

CINZAS VOLANTES ÁLCALI-ATIVADAS: EFEITOS DA ADIÇÃO DO PÓ DE ACIARIA AO LIGANTE¹

Bruno B. Pavão²
Alexandre S. de Vargas³
Ângela B. Masuero⁴
Denise C. C. Dal Molin⁴
Antonio C. F. Vilela⁵

Resumo

Considerando-se a tendência atual de necessidade de redução das taxas de emissão de CO₂ da indústria cimenteira e a busca por um gerenciamento sustentável de resíduos das indústrias siderúrgica e termelétrica, este trabalho teve como objetivo avaliar as características mecânicas e ambientais da adição de pó de aciaria (PA) a um ligante ecoeficiente, de baixa emissão de CO₂, constituído de cinzas volantes álcali-ativadas (CVAA). A partir de um traço de argamassas referência, à base de CVAA, foram moldadas amostras contendo adições de 5%, 15% e 25% de PA, em relação à massa de cinza volante. As amostras foram submetidas a ensaios de resistência à compressão e ao ensaio ambiental de lixiviação, em diversas idades. Sob o ponto de vista mecânico, foi observado que a adição de PA influenciou de forma positiva no desempenho mecânico das amostras álcali-ativadas, principalmente em idades iniciais, promovendo ganhos de até 75% em relação ao traço referência. Sob o ponto de vista ambiental, foi observado redução da concentração dos metais pesados nos extratos lixiviado, ao longo do tempo, sobretudo para aquelas amostras contendo 25% de PA. Portanto, a partir de um resíduo perigoso, classe I, foi possível desenvolver um produto eco-eficiente não perigoso, classe II.

Palavras-chave: Cinza volante; Pó de aciaria elétrica; Álcali-ativação; Imobilização.

ALKALI-ACTIVATED FLY ASH: THE EFFECT OF ADICTION THE ARC FURNACE DUST IN BINDER

Abstract

Regarding nowadays tendency of common interest in reducing carbon dioxide emissions to atmosphere by cement industries and the quest for sustainable management of steelworks and thermoelectric waste, this study has as an objective to verify structural and environmental use of arc furnace dust (AFD) in addition to a low-emission binder, alkali-activated fly ash (AAFA) compound. Mortar samples of alkali-activated fly ash were prepared, with addition ratio of 5%, 15% and 25% of AFD related to fly ash mass employed. Mechanical behavior of these samples was determined by compressive strength tests, and immobilization of hazardous metals was determined by a leaching procedure. AFD adding positively influenced on the binder's mechanical strength, raising up to 75% its compressive strength. The alkali-activated environment immobilized hazardous metals, exception made to a more aggressive adding – 25% of AFD – only at the age of 24 hours. Leaching tests determined a positive influence of age in the immobilization process, as mechanical strength is improved. Therefore, AFD adding to an AAFA compound develops a non-hazardous low-CO₂ emission binder.

Key words: Fly ash; Arc furnace dust; Alkali-activation; Immobilization.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Engenheiro Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil*

³ *Prof Dr., Centro de Estudos Superiores Feevale, Brasil*

⁴ *Prof. Dra., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil*

⁵ *Prof Dr., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil*

1 INTRODUÇÃO

Em termos globais, há uma necessidade atual e crescente na busca por tecnologias limpas e sustentáveis que contribuam para a minimização dos impactos ambientais e das emissões gasosas responsáveis pelo efeito estufa, principalmente o CO₂.

Contrário a essa tendência, uma das indústrias que contribui de forma importante para o consumo energético e emissão de CO₂ é a indústria Cimenteira. A indústria do cimento Portland ocupa a terceira posição no consumo energético industrial (depois da produção de aço e alumínio). Além disso, sabe-se que cada tonelada de cimento fabricada gera aproximadamente a mesma quantidade de CO₂, assim contribuindo para elevar o efeito estufa.

Nesse sentido, a álcali-ativação de cinzas volantes pode ser uma alternativa eco-eficiente para a obtenção de aglomerantes especiais, isentos de clínquer, através de processos de baixa emissão de CO₂ e de consumo reduzido de energia.⁽¹⁾ Palomo et al.⁽²⁾ comentam que a álcali-ativação, muitas vezes dita geopolimerização, é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (parcialmente ou totalmente amorfos e/ou metaestáveis) em um composto bem compactado e cimentante. Van Jaarsveld et al.⁽³⁾ complementam que para ocorrer a polimerização é necessário um meio fortemente alcalino para ser possível dissolver certa quantidade de sílica e alumina, assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias-primas. Este meio pode ser conseguido através do uso de soluções alcalinas, de forma simples ou combinada, denominadas soluções ativadoras.

A manipulação de variáveis, referentes às concentrações molares dos materiais utilizados, permite a obtenção de resultados satisfatórios para diversas composições de matéria-prima base. Davidovits⁽⁴⁾ sugere como parâmetros de ponto de partida para a obtenção de uma matriz cimentícia álcali-ativada as seguintes relações, onde M pode ser ou Na, ou K, ou ambos:

$$0,20 < M_2O/SiO_2 < 0,48$$

$$3,50 < SiO_2/Al_2O_3 < 4,50$$

$$10,0 < H_2O/M_2O < 25,0$$

$$0,80 < M_2O/Al_2O_3 < 1,60$$

A quantidade de ativador alcalino empregado depende, portanto, da relação molar M₂O/SiO₂ escolhida e influi diretamente no desempenho mecânico do ligante. Vargas⁽⁵⁾ verificou que o aumento da relação molar Na₂O/SiO₂ (N/S) contribuiu para o ganho significativo da resistência à compressão, de modo que a relação molar N/S 0,40 apresentou os melhores resultados para a CV empregada.

Além do desempenho potencial mecânico apresentado pelos compostos álcali-ativados, diversos estudos citam a eficácia desses aglomerantes nos processos de solidificação e estabilização de resíduos perigosos.⁽⁶⁻⁸⁾ Contudo, em nenhum desses trabalhos foi avaliada a adição do Pó de Aciaria (PA) nas matrizes álcali-ativadas.

O PA é um resíduo gerado em indústrias siderúrgicas que utilizam o forno elétrico a arco, na maioria dos casos, e também o forno-panela. Contém diferentes óxidos metálicos, entre eles o Zn, Cr, Pb e Cd. A Environmental Protection Agency⁽⁹⁾ e a NBR 10004⁽¹⁰⁾ classificam o PA como um resíduo perigoso. Em países desenvolvidos, o PA é submetido a processos que têm como objetivo a recuperação desses metais. No Brasil, contudo, esses processos ainda não são viáveis economicamente, pois a concentração dos metais de interesse é baixa.

Estudos anteriores avaliaram o uso do PA em matrizes à base de cimento

Portland.⁽¹¹⁻¹⁴⁾ Apesar do PA ter contribuído para o aumento da resistência mecânica das amostras, em relação às amostras referência, o PA atrasou as reações de hidratação do cimento, retardando assim os tempos de início e fim de pega do cimento. Esse atraso foi maior na medida em que os teores de adição do resíduo na matriz cimentante foram aumentados. Além disso, dependendo dos teores adotados, houve solubilização de metais pesados acima da concentração máxima permitida NBR 10004.⁽¹⁰⁾

Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar as características mecânicas e ambientais de amostras à base de cinzas volantes álcali-ativadas (CVAA) contendo distintos teores de PA, ao longo do tempo.

2 METODOLOGIA

2.1 Materiais

2.1.1 Cinza volante

A cinza volante (CV) utilizada nesta pesquisa foi gerada em uma usina termelétrica localizada no estado do Rio Grande do Sul. A composição química desta CV foi realizada com o auxílio do Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, Modelo XRF 1800, SHIMADZU. O resultado dessa análise pode ser conferido na tabela 1.

Tabela 1. Composição química da cinza volante

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	K ₂ O	SO ₄
63,09	24,02	1,15	6,85	0,21	1,77	0,81	1,75	0,34

A partir dos dados da Tabela 1, constata-se que a CV (classe F, segundo a ASTM C 6128-03⁽¹⁵⁾) possui baixo teor de cálcio e é constituída preponderantemente por SiO₂ e Al₂O₃.

A Tabela 2 demonstra as características físicas do material. O diâmetro médio das partículas de CV (\varnothing médio (μ m)) foi determinado com o auxílio do granulômetro à laser marca CILAS e a massa específica foi medida utilizando os procedimentos da NBR NM 23.⁽¹⁶⁾ Além dessas características físicas, na Tabela 2 são apresentados os resultados do resíduo insolúvel (R.I.), da perda ao fogo (P.F.) e a área específica da CV.

Tabela 2. Características físicas das cinzas volantes

\varnothing médio (μ m)	R.I (%)	P.F. (%)	Área Esp. Blaine (m ² /kg)	Massa específica (g/cm ³)
23,74	97,0	0,02	270	2,17

2.1.2 Ativador alcalino

O ativador alcalino empregado foi o hidróxido de sódio (NaOH) do tipo comercial em escamas, com pureza de 98% e densidade de 2,13 g/cm³.

2.1.3 Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado foi areia quartzosa (com massa específica de 2,6 g/cm³) de dimensões padronizadas em 4 faixas granulométricas – 1,2 mm; 0,6 mm; 0,30 mm e 0,15 mm, representando cada uma 25% do agregado miúdo. A areia adotada nesse trabalho segue o padrão secundário para a areia normal do Rio Tietê a partir da areia do Rio Guaíba.

2.1.4 Pó de aciaria

O PA empregado como adição foi obtido em uma usina siderúrgica semi-integrada e coletado com filtros de manga localizados na saída do forno elétrico.

A caracterização ambiental do PA foi obtida através do ensaio de lixiviação proposto pela NBR 10005.⁽¹⁷⁾ As concentrações de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) ultrapassaram os índices máximos permitidos para disposição em aterro sanitário, assim caracterizando o resíduo como perigoso de acordo com a NBR 10004.⁽¹⁰⁾ Os resultados da análise ambiental são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados do ensaio de lixiviação para amostra de PA

Elemento	Concentração (mg/l)	Limite (mg/l)
Zn	913	NN
Na	565	NN
Cd	6.9	0.5
Cr	0.002	5
Pb	61	1
Cr ⁺⁶	< 0.01	NN

NN: Não normalizado.

2.2 Métodos

A metodologia empregada visou avaliar a influência da adição de PA em um ligante composto de cinzas volantes álcali-ativadas (CVAA). Foram selecionados os valores de 5%, 15% e 25% de adição de PA em relação à massa de CV empregada, de acordo com estudos anteriores utilizando cimento convencional, de forma a determinar os limites superiores e inferiores para adição do PA ao álcali-ativado.⁽¹²⁻¹⁴⁾

Para isso, foram moldadas argamassas álcali-ativadas, utilizando como parâmetro de consistência o espalhamento de 160 mm \pm 20 mm, valor inferior ao proposto para argamassas com cimento convencional. Tal índice foi adotado devido à necessidade de uma moldagem eficiente, sem a ocorrência de exsudação – verificada nos valores de espalhamento superiores ao definido.

A álcali-ativação do lote de CV empregado, determinada em um trabalho anterior⁽⁵⁾, permitiu a fixação das principais variáveis do processo: a relação molar N/S de 0,40 e a temperatura de cura 70°C por um período de 24 horas. As amostras curadas em estufa foram protegidas na superfície dos moldes por um filme de polietileno, para simular uma cura “hidrotérmica”. Esse processo se faz necessário para evitar a evaporação excessiva da água presente nas amostras álcali-ativadas durante a cura térmica, uma vez que essa água é importante para o processo de polimerização.

Após o período de cura térmica, as amostras foram retiradas dos moldes, identificadas e colocadas em sala climatizada à temperatura de 24 \pm 1°C e umidade relativa de 50% até as datas estabelecidas para a determinação da resistência à compressão e para a caracterização ambiental.

Para a determinação da resistência à compressão dos cimentos álcali-ativados, foi adotado os procedimentos da NBR 7215.⁽¹⁸⁾ Os ensaios foram realizados nas amostras álcali-ativadas com idades de 1 dia, 7 dias, 28 dias, 91 dias e 180 dias.

Para a caracterização ambiental foram realizados ensaios de lixiviação,

conforme a NBR 10005⁽¹⁷⁾, nas amostras álcali-ativadas com idades de 1, 28, 91 e 180 dias.

3 ANÁLISE DE RESULTADOS

3.1 Resistência à Compressão

Os resultados apresentados na Figura 1 referem-se aos valores médios de resistência à compressão, ao longo do tempo, para as amostras contendo adições de 0% (referência), 5%, 15% e 25% de PA, curadas a 70°C/24 h.

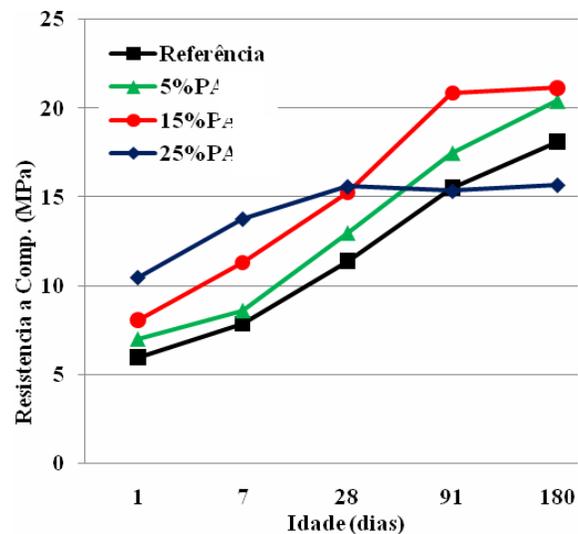


Figura 1 – Resistência à compressão (MPa)

O fator ganho de resistência das amostras que contém adições em relação ao traço de referência, em porcentagem, pode ser observado na Figura 2.

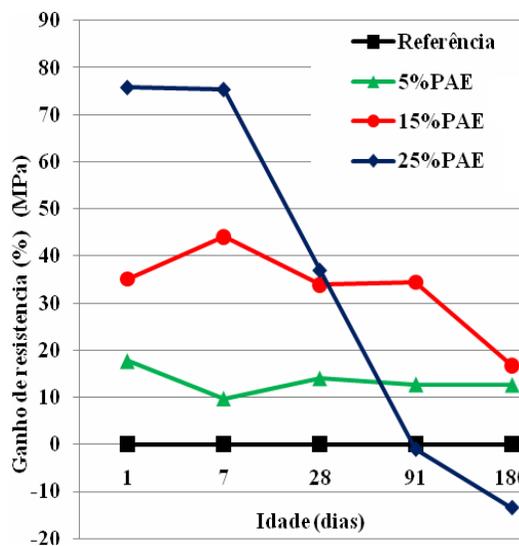


Figura 2 – Ganho de resistência em relação ao traço de referência (%)

A adição de 5% de PA apresenta ganhos de resistência em relação à matriz

de referência, oscilando entre 17% e 10% ao longo do tempo. O potencial da adição pode ser verificado neste traço de forma praticamente constante até a idade de 180 dias.

A adição de 15% de PA proporcionou os melhores resultados nas idades ensaiadas, de modo que se obteve o valor máximo de 21,15 MPa na idade de 180 dias. Para idades iniciais, os acréscimos de resistência, em relação ao traço de referência, foram de 35% e de 44%, nas idades de 1 e 7 dias, respectivamente. Porém, para as idades de 28, 91 e 180 dias, essa tendência diminui para 33%, 34% e 16%.

O caso específico do traço 25% PA demonstra que tal valor excede o limite ideal para a adição do resíduo. Em idades iniciais, os ganhos são os mais acentuados, da ordem de 75% para 1 e 7 dias, e de 36% para 28 dias. Observa-se que ao longo do tempo, aos 91 dias, os valores de resistência são iguais pelas amostras de referência, e, na idade final de 180 dias, os valores deste já ultrapassam os da adição.

Para idades iniciais, portanto, até o período de 28 dias, todas as adições de PA promoveram um incremento na resistência à compressão das amostras ensaiadas. Após um período de cura térmica de 24 horas, a ruptura dos corpos-de-prova resultou em 10,47 MPa para 25% de PA, em relação aos 5,96 MPa, valor de referência. Em idades superiores a 28 dias, a influência da adição do PA sobre a resistência à compressão diminui, e este decréscimo de influência é mais acentuado quanto maior é a adição empregada.

3.2 Imobilização de Metais Perigosos

Os resultados referentes aos ensaios de lixiviação das amostras alcali-ativadas estão apresentados na Tabela 4. São apresentadas as concentrações de chumbo (Pb), Cádmio (Cd), cromo (Cr) e cromo hexavalente (Cr^{6+}), assim como os limites propostos na NBR 10004⁽¹⁰⁾.

As concentrações de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) presentes no extrato lixiviado do PA em estado bruto excedem em 12,8 vezes e 60 vezes, respectivamente, os indexadores da NBR 10004.⁽¹⁰⁾ Desta forma, o resíduo é considerado perigoso (classe I), e não deve ser depositado em aterros sanitários típicos.

A estratégia de criar monolitos ou microlitos com resistência mecânica, capazes de encapsular estes metais e protegê-los do carreamento e lixiviação no meio ambiente, sintetiza o ideal proposto pela Técnica de Solidificação/Estabilização (S/S). A efetividade de tal processo, utilizando as amostras preparadas neste estudo, pode ser identificada em todos os traços e idades ensaiados, exceto para as amostras contendo 25% de PA com idade de 1 dia.

Com o decorrer do tempo é possível identificar uma redução das concentrações lixiviadas, efeito este decorrente do processo de ganho de resistência das matrizes. Esta tendência pode ser observada na Figura 3, onde são mostradas as concentrações de Pb das amostras ensaiadas, junto ao valor limite proposto pela NBR 10005.⁽¹⁷⁾ Para a adição de 25% de PA, os valores reduzem e o resíduo antes classificado como perigoso (classe I), passa a ser não-perigoso, inerte ou não inerte (classe IIa ou IIb). O valor obtido para 5% PA em 1 dia não parece ser representativo, uma vez que foge ao padrão observado em todos os traços e idades.

Tabela 4. Concentração de metais no extrato lixiviado (mg/l)

Amostra	Concentração (mg/l)			
	Cd	Cr	Pb	Cr+6
NBR 10004 (limites)	0.5	5	1	NN
Ref. 1 d	0.03	0.02	0.28	< 0.01
Ref. 28 d	0.04	0.003	0.32	< 0.01
Ref. 91 d	0.02	0.02	0.2	< 0.01
5% PA 1 d	0.02	0.02	0.02	< 0.01
5% PA 28 d	0.08	0.02	0.61	< 0.01
5% PA 91 d	0.03	0.02	0.32	< 0.01
15% PA 1 d	0.1	0.01	0.95	< 0.01
15% PA 28 d	0.16	0.16	0.9	< 0.01
15% PA 91 d	0.16	0.02	0.78	< 0.01
25% PA 1 d	0.26	0.06	1.3	< 0.01
25% PA 28 d	0.11	0.02	0.78	< 0.01
25% PA 91 d	0.08	0.02	0.77	< 0.01
PA (puro)	6.9	0.002	61	< 0.01

NN: Não normalizado

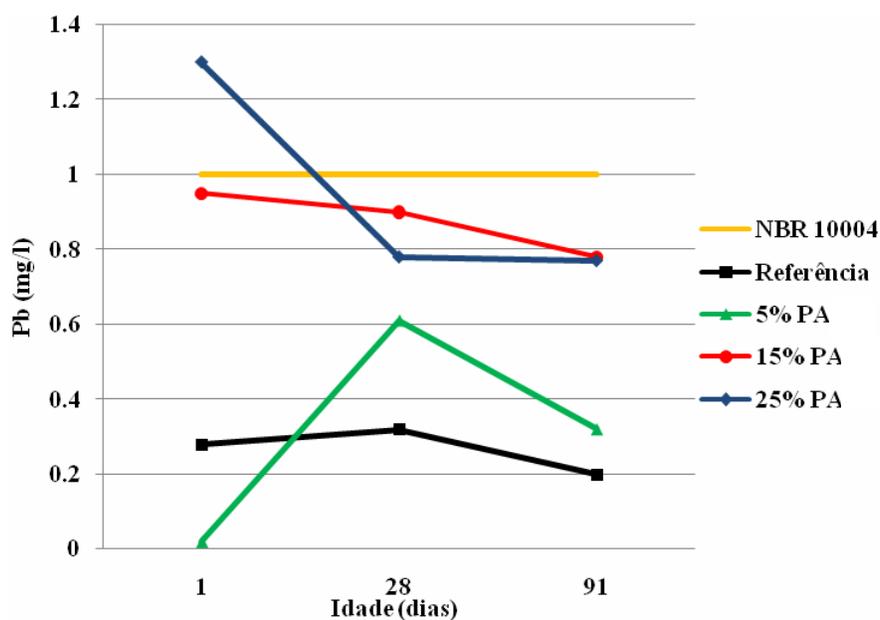


Figura 3 – Concentração de Pb (mg/l) no resíduo lixiviado.

4 CONCLUSÃO

O ligante alternativo, proposto neste artigo, apresenta um potencial ainda a ser estudado para aplicação nos meios de produção. Suas características técnicas demonstraram viabilidade como ligante, preferencialmente na produção de peças pré-moldadas, considerando-se a necessidade de cura térmica, ainda que em

temperaturas relativamente baixas. A baixa emissão de carbono e a característica sustentável de pouco consumo energético, aliados ao reaproveitamento de subprodutos em sua confecção, são aspectos positivos valorizados atualmente na comunidade científica. A busca por alternativas junto à construção civil para a absorção da oferta de resíduos perigosos é um incentivo à continuidade deste trabalho, pois foi verificada tendência de encapsulamento dos metais perigosos estudados (Pb, Cd e Cr) na matriz álcali-ativada, ao longo do tempo. São necessários estudos posteriores de classificação ambiental, com o intuito de analisar a solubilidade dos metais na água. Faz-se necessário também o estudo das características microestruturais do ligante contendo adições de PA, através de análise de difração de raios X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, e microscópio eletrônico de varredura, para determinar os compostos formados, e assim determinar a estabilidade da matriz a longo prazo.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à FINEP, à FAURGS, ao CNPq; aos laboratórios LACOR, LACER e LEME.

REFERÊNCIAS

- 1 CRIADO M.; FERNANDÉZ-JIMÉNEZ A.; PALOMO A. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study. *Microporous and Mesoporous Materials*, n. 106, p.180–191, 2007.
- 2 PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated Fly Ashes. A Cement for Future. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1323-1329, 1999.
- 3 VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. The potential use of Geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part I. Theory and applications. *Minerals Engineering*, v. 10, n. 7, p. 659-669, Julho 1997.
- 4 DAVIDOVITS, J. Mineral polymers and methods of making them. United States Patent, 10 p., September, 1982.
- 5 VARGAS, A. S. Cinzas volantes álcali-ativadas para a obtenção de aglomerantes especiais. 2006. 154 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- 6 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*, n. 33, p. 289–295, 2003.
- 7 DEJA J. Immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research*, n. 32, p. 1971–1979, 2002.
- 8 SHI C.; PALOMO A. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal of Hazardous Materials*, n. B137, p. 1656–1663, 2006
- 9 UNITED STATES. Environmental Protection Agency. RCRA Orientation Manual 2006: Resource Conservation and Recovery Act. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/general/orientat/rom.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2007.
- 10 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- 11 PEREIRA, C. F.; PIÑERO, M. R.; VALE, M. J. Solidification/Stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash. *Journal of hazardous materials*, v. 82, p.183-195, 2001.
- 12 VARGAS, A. S. Estudo da viabilidade do uso do pó de aciaria elétrica na confecção de blocos de concreto para pavimentação. 2002. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- 13 AL-ZAID, R. Z. et al. Investigation of potencial use of electric arc furnace dust (EAFD) in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 27, n. 2, p. 267-278, 1997.

- 14 BARBOSA, M. T. G. Viabilidade do uso do pó oriundo do forno elétrico (resíduo siderúrgico) na construção civil. 1993. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- 15 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C618/98: Standard Specification for Coal Fly ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete.. In: Annual Book of ASTM, V. 04.02, Philadelphia, 1998.
- 16 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR MN 23: cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da massa específica, Rio de Janeiro, 2000.
- 17 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10005: Procedimento para obtenção do extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.
- 18 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: cimento Portland – determinação da resistência à compressão, Rio de Janeiro, 1996.