Ligantes obtidos por activação alcalina. Parte 2 - Benefícios ambientais

Fernando Pacheco Torgal [1, †], Said Jalali [2]

Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil
4800 Guimarães, Portugal

RESUMO

O presente artigo sintetiza uma revisão da literatura sobre os ligantes obtidos por activação alcalina.

Na Parte 2 serão analisados os beneficios ambientais dos ligantes obtidos por activação alcalina, em termos das emissões de carbono, da sua capacidade para imobilização de resíduos tóxicos e radioactivos e em termos da sua capacidade de reaproveitamento sub-produtos industriais e de resíduos de minas e pedreiras.

1. INTRODUÇÃO

Os ligantes obtidos por activação alcalina, constituem a resposta da comunidade cientifica na busca por materiais ligantes alternativos ao cimento portland normal (CPN), os quais sejam mais duráveis e que possuam um melhor desempenho ambiental.

Relativamente ao desempenho ambiental do CPN, existem óbvios impactos ambientais negativos relacionados com a sua relativa baixa durabilidade, isto é, um betão com uma vida útil de 50 anos possui um impacto ambiental 10 vezes maior se esse betão só durar 50 anos (Mora, 2007).

Para além disso, sabe-se que a sua produção de CPN implica a emissão de CO_2 através da descarbonização do calcário ($CaCO_3$), quando incinerado conjuntamente com materiais siliciosos a aproximadamente a 1450 ºC, de acordo com a reacção (Gartner, 2004):

$$3CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow Ca_3SiO_5 + 3CO_2 \qquad (1)$$

De acordo com a equação 1, a produção de 1 ton. de cimento gera 1 ton. de CO_2 de origem química, a que acrescem 0,39 ton. de CO_2 por ton. de cimento devidos ao uso de combustíveis fósseis para a produção de electricidade necessária ao fabrico do cimento, o que equivale a afirmar simplificadamente que durante a produção de 1 ton. de cimento se produz igualmente 1 ton. de CO_2.

---

[1] Doutor em Engenharia Civil.
[†] Autor para quem a correspondência deverá ser enviada (torgal@civil.uminho.pt).
[2] Professor Catedrático.

A produção de CPN a nível mundial era somente de 1200 milhões de toneladas anuais no início do Séc. XX, actualmente é já de 2600 milhões de toneladas anuais, sendo que as projecções apontam para que esse valor possa duplicar nos próximos 40 anos (Figura 1)

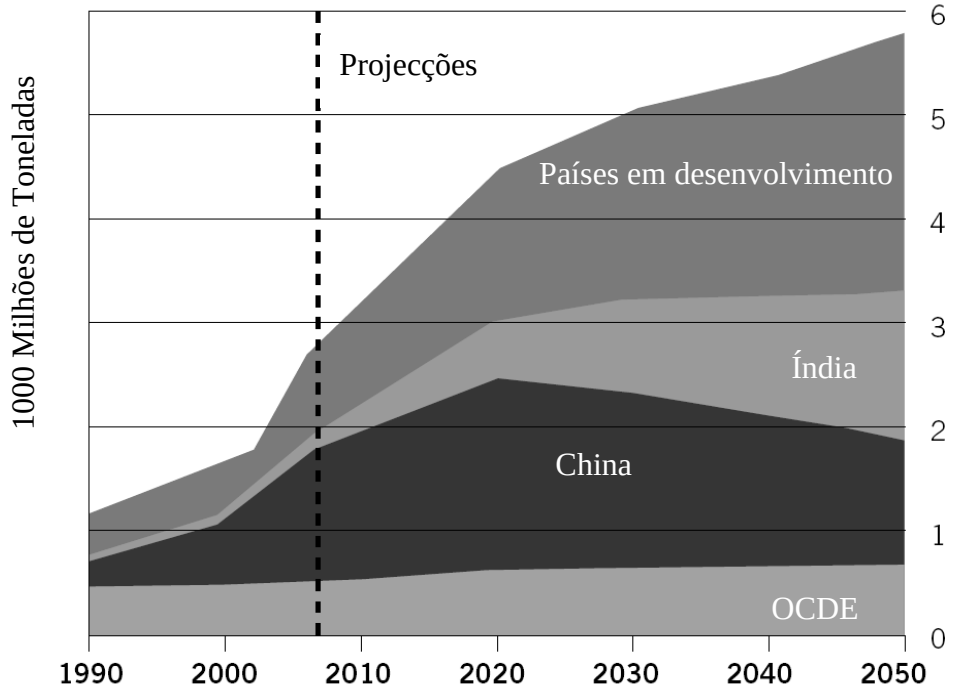


Figura 1 – Produção mundial de CPN (Taylor, 2006)

Tendo em conta que actualmente a produção de CPN representa 5% das emissões de CO_2 a nível mundial, uma tal subida de produção implica um aumento drástico das referidas emissões, o que significa um comportamento radicalmente oposto ao preconizado pelo protocolo de Quioto, no qual se defende a redução de emissões relativamente ao ano base de 1990.

E muito embora o consumo de energia para a produção de clinquer já tenha atingido um patamar em termos das melhores práticas nos 3GJ/ton. de clínquer (Torgal &Said, 2008), parece também ter-se atingido um limite em termos de rácio clínquer/cimento. O maior produtor mundial de cimento refere ter baixado as emissões de carbono dos seus cimentos de 0,767 ton. de CO_2 por ton. de cimento em 1990 para 0,685 ton. de CO_2 por ton. de cimento (Lafarge, 2003).

Actualmente a industria cimenteira, produz cimentos aditivados com subprodutos de características cimenticias, como as escórias e as cinzas volantes, como forma de reduzir quer o nível de emissões quer mesmo o seu custo. Gielen (1997) refere que os cimentos com cinzas volantes (25% de substituição) são responsáveis por um nível de emissões de carbono de 0,67 ton. de CO_2 por ton. de cimento. Ainda assim não parece evidente que seja este o caminho para a obtenção de reduções substanciais nas emissões de carbono geradas pela indústria do cimento, sendo mais provável que a solução possa passar pelo desenvolvimento de materiais "mais amigos do ambiente".

Pretende-se assim no presente artigo analisar o desempenho dos ligantes obtidos por activação alcalina em termos das suas emissões de carbono, da sua capacidade para imobilização de resíduos tóxicos e radioactivos e em termos da sua capacidade de reaproveitamento de resíduos de minas e pedreiras e sub-produtos industriais.

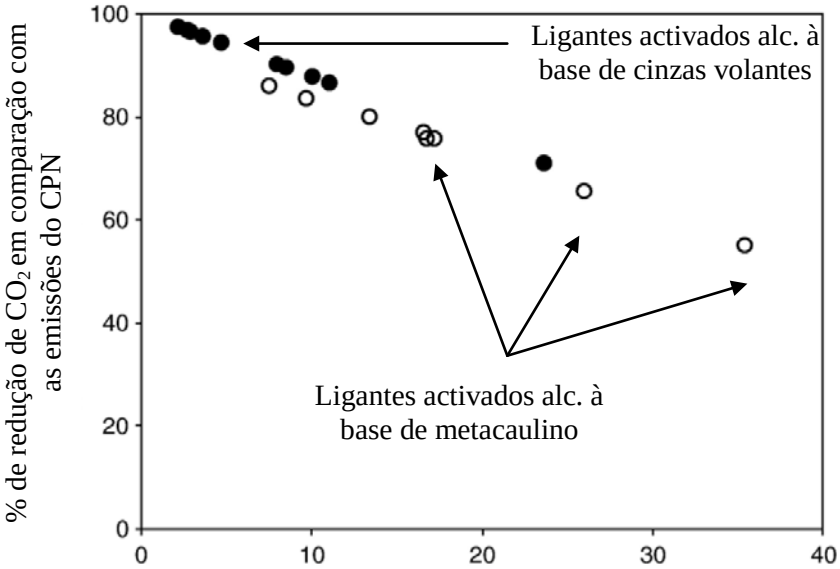
2. EMISSÕES DE CARBONO

A questão das emissões de carbono dos ligantes obtidos por activação alcalina é um assunto que tem sido objecto de alguma controvérsia. Davidovits (1990, 1999), foi o primeiro autor a pronunciar-se (de forma muito assertiva até), sobre as baixas emissões dos ligantes obtidos por activação alcalina de 0,184 ton. de CO_2 por tonelada de ligante (Tabela 1), quando comparadas com as do CPN (melhoria de 370%), o referido valor deve no entanto ser encarado com algumas reservas, pois as emissões devidas ao activador silicato de potássio parecem ser exageradamente baixas.

Tabela 1 – Emissões de CO_2 na produção de uma ton. de cimento activado alcalinamente (Davidovits, 1999)

Ingrediente	Tratamento térmico	Ton. CO_2/ton. Ingr.	CO_2 por tonelada de ligante
SA07	800 ºC	0,17	0,095
Metacaulino	750 ºC	0,15	0,035
Escórias	-	-	-
Silicato de potássio	1200 ºC	0,30	0,034
Energia de moagem	-	-	0,020
Total de emissões por tonelada de ligante activado alc.			0,184

Duxon et al. (2007) refere que muito embora as emissões de CO_2 geradas durante a produção de Na_2O, ascendam a 1 ton./1ton, ainda assim a síntese dos ligantes obtidos por activação alcalina parecem implicar reduções substanciais relativamente ao CPN. Segundo aquele autor as reduções podem variar entre 50 a 100% (Figura 2), sendo maiores para as matérias-primas que não necessitam de tratamento térmico como as cinzas volantes e menores para os ligantes à base de metacaulino, estes valores são no entanto muito diferentes dos referidos por Davidovits (1999).



% de activador (hidróxido + silicato) no ligante activado alcalinamente

Figura 2 – Percentagem de redução de emissões de CO_2 em ligantes obtidos por activação alcalina comparativamente ás emissões do CPN (Duxon et al., 2007)

Os resultados obtidos reflectem a influência das diversas quantidades de activador utilizadas em diferentes composições de ligante, saindo beneficiadas as composições em que essas quantidades são minimizadas.

Além disso na perspectiva de Duxson et al. (2007), as reduções de emissões referidas devem ser encaradas como conservadoras, na medida em que é legitimo considerar o Na_2O como um sub-produto gerado na produção de cloro, material utilizado pela indústria de plásticos na produção de PVC e outros materiais e podendo por isso alocar-se a esta indústria, total ou parcialmente as suas emissões de CO_2.

Duxson & Van Deventer (2009), referem uma auditoria independente efectuada na Austrália pela Zeobond Pty LtD, durante a qual se compararam as emissões de dióxido carbono em ligantes activados alcalinamente, com as emissões de cimento Portland composto de baixas emissões (0,67 ton./ton.), observando-se ainda assim reduções de CO_2 de aproximadamente 80%.

Weil et al. (2009) estudaram a análise do ciclo de vida dos ligantes obtidos por activação alcalina, referindo que são o hidróxido de sódio mas mais fundamentalmente o silicato de sódio, os materiais responsáveis pela quase totalidade das emissões de CO_2 dos ligantes activados alcalinamente.

Estas autoras compararam betões de CPN e betões à base de ligantes activados alcalinamente, (projectados para a mesma classe de exposição ambiental e logo a mesma durabilidade) e obtiveram valores de emissões 70% inferiores para os últimos, o que comprova os resultados obtidos por autores e já atrás referidos.

3. IMOBILIZAÇÃO DE RESÍDUOS TÓXICOS E RADIOACTIVOS

A literatura revela que os ligantes obtidos por activação alcalina, apresentam na maioria dos casos um elevado potencial no sentido da imobilização de resíduos tóxicos e radioactivos.

Segundo Davidovits et al. (1990), os valores de eficiência de imobilização de metais pesados de lamas de minas com recurso a estes materiais, está dependente do raio iónico dos iões (Tabela 2).

Tabela 2 – Comparação entre a eficiência de imobilização de metais pesados de lamas de minas em ligantes activados alcalinamente e o raio iónico (Davidovits et al.,1990)

Elemento	Cu	Cd	Pb	Mo	Cr	Zn	Ni	V
Eficiência de imobilização (%)	98	85	60	60	50	40	15	12
Raio iónico (Å)	0,72	0,97	1,20	0,93	0,63	0,74	0,69	0,59

Jaarsveld et al.(1997) referem que a utilização de ligantes activados alcalinamente fornece bons resultados na imobilização de metais pesados de lamas de minas, com reduções da concentração do lixiviado relativamente à concentração inicial de respectivamente Fe(99%), Cu (99%), As(95%), sendo no entanto essa imobilização menos eficiente para o Ti(65%), Ni(40%), Zn(40%).

Também Hermann e al. (1999) mostram que é possível com recurso a ligantes activados alcalinamente, obter um elevado grau de imobilização de resíduos contendo metais tóxicos, hidrocarbonetos e elementos radioactivos, obtendo-se um produto final com a necessária resistência, química e durabilidade ao longo do tempo, sendo bastante mais barato que a imobilização através do conhecido processo de vitrificação. Estes autores descrevem um procedimento de imobilização com recurso a "big bags" nos quais são colocados os ligantes activados alcalinamente com incorporação de resíduos, sendo posteriormente aqueles levados a depósito (Figura 3).

Figura 3 – Imobilização de resíduos radioactivos: a) Mistura de ligante à base de resíduos radioactivos; b)ligante endurecido em “big bags”(Hermann et al., 1999)

Phair & Deventer (2001) observam que a imobilização de Cu é menos efectiva que a do Pb, por ter menor raio atómico, o que facilita a difusão e lixiviação deste metal. Estes autores referem que á medida que baixa o pH, diminui a eficiência da imobilização dos metais Cu e Pb, pois estes tornam-se mais solúveis. Também que a lixiviação depende não só da solubilidade dos metais precipitados, mas da permeabilidade da matriz que por sua vez depende da quantidade de água nos resíduos.

Deja (2002) conclui que os ligantes activados alcalinamente à base de escórias, conseguem uma elevada eficiência de imobilização para cádmio, zinco e chumbo (99,9%) e de (98,8%) para crómio sendo essa eficiência muito dependente da menor permeabilidade daquelas pastas, podendo contudo esta ser afectada pela existência de microfissuras.

Palomo & Palácios (2003) estudaram a capacidade de imobilização de crómio e do chumbo em ligantes activados alcalinamente à base de cinzas volantes, tendo concluído que apresentam uma boa capacidade para imobilizar este metal com reduções de resistência bastante pequenas, mas não são contudo capazes de imobilizar de forma eficiente o crómio pelo facto daquele metal perturbar o mecanismo de geopolimerização anulando a formação de resistência, devido à formação de $Na_2OCrO_4.4H_2O$ que é um composto muito solúvel.

Quian et al. (2003) analisaram a imobilização de iões de mercúrio Hg^{2+} em pastas de escórias activadas alcalinamente, defendendo a existência de um mecanismo de encapsulamento devido à menor permeabilidade deste ligante, por via de uma estrutura mais compacta e a um mecanismo de fixação química por incorporação do mercúrio na estrutura de CSH em substituição do Ca^{+}.

Phair et al. (2004) relatam a maior capacidade de imobilização do ião chumbo (Pb) relativamente ao cobre (Cu) em ligantes activados alcalinamente à base de cinzas volantes, devido à formação de precipitados maiores por parte do Pb, concluindo que a imobilização do Pb e Cu envolve para além de um mecanismo de encapsulação mas também a formação de novas e insolúveis fases com a alumina e a sílica.

Bankowski et al. (2004) referem que a utilização de percentagens de cinzas inferiores a 40% podem ser estabilizadas em geopolimeros à base de caulinite activada com hidróxido de sódio e silicato de sódio. Estes autores observaram reduções significativas na imobilização de arsénio, stroncio, selénio e bário. Também que o crómio, cobre e molibdénio não sofreram alterações, enquanto que o níquel, vanádio e zinco aumentaram de concentração.

Mokhort et al. (2007) também confirmam importância dos ligantes activados alcalinamente na selagem de contentores destinados a resíduos tóxicos e radioactivos.

Vinsova et al. (2007) salientam o bom desempenho dos ligantes activados alcalinamente na imobilização de chumbo, cádmio e crómio, sendo essa imobilização menos eficaz no caso do arsénico.

Para Provis (2009) os ligantes obtidos por activação alcalina tem evidenciado bons desempenhos em termos da imobilização de resíduos tóxicos, salientando no entanto que os resultados são no entanto melhores relativamente a resíduos tóxicos à base de catiões (carga eléctrica positiva). Este autor sugere por isso que cada resíduo especifico deva merecer uma analise prévia sobre quais as melhores condições de imobilização.

Vance & Perera (2009) analisam a gravidade do problema dos resíduos nucleares e a possibilidade da sua imobilização com recurso a ligantes activados alcalinamente. Estes autores referem que existem actualmente 440 reactores nucleares em funcionamento, sendo que durante o processo de fissão são gerados aproximadamente 12000 ton./ano de resíduos radioactivos, os quais possuem períodos de vida que vão de milhares até milhões de anos. Este elevado volume de resíduos torna impraticável a sua imobilização com recurso à

vitrificação, a melhor tecnologia existente para o efeito. Consequentemente, tem sido levadas a cabo investigações relativas à possibilidade de imobilização deste tipo de resíduos com betões de CPN e ligantes activados alcalinamente, sendo que os últimos apresentam desempenhos muito mais favoráveis para o efeito.

4. REAPROVEITAMENTO DE SUB-PRODUTOS INDUSTRIAIS E DE RESIDUOS DE MINAS E PEDREIRAS

Enquanto que a produção de CPN implica forçosamente a extracção de matérias-primas não renováveis (argilas e calcários), sendo que a incorporação de sub-produtos industriais como as cinzas volantes e escórias no seu fabrico, se processa a níveis pouco significativos, já os ligantes obtidos por activação alcalina podem ser sintetizados únicamente a partir da mistura dos activadores com subprodutos industriais (cinzas e escórias) ou mesmo resíduos minerais aluminosilicatados. Estes ligantes constituem assim uma forma bastante eficaz para o escoamento de subprodutos industriais e de resíduos minerais.

A nível mundial a produção de cinzas volantes ascende a quase 800 milhões de ton./ano sendo que somente uma pequena parte desse volume é reaproveitado.

Segundo Rostami & Brendley (2003), só os Estados Unidos produzem anualmente quase 100 milhões de toneladas de cinzas volantes, dos quais mais de 50% é levada aterro, pelo que segundo estes autores o seu reaproveitamento em ligantes activados alcalinamente, teria óbvios benefícios não só ambientais como também económicos.

Em Portugal este problema não se coloca, porquanto o volume de cinzas volantes da ordem de 0,5 milhões de ton./ano não chega sequer para satisfazer a procura da indústria cimenteira (a produção de escórias é ainda menor). Contudo, no nosso país os resíduos de minas e pedreiras assumem uma dimensão preocupante, porquanto representam a maioria dos resíduos industriais produzidos no nosso país, representando 57% dos 30 milhões de toneladas de resíduos industriais produzidas anualmente (Figura 4).

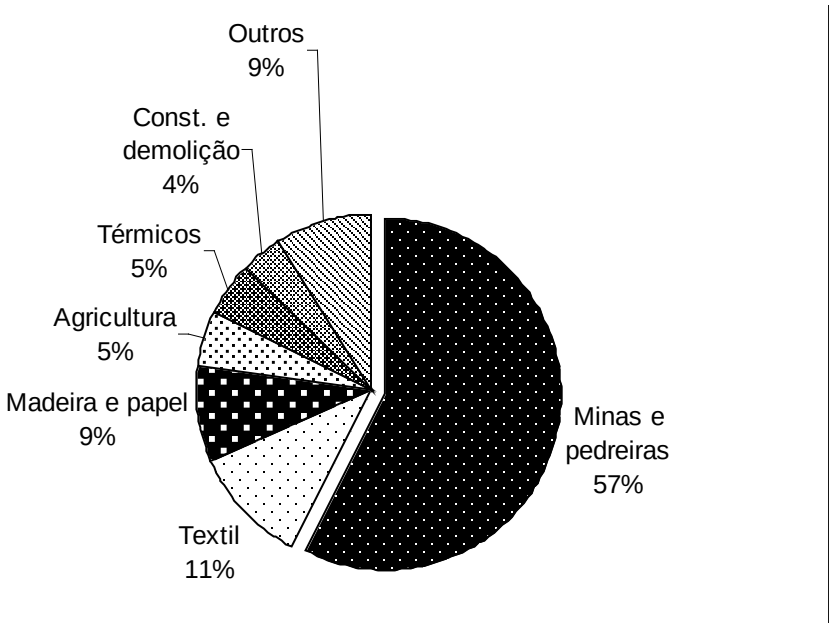


Figura 4 – Tipologia dos resíduos industriais em Portugal (Torgal et al., 2005)

Estes resíduos padecem além disso da desvantagem de estarem depositados em aterros por todo o território nacional, o que faz com que se constituam como um entrave à preservação da biodiversidade.

Este problema é agravado porque as zonas de maior concentração de biodiversidade coincidem com locais onde actualmente se levam a cabo actividades de mineração. Este facto é especialmente grave no nosso país, pois que nele o ritmo de extinção de espécies é muito superior à média paleontológica.

Para inverter esta tendência torna-se necessário afectar uma parte significativa do território a zonas de protecção. Em Portugal as áreas protegidas representam 7,2% do território nacional. A proposta para os sítios Natura 2000 aumenta em 14,1% a área afecta à conservação. Alguns investigadores acham que a área necessária para se reduzir de forma significativa, o ritmo actual de extinção oscila entre 50-70% dos territórios nacionais.

O reaproveitamento dos resíduos de minas e pedreiras com redução das áreas ocupadas por este tipo de resíduos constitui assim uma necessidade premente que importa resolver.

Torgal (2007) estudou o reaproveitamento de lamas residuais das Minas da Panasqueira em ligantes activados alcalinamente. Estas minas que se encontram ainda em actividade e que geraram ao longo do séc.20 largas centenas de milhares de toneladas de lamas residuais, que se encontram depositadas num lago de superfície considerável. No âmbito das referidas investigações foi possível sintetizar um ligante activado alcalinamente, com elevadas resistências iniciais, baixa absorção e elevada durabilidade (Torgal, 2007, 2007a, 2007b, 2008a).

Quanto ao comportamento ambiental do novo ligante, a classificação da sua toxicidade revela que o material poderá em principio ser considerado como inerte (Torgal, 2009)

O reaproveitamento de resíduos de minas e pedreiras em ligantes obtidos por activação alcalina, constitui assim uma forma de resolver um problema efectivo e bastante grave com que o nosso país se depara.

5. CONCLUSÕES

As investigações realizadas até ao momento, são assim unânimes sobre a possibilidade de redução das emissões de carbono, pela utilização de ligantes obtidos por activação alcalina, embora os níveis de redução sejam ainda objecto de alguma controvérsia.

Relativamente ao desempenho destes materiais em termos da sua capacidade para imobilização de resíduos tóxicos e radioactivos e em termos da sua capacidade de reaproveitamento de resíduos de minas e pedreiras e sub-produtos industriais, pode concluir-se que estes materiais apresentam benefícios ambientais óbvios quando comparados com o cimento portland.

REFERENCIAS

Bankowski, P. ; Zou, L. Hodges, R., Using inorganic polymer to reduce leach rates of metals from brown coal fly ash. Minerals Engineering Vol.17, 159-166 (2004).

Davidovits, J.; Comrie, D. C.; Paterson, J.H.; Ritcey, D.J., Geopolymeric concretes for environmental protection. ACI Concrete International Vol.12, 30-40 (1990).

Davidovits, J., Geopolymeric reactions in the economic future of cements and concretes: World-wide mitigation of carbon dioxide emission. Proceedings of 1999 Geopolymer Conference 111- 121 (1999).

Deja, J., Immobilization of Cr^{6+}, Cd^{2+} Zn^{2+} Pb^{2+} in alkali-activated slag binders. Cement and Concrete Research Vol.32, 1971-1979 (2002).

Duxson, P.; Provis, , J.; Luckey, G.; Van Deventer, J., The role of inorganic polymer technology in the development of "Green Concrete". Cement and Concrete Research Vol.37, 1590-1597 (2007).

Duxson, P.; Van Deventer, J., Commercialization of geopolymers for construction – opportunities and obstacles. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN -13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, 379-400 (2009).

Hermann, E.; Kunze, C.; Gatzweiler, R.; Kiebig, G.; Davidovits, J., Solidification of various radioactive residues by geopolymere with special emphasis on long term stability. In Proceedings of 1999 Geopolymere Conference, 211-228 (1999).

Gartner, E., Industrially interesting approaches to low-CO_2 cements. Cement and Concrete Research Vol.34, 1489-1498 (2004).

Gielen, D., Technology Characterisation for Ceramic and Inorganic Materials. Input Data for Western European MARKAL. ECN-C-97-064. Materials Technologies for CO_2 emission reduction (1997).

Jaarsveld, J. G. S.; Deventer, J. S. J.; Lorenzen, L., The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. Minerals Engineering Vol.10, 659-669 (1997).

Mokhort, M.; Sussmilch, J.; Vozniuk, G., Geocement materials for safety disposal of hazardous, toxic and radioactive wastes. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, 469-482, ISBN 978-80-867-42-19-9. Edited by Agentura Action, Praga, República Checa (2007).

Mora, E., Life cycle, sustainability and the transcendent quality of building materials. Building and Environment Vol. 42, 1329-1334 (2007).

Rostami, H.; Brendley, W., Alkali ash material: A novel fly ash-based cement. Environment Science Technology Vol. 37, 3454-3457 (2003).

Palomo, A.; Palacios, M., Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes Part II. Stabilisation of chromium and lead. Cement and Concrete research Vol.33, 289-295 (2003).

Phair, J. W.; Deventer, J. S. J., Effect of silicate activator ph on the leaching and material characteristics of wsate based inorganic polymers. Minerals Engineering Vol.14, 289-304 (2001).

Phair, J. W.; Smith, J. D.; Deventer, J. S. J., Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly ash based geoplymers. Applied Geochemistry Vol.19, 423-434 (2004).

Provis, J., Immobilisation of toxic wastes in geopolymers. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN -13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, 421-440 (2009).

Qian, G.; Sun, D.; Tay, J., Characterization of mercury and zinc-doped alkali-activated slag matrix. Part I. Mercury. Cement and Concrete Research Vol.33, 1251-1256 (2003).

Taylor, M.; Gielen, D., Energy efficiency and CO2 emissions from the global cement industry. International Energy Agency (2006).

Torgal, F. P.;Castro Gomes, J. P.; Jalali, S., Tendências no Desenvolvimento Sustentável: Investigação sobre o desenvolvimento de ligantes de baixas emissões a partir de

resíduos de minas. Engenharias 2005, 281-285, Universidade da Beira Interior. Covilhã (2005).

Torgal, F. P., Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira. Dissertação de Doutoramento, Universidade da Beira Interior (2007).

Torgal, F. P.;Castro Gomes, J. P.;Jalali, S., Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders. Cement and Concrete Research Vol. 37, 933-941 (2007a).

Torgal, F. P.;Castro Gomes, J. P.;Jalali, S., Alkali-activated Tungsten Mine Waste mud Binder versus OPC concrete. Acid and abrasion resistance. Alkali Activated Materials-Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.693-700. ISBN 978-80-867-42-19-9. Edited by Agentura Action, Praga, República Checa (2007b).

Torgal, F. P.; Jalali, S., Contributo do material betão para a sustentabilidade da industria da construção. Revista de Betão Pronto. APEB, 37-42 (2008).

Torgal, F. P.; Castro Gomes, J. P.;Jalali, S., Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder. Construction and Building Materials Vol.22, 1201-1211 (2008).

Torgal, F. P.;Castro Gomes, J. P.; Jalali, S., Utilization of mining wastes to produce geopolymers. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN -13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, 267-293 (2009).

Vance, e.; Perera, D., Geopolymers for nuclear waste immobilisation. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN -13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, 401-420 (2009).

Vinsova, H.; Jedinakova-Krizova; Gric, L.; Sussmilch, J., Immobilization of toxic contaminants into aluminosilicate matrixes. In Proceedings of the 2007- Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference,735-736, ISBN 978-80-867-42-19-9. Edited by Agentura Action, Praga, República Checa (2007).

Weil, M.; Dombrowski, K.; Buchawald, A., Life-cycle analysis of geopolymers. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN -13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, 194-210 (2009).