

ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA EM GEOPOLÍMEROS*

Morgana Cristina Arnold¹
Alexandre Silva de Vargas²

Resumo

O Pó de aciaria elétrica (PAE) é um resíduo siderúrgico, produzido pela volatilização de metais pesados durante a fusão da sucata no forno elétrico a arco. Os metais volatilizados, entre eles Zn, Pb, Cd, Ni e Cr, são oxidados e subsequentemente solidificados na forma de um pó fino com partículas de dimensão inferior a 10 micrômetros. Este resíduo é classificado como Classe I – perigoso, segundo a norma NBR 10.004/2004, devido às concentrações de chumbo e cádmio acima do limite estabelecido no ensaio de lixiviação. Neste sentido, uma das alternativas para um possível uso deste resíduo seria a tecnologia de Solidificação/Estabilização (S/S) para a imobilização dos metais tóxicos. O PAE atrasa as reações de hidratação do cimento Portland, o que inviabiliza este cimento na tecnologia de S/S. Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do PAE nas características mecânicas e ambientais de argamassas à base de cinzas volantes (CV) e cinzas de casca de arroz (CCA) álcali-ativadas. Foram preparadas argamassas com traço de 1:3 (CV+CCA: areia, 4 granulometrias) e adicionados teores de PAE de 0, 10, 15 e 20% em relação à massa de CV+CCA. Ensaio de resistência à compressão foram realizados nas idades de 7 e 28 dias. Para avaliar a periculosidade do material, análises de lixiviação foram realizadas na idade de 7 dias. Os maiores resultados de resistência à compressão, entre as argamassas contendo o resíduo, foram encontrados para o teor de 20% de PAE.

Palavras-chave: Pó de aciaria elétrica; Solidificação/estabilização; Geopolímeros.

TECHNICAL FEASIBILITY STUDY ON THE APPLICATION OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST IN GEOPOLYMERS

Abstract

Electric Arc Furnace Dust (EAFD) is a waste by-product from steel plants, produced by the volatilization of heavy metals when steel scrap is melted in the electric arc furnace. Volatilized metals, including Zn, Pb, Cd, Ni and Cr, are oxidized and subsequently solidified in the form of a fine powder with a particle size below 10 microns. EAFD is characterized as a hazardous solid waste according to NBR 10.004/2004, due to the high concentration of Pb e Cd on the leaching test, exceeding the maximum limits permitted. In this direction, one of the alternatives to a potential recycling of this by-product would be the Solidification/Stabilization (S/S) technology. The Portland cement hydration reactions are delayed by the EAFD addition, rendering infeasible the S/S technology with this cement. Therefore, this work aims to evaluate the influence of EAFD on mechanical and environmental properties of alkali-activated fly ash (FA) and rice husk ash (RHA) mortars. Mortars were prepared at a 1:3 ratio (FA+RHA:sand, 4 different granulations) and EAFD additions were made with 10%, 15% and 20% of FA+RHA mass. Compressive strength tests were carried out on mortars at the ages of 7 and 28 days. To evaluate the material hazardousness, leaching tests were carried at the age of 7 days. The higher compressive strength results, among mortars containing the by-product, were reached with 20% EAFD.

Keywords: Electric arc furnace dust; Solidification/stabilization; Geopolymers.

¹ *Graduanda em Engenharia Química, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, Brasil.*

² *Prof. Dr. Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A produção de aço via Aciaria Elétrica iniciou-se nos anos 40 e tem uma participação crescente entre os processos de fabricação atuais, representando cerca de 30% da produção mundial. Na União Europeia e nos Estados Unidos este percentual sobe para 40%. Em 2013, foram produzidas 1,6 bilhões de toneladas de aço no mundo, sendo 453 milhões de toneladas fabricadas através do processo elétrico [1,2]

A quantidade de PAE gerado é de aproximadamente 1% do aço produzido, porém na prática este valor pode variar de acordo com a sucata utilizada e o seu prévio processamento. Mundialmente cerca de 70% do PAE gerado é disposto em aterros, os outros 30% são processados, principalmente para recuperação de metais [3]. A caracterização química deste resíduo foi reportada em diversos estudos. A composição do pó varia de acordo com as matérias-primas utilizadas e o processo de produção, sendo seus principais constituintes: Fe (37-49%), Zn (4-37%), Ca (2-5%), Pb (1-2%), além de pequenas quantidades (inferiores a 1%) de outros metais como Cr, Cd, Cu e Al. Por apresentar concentrações de Pb e Cd acima dos limites estabelecidos pela norma nos testes de lixiviação, o PAE é classificado como resíduo perigoso – Classe I [4-7].

O processo de solidificação/estabilização forma sólidos estáveis através de formulações quimicamente reativas, encapsulando e imobilizando resíduos perigosos. A mistura de resíduos pode afetar as propriedades de matrizes cimentícias positiva ou negativamente [8]. Técnicas de solidificação/estabilização à base cimento Portland são muito utilizadas para o tratamento de resíduos com metais pesados, porém as reações de hidratação do cimento podem ser alteradas pela presença destes metais. A adição de PAE neste material resulta em um período mais longo antes do início da reação de hidratação e uma liberação de calor de hidratação mais lenta, retardando o tempo de pega do cimento consistentemente [9].

A tecnologia de geopolimerização é relativamente nova, e vem recebendo atenção em diversas aplicações, entre elas a solidificação/estabilização destes resíduos. Geopolímeros são resultantes da reação de policondensação de materiais sílico aluminosos, através de uma ativação alcalina. Sua estrutura consiste de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio [10].

Muitos resíduos industriais contêm grandes quantidades de sílica e alumina, e, portanto, podem ser utilizados como reagentes na geopolimerização. Na maioria dos casos apenas uma pequena quantidade de sílica e alumina presentes na superfície das partículas é suficiente para dissolver e tomar parte na reação, solidificando toda a mistura e imobilizando qualquer metal pesado constituinte [11].

Os materiais com estrutura amorfa e menor energia de ligação apresentam maior reatividade, e por isso são mais suscetíveis à formação de geopolímeros. A interação entre dois ou mais materiais diferentes é beneficiada pela interação entre eles que pode ativá-los ou aumentar a extensão da reação, alcançando uma boa resistência a compressão [12].

Cinzas volantes (CV) são subprodutos resultantes da combustão do carvão mineral pulverizado, gerados principalmente em usinas termoelétricas modernas. São geradas cerca de 500 milhões de toneladas de CV ao ano, tornando-as um dos principais resíduos industriais do mundo [13]. De uma maneira geral, são materiais ácidos compostos de óxidos ácidos como óxido de alumínio (Al_2O_3), SiO_2 , e óxido férrico (Fe_2O_3), portanto são potenciais reagentes em soluções alcalinas [14].

A casca de arroz é o principal coproduto gerado durante a operação de beneficiamento do arroz colhido. Este coproduto pode ser utilizado como biocombustível, devido ao seu alto poder calorífico, em um processo sustentável de geração de energia. As cinzas geradas neste processo, conhecidas como cinzas de cascas de arroz (CCA), possuem um alto teor de sílica amorfa reativa [15].

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do PAE nas características mecânicas e ambientais de argamassas à base de cinzas volantes (CV) e cinzas de casca de arroz (CCA) álcali-ativados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia adotada foi desenvolvida visando avaliar a influência do teor de PAE e da idade na resistência à compressão e na lixiviação das argamassas.

2.1 Materiais

A amostra de PAE foi coletada no sistema de despoejamento de uma usina siderúrgica semi-integrada da região sul do Brasil. A quantificação da concentração dos principais componentes químicos da amostra, na forma de óxidos, está expressa na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química da amostra de PAE

Componentes	Fe ₂ O ₃	ZnO	SiO ₂	MnO	CaO	PbO	Cr ₂ O ₃
Concentração em Massa (%)	43,45	31,90	3,72	1,97	1,83	1,49	0,74

A análise granulométrica é fundamental para a verificação da viabilidade da utilização de resíduos na construção civil, pois está relacionada ao efeito filler de materiais com tamanho reduzido de partículas, que se introduzem entre os grãos da matriz cimentícia e se alojam nos interstícios da argamassa. A distribuição granulométrica da amostra de PAE confirma que suas partículas apresentam granulometria muito fina, com D₅₀ de 0,81 µm. A amostra contém 90% das partículas com diâmetro inferior a 3,27 µm.

O ensaio de lixiviação, de acordo com a norma NBR 10.005/2004, comprova que a amostra de PAE é classificada como Resíduo Classe I – Perigoso, devido às concentrações de Pb e Cd acima dos limites máximos permitidos pela norma NBR 10.004/2004. A Tabela 2 apresenta os resultados da análise de lixiviação da amostra de PAE.

Tabela 2 – Análise de lixiviação da amostra de PAE

Prâmetro	Cádmio	Chumbo	Cromo Total
Concentração (mg/L)	3,288	39,569	0,224

2.2 Métodos

O geopolímero foi preparado a partir da mistura de cinzas volantes e cinzas de cascas de arroz, utilizando como ativador alcalino o NaOH em uma solução 14 mol L⁻¹. Foram preparados corpos de prova (cp's) sem o PAE (0%) e cp's contendo 10%, 15% e 20% deste resíduo. Os materiais foram homogeneizados em um misturador mecânico. Na sequência, foi adicionada a areia previamente misturada. O traço utilizado na

argamassa foi 1:3 (geopolímero: areia) em massa. Para determinação de características mecânicas e físicas foram moldados corpos de prova de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, conforme NBR 7215/1996. Com o objetivo de acelerar as reações de polimerização, a temperatura de cura definida foi de 50°C por 24h e 70°C por mais 24 horas.

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados nas idades de 7 e 28 dias, seguindo as recomendações da norma NBR 7215/1996 – Cimento Portland – determinação da resistência à compressão. Foram rompidos 3 corpos de prova de argamassa por teor de PAE e idade, previamente capeados, em uma prensa hidráulica EMIC DL20000 MF com capacidade de 200 kN.

Para avaliar a periculosidade do PAE presente nos geopolímeros, foram realizados ensaios de lixiviação na idade de 7 dias, seguindo os procedimentos descritos na NBR 10005.

3 RESULTADOS

Na Figura 1 são apresentados os resultados de resistência à compressão das argamassas contendo 0%, 10%, 15% e 20% de PAE, nas idades de 7 e 28 dias.

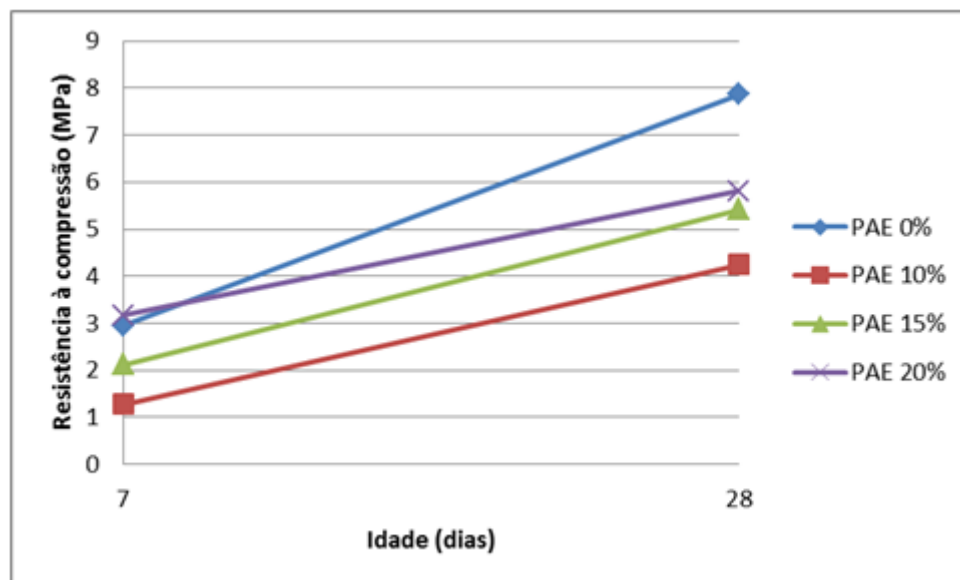


Figura 1 – Resistência à compressão das argamassas com teores de 0%, 10%, 15% e 20% de PAE

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises de lixiviação das argamassas após a adição do PAE, na idade de 7 dias.

Tabela 3 – Análise de lixiviação das argamassas com teores de 0%, 10%, 15% e 20% de PAE

% PAE	Cádmio (mg/L)	Chumbo (mg/L)	Cromo Total (mg/L)
10	0,031	0,6735	0,0545
15	0,0755	2,298	0,2295
20	0,08	2,327	0,311

4 DISCUSSÃO

O comportamento da resistência à compressão após a adição do PAE demonstra que, primeiramente, a presença do resíduo contribui para a redução da resistência da

argamassa na idade de 7 dias. As amostras de teor de PAE 10% e 15% apresentaram resultados 57% e 28% inferiores, respectivamente, em relação à amostra sem adição de PAE, cuja resistência é de 2,95 MPa. No entanto, à medida que o teor de PAE aumenta, observa-se um ganho nas resistências, proporcionado pelo efeito fíler do PAE. Isto faz com que a argamassa com 20% de PAE, na idade de 7 dias, apresente uma resistência ligeiramente superior a argamassa com 0% de PAE, com 3,17MPa. Pavão et al. [7] também relataram um aumento na resistência de acordo com o teor de PAE adicionado em argamassas de geopolímero à base de cinzas volantes. O maior resultado observado pelos autores, de 21,25 MPa, foi obtido com a adição de 15% de PAE na idade de 180 dias. Já Nikolic et al. [16] observaram um ligeiro decréscimo de resistência com a adição do PAE em pastas de geopolímero à base de cinzas volantes. Os autores verificaram que teor de 10% de PAE conferiu melhores resultados entre as amostras em que foi adicionado o resíduo, enquanto a adição de teores maiores do que 10% resultaram em uma rápida queda da resistência à compressão.

Na idade de 28 dias, apesar de verificadas maiores resistências para todas as amostras, a argamassa com 0% de PAE apresenta o melhor resultado, com 7.87 MPa. Isto sugere que o PAE influencia apenas fisicamente nas estruturas geopoliméricas de CV e CCA, sem tomar parte em reações químicas nem alterar a geopolimerização. Fernández Pereira et al. [17] analisaram amostras de pastas de geopolímero à base de cinzas volantes com adição de resíduo de PAE e diferentes ativadores, com períodos de cura de 7 e 28 dias, à temperatura ambiente e à 60°C, e também verificaram um aumento da resistência à compressão ao longo do tempo em praticamente todos os casos. Os maiores valores encontrados foram obtidos utilizando silicato de potássio e hidróxido de potássio como ativadores, com cura à 60°C, atingindo 25 MPa aos 7 e 42 MPa aos 28 dias.

Através dos resultados dos testes de lixiviação é possível observar que aos 7 dias a argamassa com 10% de PAE pode ser classificada como Resíduo Classe II – Não Perigoso, apesar de apresentar a menor resistência. Porém as argamassas com 15 e 20% de PAE tiveram resultados de concentração de chumbo acima do limite estabelecido pela norma NBR 10005/2004 (1,00 mg/L). Nikolic et al. [16] verificaram da mesma maneira que o Pb é um constituinte de maior preocupação na imobilização do PAE em matrizes geopoliméricas, enquanto Cr e Cd ficaram dentro dos limites estabelecidos. Para Fernández Pereira et al. [17], os resultados demonstraram que as frações de Pb e Cd imobilizadas são muito variáveis, enquanto o Cr é praticamente todo imobilizado nos sólidos geopoliméricos.

5 CONCLUSÃO

Foi possível comprovar que as propriedades mecânicas de argamassas de CV e CCA álcali-ativadas são fortemente influenciadas pela presença do PAE. Os maiores resultados de resistência à compressão, entre as argamassas contendo o resíduo, foram encontrados para o teor de 20% de PAE, com 3,17 MPa aos 7 dias e 5,81 MPa aos 28 dias. Foi observado também que a adição do PAE não altera a tendência do aumento da resistência à compressão ao longo do tempo.

Em relação à caracterização ambiental, a amostra com 10% de PAE foi a única que apresentou resultados abaixo dos limites estabelecidos para o teste de lixiviação, evidenciando a eficiência da solidificação/estabilização dos metais pesados presentes no resíduo. A adição de PAE em teores acima de 10% resulta em extratos lixiviados

com concentração de Pb excedente, inviabilizando a utilização do material devido à sua periculosidade.

Agradecimentos

Agradecimento à Central Analítica da universidade Feevale pelas análises ambientais deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 MOURÃO, Marcelo Breda et al. Introdução à Siderurgia. São Paulo: ABM, 2011. 428p.
- 2 WORLD STEEL ASSOCIATION. World Steel in Figures 2014. Bruxelas, 2014
- 3 MASLEHUDDIN, M. Effect of electric arc furnace dust on the properties of OPC and blended cement concretes. *Construction and Building Materials*, v. 25, p. 308–312, 2011.
- 4 MACHADO, Janaína G.M.S. et al. Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, v. B136, p. 953–960, 2006.
- 5 SOFILIC, Tahir et al. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, v. B109, p. 59–70, 2004.
- 6 BREHM, Feliciane Andrade. Adição de óxido de zinco (ZnO) em pastas de cimento visando viabilizar a reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- 7 PAVÃO, Bruno. Use of Electric Arc Furnace Dust (EAFD) in Alkali-Activated Fly Ash Binder. *Proceedings of the 11th international conference on non-conventional materials and Technologies (NOCMAT'09)*, 2009.
- 8 MALVIYA, Rachana; CHAUDHARY, Rubina. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 267–276, 2006.
- 9 VARGAS, Alexandre S. de ; MASUERO, Ângela B. ; VILELA, Antônio C.F. Investigations on the use of electric-arc furnace dust (EAFD) in Pozzolan-modified Portland cement I (MP) pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 36, p. 1833–1841, 2006.
- 10 DAVIDOVITS, Joseph. Properties of Geopolymer Cements. *Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, p. 131-149, Ucrânia, 1995.
- 11 VAN JAARSVELD, J.G.S.; VAN DEVENTER J.S.J e LORENZEN, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals Engineering*, v.10, p. 659-679, 1997
- 12 XU, Huae; VAN DEVENTER, J.S.J. Effect of Source Materials on Geopolymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p.1698-1706, 2003.
- 13 MEHTA, P. Kumar e MONTEIRO Paulo J. M. *Concreto: microestrutura, propriedades e materiais*. São Paulo, SP: Instituto Brasileiro do Concreto, 2008.
- 14 XIE, Zhaohui e XI Yunping. Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash. *Cement and Concrete Research*, v. 31, p. 1245–1249, 2001
- 15 HE, Jian et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. *Cement & Concrete Composites*, v. 37, p. 108–118, 2013.
- 16 NIKOLIC, I. et al. Geopolymerization of coal fly ash in the presence of electric arc furnace dust. *Minerals Engineering*, v. 49, p. 24–32, 2013.
- 17 FERNÁNDEZ PEREIRA, C. Waste stabilization/solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geopolymers. *Fuel*, v. 88, p.1185–1193, 2009.