



Utilização de Resíduos Sólidos Industriais Para Produção de Cimentos Alcalinos Ativados Visando Promover o Desenvolvimento Sustentável

Rozineide A. Antunes Boca Santa^{1a}, Leticya Lais Coelho^{1b}, Jarina Costa Moreira^{1c}, Francisco Alves Vicente^{1d}, Humberto Gracher Riella^{1e}

¹Universidade Federal de Santa Catarina (roosebs@yahoo.com.br ^{1a}), ¹Universidade Federal de Santa Catarina (leticyalais.c@gmail.com ^{1b}), ¹Universidade Federal de Santa Catarina (jarina_moreira@hotmail.com ^{1c}), ¹Universidade Federal de Santa Catarina (franciscoalvesvicente@gmail.com ^{1d}), ¹Universidade Federal de Santa Catarina (riella@enq.ufsc.br ^{1e})

Resumo

Nos últimos anos, a humanidade tem sofrido consequências dramáticas do mau uso dos recursos ambientais. Novas tecnologias que permitam inovar e crescer sem infringir os pilares da sustentabilidade têm sido buscadas. Entre os fatores mais agravantes ao meio ambiente estão as constantes retiradas de matéria-prima da natureza e a disposição inadequada de resíduos. Uma solução para amenizar este problema é reutilização de resíduos industriais para o desenvolvimento de materiais que podem vir a substituir total ou parcialmente um já existente. Entre os produtos largamente utilizados pelo homem e cuja produção tradicional utiliza matérias-primas provida da extração em recursos naturais estão os cimentos. Tem-se estudado ligantes a base de aluminossilicatos amorfos, ativados por reagentes alcalinos, sendo chamados polímeros inorgânicos ou geopolímeros. Estes podem ser utilizados como cimentos e podem apresentar boa resistência ao fogo, à ambientes ácidos, à compressão, ao tempo e imobilização de resíduos perigosos. Neste trabalho foram produzidos geopolímeros a partir de cinzas pesadas geradas a partir da queima do carvão mineral e metacaulim obtido após tratamento de lamas residuais da indústria de papel e ativados com soluções de NaOH e Na₂SiO₃. Os produtos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Verificou-se que as proporções de aluminossilicatos presentes na cinza pesada e no metacaulim são satisfatórias para que ocorra a reação de geopolimerização e que esta pode ser uma boa alternativa para produção de cimentos com menor impacto ambiental.

Palavras-chave: Resíduos sólidos. Cimentos ativados. Desenvolvimento sustentável.

Área Temática: Tecnologia limpa.

Use of Industrial Solid Wastes to Production of Alkali Activated Cements in Order to Promote Sustainable Development

Abstract

In recent years, the world has suffered dramatic consequences of the misuse of environmental resources. New technologies to innovate and grow without violating the pillars of sustainability have been sought. Among the damaging factors to environments are constant withdrawals of raw materials from nature and the improper disposal of waste. One solution to mitigate this problem is the reuse of industrial waste for developing materials that may



replace fully or partly an existing one. Among the products widely used by man and whose traditional production uses raw materials stemmed from the extraction of natural resources are cements. It has been studied amorphous aluminosilicates based binders, activated by alkaline reagents, called inorganic polymers or geopolymers. These can be used as cement and can have good fire resistance to acidic environments, compression, weather and immobilization of hazardous waste. In this work, geopolymers were produced from bottom ashes generated from the burning of coal and metakaolin obtained after treatment of sludge of the paper industry and activated with NaOH and Na₂SiO₃ solutions. The products were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). It was found that the proportion of aluminosilicate present in the bottom ash and metakaolin are suitable for occurring geopolymerization to occur and that this reaction can be a good alternative for the production of cement with reduced environmental impact.

Key words: Solid Waste. Activated Cements. Bottom Ash. Metakaolin.

Theme Area: clean technology.



1 Introdução

O desenvolvimento sustentável deve estar pautado no comprometimento e na responsabilidade da sociedade e dos governantes, ambos devem trabalhar em conjunto para que haja eficiência nas ações positivas voltadas para o meio ambiente. Nos últimos anos diante de inúmeras catástrofes, causadas por fenômenos naturais e/ou por influência do homem, a humanidade tem sofrido as consequências dramáticas do mal uso dos recursos naturais.

Muitos estudos tem abordado as questões ambientais em busca de novas tecnologias que permitam inovar e crescer sem infringir os três pilares da sustentabilidade: social, econômico e ambiental (USP, 2015). Porém, encontrar o equilíbrio é um problema de difícil solução. No entanto, cabe a cada um fazer a sua parte e exigir o rigoroso cumprimento das leis. Pois, alguns recursos naturais estão entrando em extinção.

Entre os fatores mais agravantes e prejudiciais ao meio ambiente, se pode destacar: as constantes retiradas de matéria-prima da natureza, queima de combustíveis fósseis com ênfase para o carvão e o petróleo (SILVA et al., 2009), a disposição de resíduos inadequadamente, o consumismo exagerado, a utilização de agrotóxicos, o crescimento populacional e industrial, entre outros. E como consequência alarmante se pode citar: o aquecimento global; a poluição atmosférica e a contaminação nos reservatórios naturais de água, causando escassez de água e consequentemente de alimentos; enchentes e alagamentos em determinadas regiões e secas prolongadas em outras; a fome; a miséria; as doenças, entre outras consequências da falta de conscientização em benefício da natureza.

Com a necessidade de exercer novas políticas ambientais, dentro de cada empresa, e manter a geração de emprego, capital e crescimento é importante a descoberta de novos materiais produzidos com sustentabilidade.

Uma solução simples encontrada para auxiliar na sustentabilidade e que tem sido adotada por muitas empresas é o reuso da água, a reciclagem e recuperação de matérias-primas (MANSUR et al., 2010) e a utilização dos resíduos industriais para o desenvolvimento de novos produtos. Porém, deve-se destacar a importância de produzir materiais mais resistentes, duráveis e que sejam produzidos com menor gasto energético. (ZHANG et al., 2014).

Os cimentos têm contribuído ao longo dos anos para fornecer ao homem o benefício da construção em grande escala. No entanto, a tecnologia dos cimentos tradicionais tem utilizado a maioria da matéria-prima provinda da extração em ambiente natural. A demanda por cimento tem crescido nos últimos anos e a produtividade aumentada em proporções elevadas. Em 2013, as proporções foram superiores a 4000 Mton no mundo. (CIMENTO ORG, 2015).

Sendo assim, a presente pesquisa procurou priorizar a utilização de resíduos industriais para o desenvolvimento de um material ligante que pode ser utilizado como cimento em diversos setores da construção.

Há alguns anos cientistas de diversas partes do mundo tem estudado um ligante a base de aluminossilicatos amorfos ativados com reagentes com pH elevado. Diferentes nomes foram atribuídos a esse material, mas de acordo com alguns trabalhos, polímeros inorgânicos é o nome que expressa melhor as características do material (DUXSON, et al., 2006). O pesquisador Davidovits nomeou em suas pesquisas o material ativado alcalinamente de “*geopolymer*” (DAVIDOVITS, 2002), em português geopolímero. Ainda serão necessárias mais pesquisas para produzir o novo cimento em grande escala. Porém, estudos indicam grande potencial nas características do material, entre elas: resistência ao fogo, a ambientes ácidos, resistência à compressão, ao tempo e imobilização de resíduos perigosos



(DAVIDOVITS, 2002-2008; RICKARD *et al.*, 2008; BARBIERI *et al.*, 2010). Os geopolímeros aceitam para sua produção resíduos de materiais que possuam aluminossilicatos na sua composição. São considerados materiais sustentáveis, pois resistem a fortes agressões conforme acima citado (DUAN, *et al.*, 2015).

Os resíduos estudados para produzir o novo cimento foram cinzas pesadas geradas a partir da queima do carvão mineral e metacaulim obtido após tratamento de lamas residuais da indústria de papel branco. As técnicas utilizadas para avaliação das características do material foram microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

2 Materiais e Métodos

Os materiais para produção do ligante foram selecionados com o intuito de produzir um material com sólidos ricos em aluminossilicatos 100% residuais, para evitar a retirada de matérias-primas da natureza. Sendo assim, foram submetidas amostras de cinzas pesadas, que é um resíduo de fundo de fornalha após a queima do carvão mineral, para análise elementar pela técnica de fluorescência de raio-X (FRX). Foram também investigadas as propriedades das lamas residuais de indústrias de papel branco. Para ativação alcalina foram preparadas duas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3).

A cinza pesada somente foi analisada após a retirada da umidade em estufa. Para garantir bons resultados de 8 em 8 horas foram aferidos os valores até peso constante. No resíduo da indústria de papel existem três elementos majoritários que fazem parte do processo: caulim, carbonato de cálcio e celulose. No entanto, o elemento que contém aluminossilicato é o caulim, e, por isso, o resíduo passou por tratamento térmico para separação dos outros elementos.

O processo de separação consistiu da lavagem do resíduo com uma solução de 1,5 mol/L de ácido clorídrico. Após a lavagem ácida o material foi lavado com água e seco em estufa a 100 °C até peso constante. Para queimar a celulose e passar o caulim para metacaulim o material foi calcinado a 750°C por 2 horas e 30 minutos.

As duas soluções ativadoras testadas foram preparadas com 5 e 10 mol/L de NaOH em composição com Na_2SiO_3 nas razões molares entre $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,58.

Para obtenção das amostras do cimento geopolimérico foi realizada a mistura entre a cinza pesada e metacaulim na proporção de 2:1. Para cada 10 gramas da mistura de sólidos foram gastos 2,5 ml de solução ativadora. As amostras foram curadas em temperatura ambiente até peso constante, e em seguida, submetidas análises de MEV e EDS.

As análises de MEV permitem a observação da morfologia do material e também permite identificar elementos químicos em materiais sólidos. A técnica de EDS é realizada com o acoplamento de um detector no microscópio eletrônico de varredura. No momento em que um feixe de elétrons atinge o mineral, ocorre a excitação dos átomos e íons mais externos do material modificando os níveis energéticos. O detector capta a energia liberada pelos elétrons ao voltarem para seu estado normal e relaciona a energia de um fóton com a frequência eletromagnética. Assim, permite analisar o comprimento de onda e fornece dados qualitativos e quantitativos dos elementos correspondentes (LCM, 2011).

3 Resultados e Discussões

De acordo com os resultados de FRX a cinza pesada e o metacaulim possuem 82,4 e 88,4 % de SiO_2 e Al_2O_3 , respectivamente, em sua microestrutura.

Nos estudos de Zhang *et al.* (2014), os pesquisadores relatam que amostras com cinzas puras apresentam maior porosidade e baixa resistência. A adição de proporções de metacaulim acelera a reação inicial e melhora a resistência mecânica, pois forma-se uma estrutura mais compacta. Amostras com metacaulim tiveram melhor desempenho ao ataque



de sulfatos quando comparados com amostras sintetizadas com cinzas puras (DUAN, et al., 2015).

Na micrografia da Figura 1a é possível observar as partículas de cinza e metacaulim. As características estão de acordo com dados encontrados na literatura, pois materiais contendo cinzas pesadas apresentam partículas irregulares e porosas devido principalmente as cinzas pesadas (HWANG, et al., 2015). A Figura 1b apresenta o gráfico obtido por EDS dos elementos presentes na cinza pesada/metacaulim.

Figura 1 – a) Micrografia obtida em MEV da amostra cinza pesada/metacaulim; b) Gráfico dos dados fornecidos por EDS dos elementos principais presentes na estrutura dos sólidos.

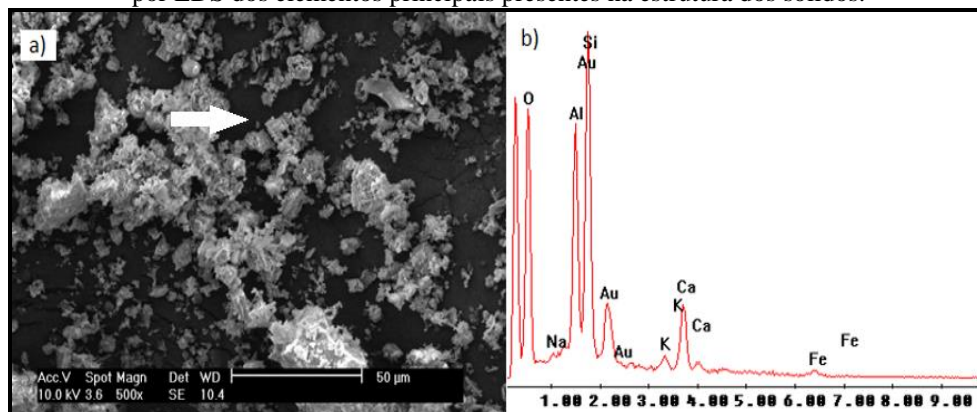


Figura 2 – a) Micrografia obtida em MEV da amostra sintetizada com 8 mol/L de NaOH; b) Gráfico dos dados fornecidos por EDS dos elementos principais presentes na estrutura da amostra.

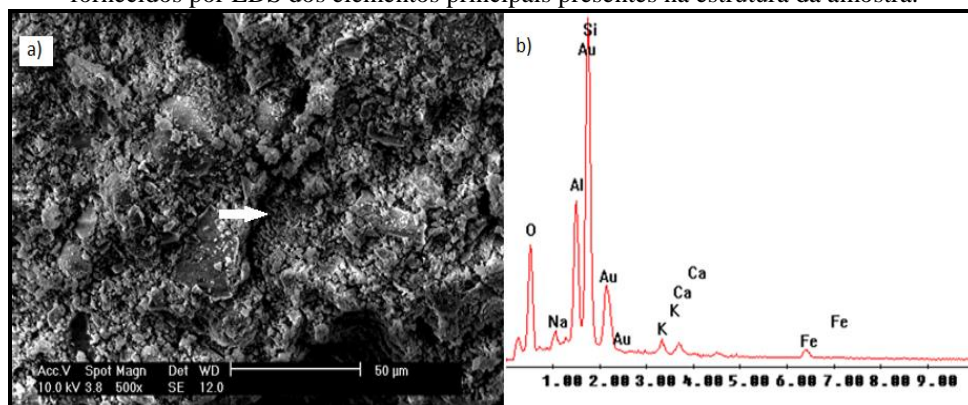
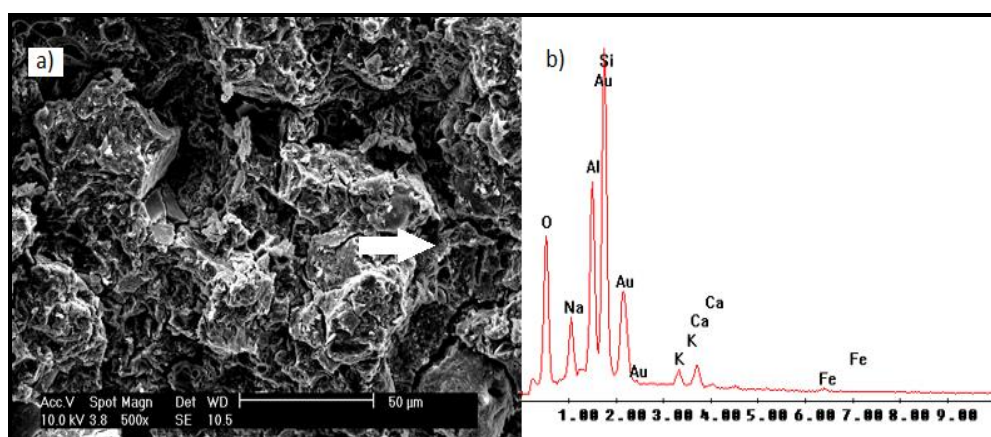


Figura 3 – a) Micrografia obtida em MEV da amostra sintetizada com 10 mol/L de NaOH; b) Gráfico dos dados fornecidos por EDS dos elementos principais presentes na estrutura da amostra.



Nas análises de MEV e EDS, que podem ser observados nas micrografias e gráficos das Figuras 2 e 3 é possível observar que, na amostra sintetizada com 8 mol/L de NaOH, ocorreram poucos pontos de geopolimerização e os picos de sódio estão pouco elevados. No entanto, com proporções maiores de sódio, nas amostras sintetizadas com 10 mol/L, a estrutura se encontra bastante compacta com vários pontos de geopolimerização. De acordo com o gráfico representando o resultado da análise de EDS (Figura 3b), o pico de sódio se encontra bem mais saliente no ponto indicado pela flecha referente à reação de geopolimerização. Através do Quadro 1, dos dados obtidos em EDS dos percentuais semi-quantitativos é possível observar proporções satisfatórias dos elementos principais (Si, Al, Na) disponíveis no resíduo e nas amostras. Gel de aluminossilicato é observado através do EDS como o principal produto da reação (HWANG, et al., 2015).

Quadro 1 – Análise semi-quantitativa realizada por EDS dos elementos fundamentais para geopolimerização.

Elementos (%) peso	Resíduos sólidos cinzas pesadas/metacaulim- 2:1	Amostra com 8 mol/L de NaOH	Amostra com 10 mol/L de NaOH
Si	27,68	39,56	37,56
Al	16,74	15,93	19,29
Na	-	1,93	5,76

4 Conclusão

As proporções de aluminossilicatos presentes na cinza pesada e no metacaulim são satisfatórias para que ocorra o reação de geopolimerização. Através das micrográfias realizadas em MEV foi possível observar que amostras sintetizadas com 10 mol/L de NaOH obtiveram melhores resultados de geopolimerização quando comparadas com as amostras sintetizadas com 5 mol/L de NaOH. Diante dos resultados obtidos com as amostras sintetizadas pode-se concluir que a cinza pesada e o metacaulim, estão aptos para produção de geopolímeros. A produção de materiais geopoliméricas a partir de resíduos é favorável ao meio ambiente, pois utiliza sólidos provindos de resíduos industriais para sua produção. No entanto, deve-se ajustar a molaridade da solução ativadora. Para obter melhores resultados é importante a realização de outros ensaios e em diferentes concentrações.

Agradecimentos

Os autores agradecem o CAPES e a UFSC pelo incentivo à pesquisa.



5 Referências Bibliográficas

- DUAN, P.; YAN, C.; ZHOU, W.. **Influence of partial replacement of fly ash by metakaolin on mechanical properties and microstructure of fly ash geopolymer paste exposed to sulfate attack.** Ceramics International, 2015.
- DUXSON, P. et al. **Geopolymer Technology: the Current State of the Art.** ADVANCES IN GEOPOLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY, Springer Science+Business, 2006.
- HWANG, C. L.; HUYNH, T.P.. **Effect of alkali-activator and rice husk ash content on strength development of fly ash and residual rice husk ash-based geopolymers.** Construction and Building Materials, 101, 1–9, 2015.
- LABORATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL (LCM) - UFSC. Departamento de Engenharia Mecânica. Disponível em: https://www.esss.com.br/chimera/images/pdf/LCM_PT.pdf
- UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP. **Pilares da sustentabilidade.** Disponível em: <http://lassu.usp.br/sustentabilidade/pilares-da-sustentabilidade>
- SILVA, R. W. C.; PAULA, B. L.. Causas do aquecimento global: antropogênica versus causa natural. **Terrae Didática:** 42-49, 2009.
- CIMENTO.ORG. **Cimento no mundo.** Mundo do cimento, 2013. Disponível em: <http://cimento.org/cimento-no-mundo/>.
- MANSUS, M. T. C., et, al.. **Resíduos Sólidos.** Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 2010.
- ZHANG, H.Y.; KODUR, V.; QI, S.L.; CAO, L. WUA, B.. **Development of metakaolin-fly ash based geopolymers for fire resistance applications.** Construction and Building Materials 55, 38–45, 2014.