

Produção de argamassa à base de cal a partir da calcinação de lamas carbonatadas provenientes da indústria das rochas ornamentais

Antonio Azzalini Departamento de Geociências – Universidade de Évora, aazzalini@uevora.pt

Paula Faria Departamento de Geociências – Universidade de Évora, Geobiotec – Universidade de Aveiro

Luís Lopes Departamento de Geociências – Universidade de Évora, ICT – Universidade de Évora

Ruben Martins Departamento de Geociências – Universidade de Évora

Paulo Mourão Departamento de Química e MED – Universidade de Évora

Vera Pires Departamento de Geociências – Universidade de Évora, Laboratório Hercules – Universidade de Évora

As lamas carbonatadas – natas – resultantes do processamento industrial das rochas ornamentais provenientes das pedreiras do Anticlinal de Estremoz e do Maciço Calcário Estremenho têm elevado potencial, justificando o estudo da viabilidade técnica e económica de aplicação em novos produtos, acrescentando-lhe valor económico e contribuindo para a classificação como subproduto. As natas apresentam boa capacidade de ligação com agregados, o que permite a sua utilização como matéria-prima em argamassas e produção de compósitos. Este é o principal objetivo do projeto Calcinata, no qual se enquadra este estudo. Foram colhidas amostras em serrações que só trabalham com mármore ou com calcário.

Dado o índice de aproveitamento relativamente baixo, são gerados, por ano, grandes volumes de resíduos na indústria extrativa e transformadora de rochas ornamentais. Reconhecendo-se que se trata de matéria-prima com elevado potencial, isto é, carbonato de cálcio com grau de pureza sempre superior a 95 %, torna-se obrigatório o estudo da viabilidade técnica e económica da sua utilização em novos produtos. A reclassificação como subprodutos das lamas de corte permitirá enquadrar esta matéria-prima em cadeias de valor perfeitamente em linha com as diretrizes da economia circular e resíduo zero na indústria.

MATERIAIS, AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As natas foram colhidas à saída dos filtro-pressa: mármore (figura 2) nas serrações António Galego & Filhos, Mármore, S.A. e A. L. A. de Almeida, Lda.; calcários nas serrações da Solancis, S.A. e MVC, Lda. (figura 1). As amostras assim codificadas: C(S) – calcário, Solancis; C(MVC) – calcário, MVC; M(A) – mármore, A. L. A. Almeida; e M(AGF) – mármore, António Galego e Filhos, foram desagregadas manualmente e secas em dois estágios: i) Ao

ar e à temperatura ambiente; e ii) Em estufas ventiladas a 40 °C. Após a secagem procedeu-se à moagem num moinho de maxilas Retsch – BB200.

INSTRUMENTOS E MÉTODOS

Composição mineralógica

O material foi peneirado, obtendo-se a fração com as partículas de diâmetro esférico equivalente inferior a 63 µm. A mineralogia obteve-se num difratômetro Bruker D8 Discover. Os difratogramas foram medidos entre 3° e 75° 2θ. Os minerais foram identificados recorrendo à base de dados Powder Diffraction Database, da International Center for Diffraction Data.

Composição química

As composições químicas determinaram-se a partir das frações < 63 µm. A preparação química das amostras envolveu dois processos: (1) fusão a 1000 °C, por ICP-OES [5]; (2) digestão total com solução tri-ácida HCl-HNO₃-HF em unidade de digestão de micro-ondas de alta pressão. As soluções provenientes da fusão e da digestão foram analisadas através de espectrometria de emissão ótica com fonte induzida de plasma (ICP-OES). Para maior rigor analítico, analisaram-se duas réplicas por cada amostra. Na perda ao rubro, as amostras foram calcinadas às temperaturas de 950 °C, 1000 °C e 1100 °C, numa mufla Termolab MLM12-12L.

Análise granulométrica

As análises granulométricas da fração inferior a 63 µm efetuaram-se no sedimentógrafo Sedigraph 5100, Micromeritics.

Ensaio de calcinação

Os ensaios foram realizados em amostras com 25 ± 0,01 g (tabela 1) na mufla Termolab MLM12-12L, em ciclos com variação de temperatura e tempo de cozedura, registando-se a perda de massa em cada uma das amostras. As taxas de aquecimento e arrefecimento da mufla foram iguais para todas as amostras (10 °C/min), até se atingir o patamar

desejado, e arrefecimento até à temperatura de 30 °C. A temperatura máxima no interior da mufla foi controlada por Anéis Buller estrategicamente posicionados.

Ensaio de reatividade

Aplicou-se a norma ASTM C110-15. Ou seja, 120 ml de água destilada, colocados num copo de vidro contido em recipiente de esferovite, foram aquecidos até 25 °C ± 0,1 num agitador magnético, a que se adicionou 30 g da nata calcinada. Mediu-se a temperatura atingida. Repetiu-se o ensaio para as dez amostras.

1 | Localização dos maciços geológicos onde se realizou a amostragem [2, 3, 4].

2 | Nata prensada descarregada de um filtro-prensa, na empresa Solancis, S.A.

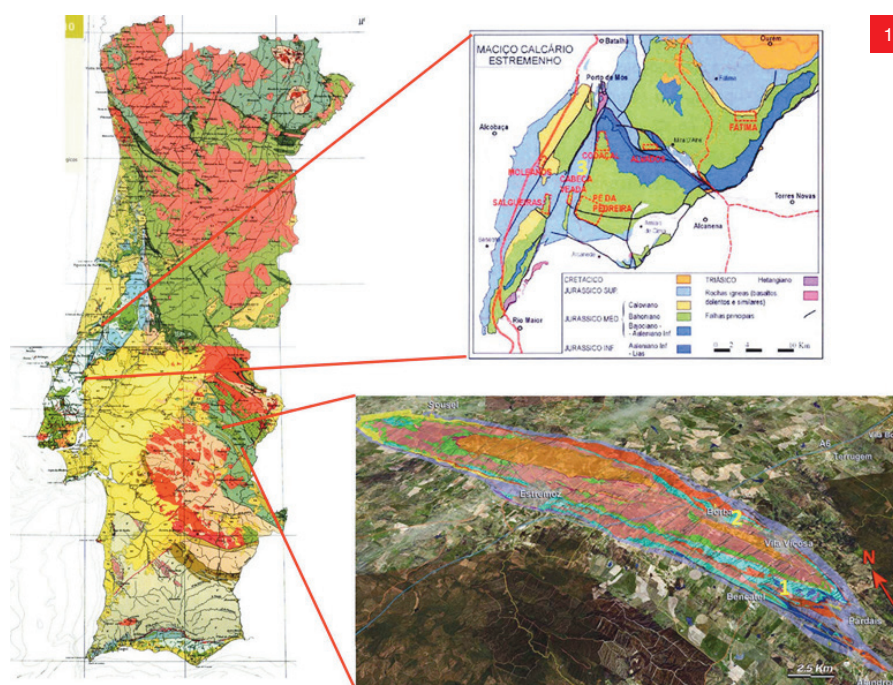


Tabela 1 | Amostras calcinadas e códigos atribuídos

Nata de calcário calcinada (NCc)			Nata de mármore calcinada (NMc)		
Amostras	Temp (°C)	Tempo calcinação (min.)	Amostras	Temp. (°C)	Tempo calcinação (min.)
NCcT115	750	15	NMcT115	750	15
NCcT215	850	15	NMcT215	850	15
NCcT315	950	15	NMcT315	950	15
NCcT345	950	45	NMcT345	950	45
NCcT415	1000	15	NMcT415	1000	15
NCcT515	1100	15	NMcT515	1100	15

3 | Difractogramas referentes às natas C(S), C(MVC) e NCcT315, NCcT345. Intensidade em unidades arbitrárias.

4 | Difractogramas referentes às natas M(A), M(AGF) e NMcT315, NMcT345. Intensidade em unidades arbitrárias.

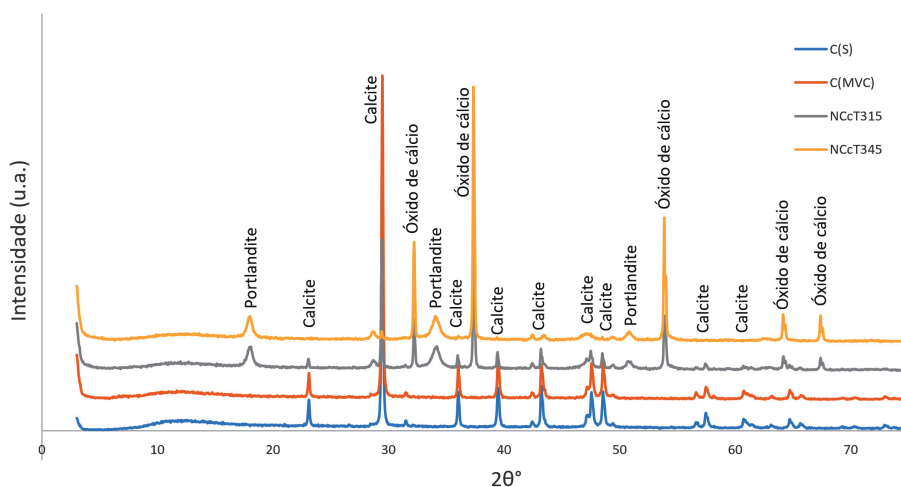
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as formulações foram ensaiadas. As figuras 3 e 4 apenas mostram os difractogramas referentes às natas não sujeitas a calcinação e os referentes às amostras de mistura, calcinadas às temperaturas de 950 °C, com tempos de calcinação de 15 minutos e 45 minutos.

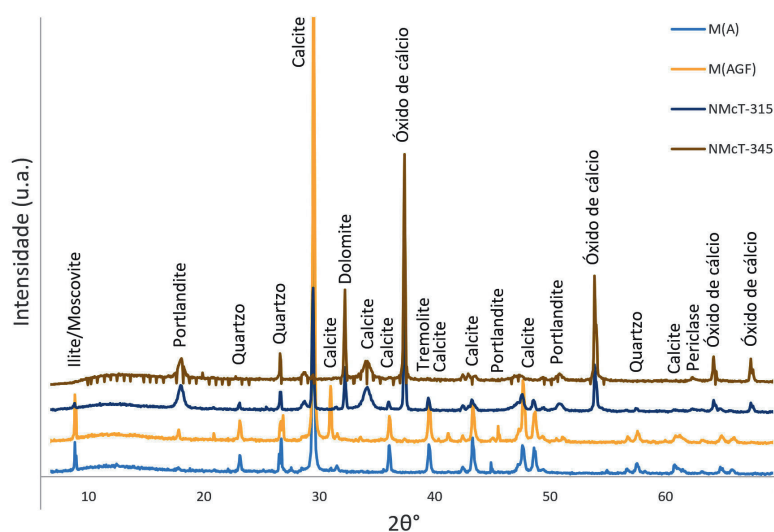
As natas calcárias apresentam uma composição mineralógica monótona, sobressaindo a calcite, com presença de moscovite e tremolite (figura 3). As natas marmóreas (figura 4), para além da calcite dominante, revelam ainda moscovite, ilite e quartzo. No caso da M(A) estão presentes a colemanite e a tremolite. Nas natas M(AGF) ocorre dolomite, expectável de acordo com a posição estratigráfica correspondente aos níveis basais do Complexo Vulcano-Sedimentar Carbonatado de Estremoz, explorados na pedreira AGF, onde ocorrem níveis dolomíticos.

Os difractogramas NCcT315 e NCcT345 mostram picos proeminentes associados à calcite e ao óxido de cálcio, resultante da calcinação. Nota-se a presença de portlandite. Os difractogramas das NMcT315 e NMcT345 possuem traçados iguais, revelando ainda quartzo e portlandite.

A análise química e a determinação da perda ao rubro confirmaram o carácter carbonatado destes materiais, bem como o seu grau de pureza (figura 5). A percentagem de óxido de cálcio (CaO) nas amostras calcinadas variou entre 51 % e 79 %, no caso das natas de calcário, e de 49 % a 76 %, no caso das natas de mármore. No caso do calcário, os restantes óxidos nunca apresentam valores superiores a 0,6 % (Al₂O₃), ao passo que nos mármore foi alcançado 5 % (SiO₂) e 2 % a 3 % (MgO).

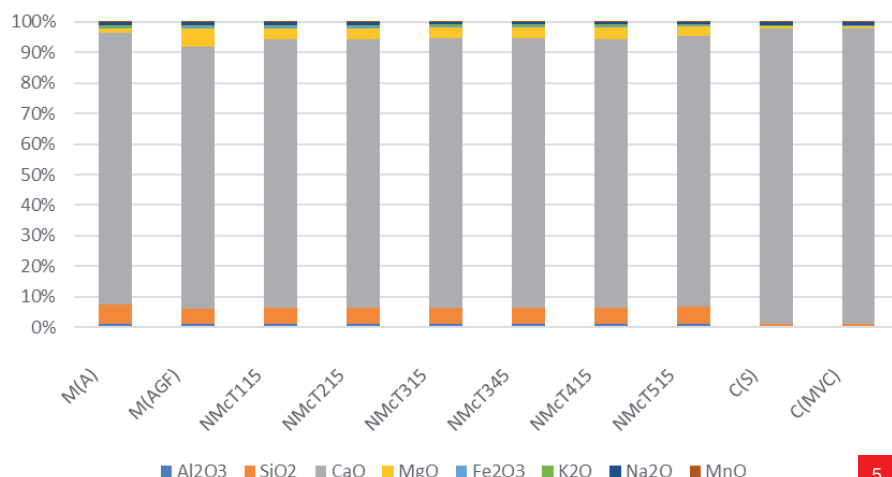


3



4

Composição Química



5 | Análise química referente aos óxidos presentes nas amostras, excluindo a perda ao rubro.

Tabela 2 | Elementos menores analisados

ELEMENTOS AMOSTRAS	Sr ppm	Ti ppm	Ba ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Zn ppm	Ni ppm	Pb ppm	Cd ppm	As ppm	Nb ppm	W ppm
M(A)	221,34	156,58	45,01	39,00	30,76	28,69	10,12	6,52	0,68	0,12	0,50	***	***
M(AGF)	164,55	103,10	45,52	****	16,20	19,33	7,56	****	0,57	0,12	*	***	***
NMc T750°C/15min	172,89	142,98	39,83	20,50	13,03	17,78	5,26	****	0,60	0,15	*	***	***
NMc T850°C/15min	193,96	173,86	47,77	23,05	15,10	18,20	5,11	****	0,47	0,13	*	***	***
NMc T950°C/15min	222,93	151,24	46,12	26,78	16,30	20,33	5,84	****	0,65	0,14	*	***	***
NMc T950°C/45min	279,20	186,36	58,16	30,62	16,55	22,74	5,71	****	0,68	0,14	*	***	***
NMc T1000 °C/15min	239,33	179,74	55,10	28,46	16,61	19,71	5,10	****	0,75	0,18	*	***	***
NMc T1100 °C/15min	290,27	215,50	58,98	41,74	16,90	28,85	5,46	****	0,75	0,15	*	***	***
C(MVC)	176,36	32,70	5,50	****	15,95	20,78	5,27	4,00	0,39	0,13	*	***	***
C(5)	162,18	65,77	18,86	****	24,60	21,61	7,97	4,23	**	0,14	*	***	***
NCc T750°C/15min	151,30	31,27	20,09	****	18,24	27,57	4,67	****	0,62	0,40	*	***	***
NCc T850°C/15min	169,26	31,80	4,25	****	15,87	25,23	4,60	****	0,52	0,29	*	***	***
NCc T950°C/15min	203,75	84,82	10,75	****	13,67	22,70	4,81	****	0,63	0,24	*	***	***
NCc T950°C/45min	241,03	78,27	15,95	****	14,25	19,76	5,89	5,25	1,23	0,21	*	***	***
NCc T1000 °C/15min	221,33	44,22	6,16	****	13,94	21,05	5,67	****	0,87	0,19	*	***	***
NCc T1100 °C/15min	245,57	48,89	6,78	****	13,85	22,54	5,73	****	0,62	0,20	*	***	***

* < 0,20 ppm

** < 0,30 ppm

*** < 0,50 ppm

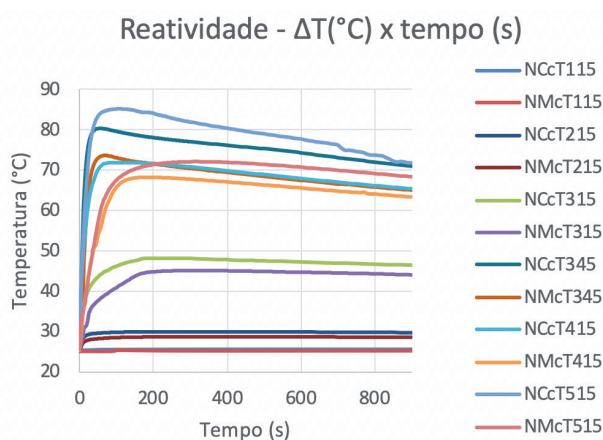
**** < 4,00 ppm

Apenas as percentagens de óxido de cálcio registam variações em função da temperatura de calcinação e do tempo de calcinação à temperatura máxima, ou seja, 72 % a 79 % (calcário), e 65 % a 76 % (mármore) quando a calcinação é feita a temperatura mais elevada (≥ 950 °C), o que permite inferir um maior potencial reativo. Os restantes ele-

mentos analisados ocorrem vestigialmente (< 0,03 % – tabela 2).

Considerando 15 minutos à temperatura máxima, as amostras calcinadas a temperaturas entre 750 °C e 1100 °C apresentam uma redução de massa gradual e progressiva. Por forma a perceber o efeito do tempo à tempe-

ratura máxima, prepararam-se duas amostras (950 °C – 15 minutos e 950 °C – 45 minutos) para cada um dos materiais (NCc e NMc). Neste caso regista-se uma diminuição ≈ 50 % na perda de massa por ignição, o que indica que será necessário mais tempo para conseguir a perda de massa total.



6 | Variação da temperatura resultante da adição de nata calcinada à água destilada

7 | Distribuição dimensional do grão para a fracção inferior a 63 μm.

Os ensaios de reatividade mostram a evolução da temperatura atingida em função do nível de cozedura das amostras (figura 6), sendo mais elevada no caso dos calcários.

A distribuição dimensional da fracção inferior a 63 μm das natas tal e qual (figura 7) revela um padrão bem definido e semelhante. Independentemente dos processos fabris adotados por cada empresa, não se constata alteração na distribuição granulométrica. As amostras calcinadas revelam um intervalo granulométrico mais apertado do que as amostras tal e qual.

CONCLUSÕES

O estudo revelou um elevado grau de pureza das natas, essencialmente constituídas por calcite, onde os restantes minerais se apresentam de forma vestigial. Detetaram-se elementos metálicos provavelmente resultantes do desgaste das ferramentas diamantadas usadas no corte e polimento, nomeadamente Ni, Co e W, que não são expectáveis de ocorrer nos ambientes geológicos de formação destas rochas.

A mistura de cal viva com água desencadeia uma reação exotérmica, dando origem à cal apagada. Se apenas for utilizada a quantidade de água estritamente necessária, a cal apagada resultante aparece sob a forma de pó [7]. É comprovado o excelente poder aglomerante da cal hidratada, normalmente

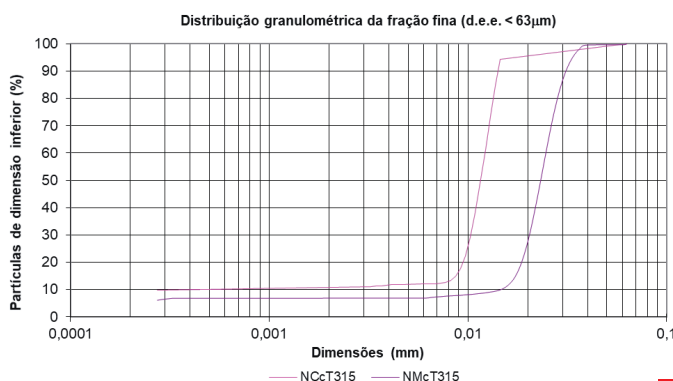
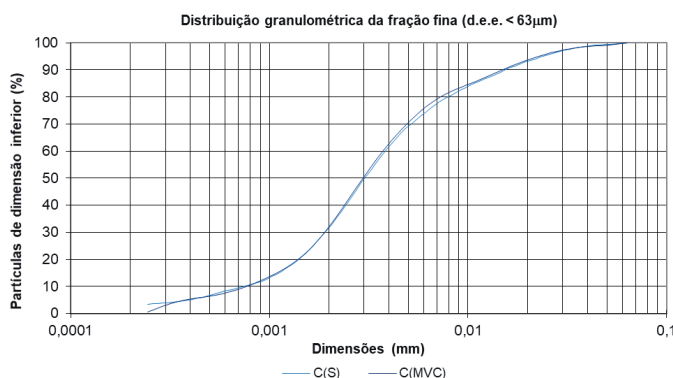
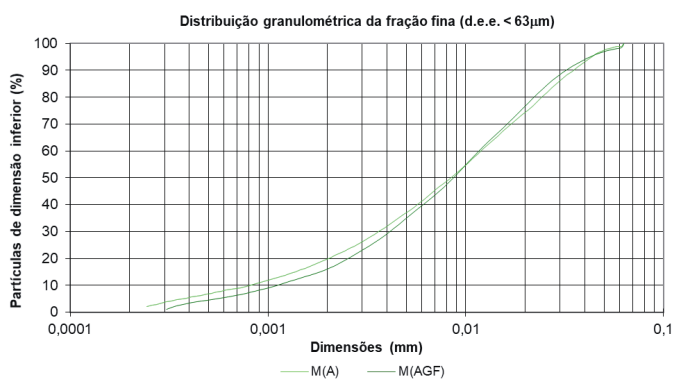
utilizada em argamassas, visto contribuir para uma melhor fluidez, plasticidade e trabalhabilidade. Seja como único ligante ou em mistura com outros ligantes, as argamassas com cal constituem um material de elevada versatilidade [7].

AGRADECIMENTOS

Ao projeto Calcinata – ALT20-03-0247-FEDER-072239, cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (Feder), enquadrado no Alentejo 2020 (Programa Operacional Regional do Alentejo) ■

BIBLIOGRAFIA

[1] Produção comercial de pedreiras por setor/subsetor e por anos – 2007 a 2020 (2021). Disponível online em www.dgeg.gov.pt/estatistica/geologia/pedreiras/producao-anual.



[2] Lopes, L. (2007). O triângulo do Mármore. *Monumentos* 27. Lisboa: IPPAR/IRHU. ISSN: 0872-8747, p. 158-167.

[3] LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia (2010). Carta Geológica de Portugal à escala 1:1.000.000.

[4] Carvalho, J. M. F. (2013). Tectónica e caracterização da fraturação do Maciço Calcário Estremenho, Bacia Lusitânica (tese de doutoramento). Universidade de Lisboa.

[5] Ramsey, M. H. et al (1995). An Objective Assessment of Analytical Method Precision: Comparison of ICP-AES and XRF for the Analysis of Silicate Rocks. *Chemical Geology*. 124(1-2), p. 1-19.

[6] USEPA (1996). SW-846 Test Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. Disponível online em www.epa.gov.

[7] Coelho, A., Torgal, F., Jalali, S. (2009). *A Cal na Construção*. Universidade do Minho, Edição TecMinho, Guimarães, p. 132.