Palomo utilizou misturas de metacaulino e hidróxido de cálcio concluindo que quando a activação ocorre para concentrações hidróxido de sódio superiores a 10M, o principal produto de reacção continua a ser um

aluminosilicato polimérico similar ao obtido sem a utilização de hidróxido de cálcio [15]. Davidovits explica a importância da presença de hidróxido de cálcio devido á necessidade de iões com carga eléctrica positiva como o  $\text{Ca}^{++}$  presentes na estrutura do material para compensar electricamente a carga negativa dos iões  $\text{Al}^{3+}$  [16].

Os resultados da resistência à compressão das argamassas calcinadas durante 30, 60, 120, 300 e 480 minutos e sujeitos ás mesmas operações de moagem apresentam-se na Fig.4. A calcinação abaixo dos  $750^{\circ}\text{C}$  não tem praticamente qualquer influencia na resistência á compressão 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  $800^{\circ}\text{C}$  nota-se alguma reactividade das lamas apenas no entanto para um tempo de exposição muito elevado. A calcinação entre  $850^{\circ}\text{C}$  e  $900^{\circ}\text{C}$  durante 300 minutos provoca resistências á compressão similares, mas inferiores á obtida para  $950^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas, onde se nota efectivamente uma alteração substancial na reactividade do material. O tratamento térmico das lamas residuais para uma temperatura de  $950^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas aumenta substancialmente a resistência á compressão aos 28 dias devido a um processo de desidroxilação que confere á muscovite características reactivas pelo aumento do seu carácter amorfo. Este resultado é consistente com os resultados dos espectros de XRD e de infravermelhos discutidos anteriormente. O aumento da temperatura acima dos  $950^{\circ}\text{C}$  não conduz ao aumento da resistência das argamassas, devido ao facto de haver formação de fases cristalinas como a mulite, como descreve Mazzucato et al. [12]. Os resultados da resistência á

compressão permitem inferir da existência de uma combinação óptima, em termos de temperatura e de tempo de exposição que optimizaria a eficiência energética do tratamento térmico, contudo importa ter em conta que por um lado um dos objectivos é maximizar a reactividade do material e por outro que essa análise seria válida se a calcinação em forno estático fosse a melhor opção tecnológica, o que não sucede pelo facto deste tipo de tratamento térmico necessitar de uma operação posterior de moagem. Os estudos de Salvador et. al. [17,18] levaram ao desenvolvimento de fornos calcinação instantânea capazes de tratar 800 Kg/h e sem necessidade de operações de moagem à posteriori.

### 3. Conclusões

O tratamento térmico das lamas residuais das Minas da Panasqueira revelou que para uma temperatura abaixo de 850°C as alterações estruturais sofridas pelo material não são suficientes para aumentar a sua reactividade. Com uma temperatura de calcinação de 950°C durante 120 minutos o material apresenta a reactividade máxima, comprovada pelos resultados da máxima resistência à compressão, de destruição da estrutura cristalina analisada pela difracção de raio-x e de espectros de infravermelhos. O presente trabalho de investigação permite concluir que as lamas residuais das Minas da Panasqueira, apresentam elevadas possibilidades de poderem vir a ser utilizadas como material precursor em ligantes obtidos por activação alcalina após tratamento térmico prévio.

### 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] F. Pacheco-Torgal, J. P. Castro-Gomes, S. Jalali, "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] Eurostat, Theme 8 Environment and Energy, "Waste generated and treated in Europe". (2003) Data 1990-2001.
- [8] Xu, Hua; Deventer, J. S. J., "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals". *International Journal of Mineral Processing* 59 (2000) 247-266.
- [9] Teixeira Pinto, A., "Activação alcalina de sistemas ligantes à base de metacaulino". Tese de Doutoramento, (2004), Universidade do Minho.
- [10] He, Changling; Makovic, Emil; Osbaeck, Bjarne, "Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined illite". *Applied Clay Science* 9 (1995) 337-354
- [11] Kalinichenko, E. A.; Kalinichenko, A. M.; Litovchenko, A. S.; Bagmut, N. N.; Dektyaruk, N. T., "The study of the kinetics and the mechanism of dehydroxylation in muscovite by ESR on Fe<sup>3+</sup>". *Physics and Chemistry of Minerals* 24 (1997) 520-527.
- [12] Mazzucato, E.; Artioli, G.; Gualtieri, A.; "High Temperature Dehydroxylation of muscovite 2M". *Physics and Chemistry of Minerals* 26 (1999) 375-381.
- [13] Zhang, Ming; Wang, Ling; Hirai, Shigeto; Redfern, Simon; Salje, E. - Dehydroxylation and CO<sub>2</sub> incorporation in annealed mica: An infrared spectroscopy study. *American Mineralogist* 90 (2005) .
- [14] Hardjito, D.; Wallah, S. E.; Sumajouw; Rangan, B. V. – Research into engineering properties of geopolymer concrete. In proceedings of 2002 Geopolymer Conference. Melbourne, Australia.
- [15] Alonso, S.; Palomo, A. – Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 25-30.
- [16] Davidovits, J. – Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37 (1991) 1633-1656.
- [17] Salvador, S. – Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite. A comparative study with soak-calcinated products. *Cement and Concrete Research* 25 (1995) 102-112
- [18] Salvador, S. - A semi-mobile flash dryer/calciner unit manufacture pozzolana from raw clay soils - application to soil stabilization. *Construction and Building Materials* 14 (2000) 109-117.