2020 ENTAC
XVIII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído

Futuro da Tecnologia do Ambiente Construído e os Desafios Globais

Porto Alegre, 4 a 6 de novembro de 2020

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE SUBPRODUTOS COMO PRECURSORES NO DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS ÁLCALI ATIVADOS[1]

GHISLENI, Geisiele (1); ROCHA, Janaíde Cavalcante (2)

(1) Universidade Federal de Santa Catarina, ghisleni.geisiele@gmail.com
(2) Universidade Federal de Santa Catarina, janade.cavalcante@gmail.com

RESUMO

O uso de cimentos alternativos intensifica-se na construção civil, uma vez que, a produção de cimento Portland emite quantidades consideráveis de CO_2, devido a queime do clínquer. Os sistemas álcali ativados são uma proposta, onde, o aglomerante convencional é substituído por precursores, que na sua maioria são resíduos industriais ou subprodutos, que juntos tencionam a minimização dos impactos ambientais. O presente estudo objetivou testar os resíduos cinza pesada (CZP), cinza de casca de arroz (CCA) e lama vermelha (LV), por meio de avaliações experimentais a capacidade de estes serem precursores no desenvolvimento de sistemas álcali ativados. A pesquisa delineou-se em caracterizar e amostrar os precursores com beneficiamento de secagem e/ou a calcinação, buscando o melhoramento da microestrutura do material. Aplicou-se nestes, o teste de pH em solução por 24horas, a difração de raio-X (DRX) e a energia de dispersão de raios-X (EDX). Os resultados demonstraram que todos os precursores obtêm pH alcalino, fator que contribui na interação da reatividade nas reações químicas, entretanto, a CCA corroborou resultados interessantes, com maior superfície especifica o que contribui na reatividade e uma composição de 92,74% de sílica, entretanto, ausência de alumina. Conclui-se que o CCA destaca-se como um precursor para a composição binária de sistemas álcali ativados.

Palavras-chave: *Precursores, sistemas álcali ativados, cimentos alternativos.*

ABSTRACT

The use of alternative cements is intensified in civil construction, since the production of Portland cement emits considerable amounts of CO2, due to the clinker burning. The activated alkali systems are a proposal, where, the conventional binder is replaced by precursors, which are mostly industrial waste or by-products, which together aim to minimize environmental impacts. The present study aimed to evaluate the residues heavy ash (CZP), rice husk ash (CCA) and red mud (LV), through experimental tests the capacity of these to be precursors in the development of activated alkali systems. The research was designed to characterize and test precursors with drying and / or calcination processing, seeking to improve the material's microstructure. The pH test in solution for 24 hours, X-ray diffraction (XRD) and X-ray dispersion energy (EDX) were applied to these. The results showed that all precursors obtain alkaline pH, a factor that contributes to the interaction of reactivity in chemical reactions, however, CCA

[1] GHISLENI1, Geisiele1; ROCHA2, Janaide Cavalcante2. Avaliação experimental de subprodutos como precursores no desenvolvimento de sistemas álcali ativados. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 18., 2020, Porto Alegre. **Anais**... Porto Alegre: ANTAC, 2020.

shows interesting results, a larger specific surface that contributes to reactivity, composed of 92.74% silica, however, absence of alumina. It is concluded that the CCA stands out as a precursor to the binary composition of activated alkali systems.

***Keywords**: Precursors. Activated alkali systems. Alternative cements.*

1 INTRODUÇÃO

A inadequada disposição final de resíduos sólidos é uma problemática preocupante, pois proporciona o contato dos metais pesados com o ambiente circundante, tornando-se uma fonte de contaminação. Uma alternativa de solução é a incorporação destes resíduos como cimentos alternativos na produção de materiais de construção civil, tornando-os fontes de matéria-prima eco eficientes. Esta nomenclatura pode-se abordar devido a redução do uso e consequentemente na produção do cimento, assim como na queima do clínquer e, relevante arrefecimento na emissão de gases à atmosfera. Os sistemas álcali ativados são uma alternativa para solucionar tal prerrogativa. Estes materiais necessitam de aglomerantes reativos, os chamados precursores, que são materiais de estrutura amorfa, ricos em alumíniossilicato, que ao entrarem em contato com uma solução altamente alcalina reagem, desenvolvendo redes de geopolimerização as quais formarão uma matriz cimentícia alternativa (SHI, et al. 2011; PALOMO, et al. 20014).

A maioria dos precursores são resíduos gerados em processos industriais, desta maneira, torna-se incontestavelmente necessário a realização de ensaios preliminares, para a determinação de suas composições físicas e químicas.

Para o desenvolvimento de geopolímeros é necessário a relação reativa de alumina e sílica, pois estes compostos obtêm extensa cadeia polimérica formados por unidades tetraédricas de AlO_4 e SiO_4, os quais desenvolvem-se em meio fortemente alcalino. A porcentagem de composição da alumina e da sílica reativa em um resíduo é a característica indispensável para consenti-lo como um precursor.

Os pesquisadores Hwang e Huynh-phuoc, et al (2015), Nadoushan e Ramezanian-Pour , (2016), ressalvam que além da relação Si/Al, outros fatores à serem considerados, como, o tamanho da partícula, pois quanto maior a superfície especifica maior a reatividade e, valores de pH alcalinos, os quais contribuem para acelerar o processo de geopolimerização.

Autores como Apolonio P. H et al (2020), desenvolveram geopolímeros com cinza de casca de arroz, tanto como precursor quanto na produção de silicatos alternativos, já, os autores Brito et al (2018), utilizaram os resíduos de cinza de termoelétricas como precursores em comparação ao metacaulim no desenvolvimento de geopolímeros. Ambos estudos apresentaram resultados promissores, no reaproveitamento de resíduos industriais como precursores.

O presente estudo objetiva avaliar experimentalmente três subprodutos, cinza pesada, cinza de casca de arroz e a lama vermelha, identificando suas características físicas e químicas, e propondo a utilização destes como precursores no desenvolvimento de sistemas álcali ativados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

No desenvolvimento do presente estudo, os materiais delimitam-se nas análises de resíduos industriais e os métodos aplicados para tal procedimento.

2.1 Precursores

Os materiais analisados para a incorporação como precursores em ativações alcalinas foram a cinza pesada, cinza de casca de arroz e a lama vermelha, sendo que, a cinza pesada e a lama vermelha além do processo de secagem passaram pelo beneficiamento de calcinação. A determinação de tal procedimento enquadra-se na busca por maior relação Si/Al, a qual interfere diretamente no desenvolvimento de sistemas álcali ativados.

O beneficiamento aplicado em cada material descreve-se no Quadro 1, assim como as siglas adotadas a cada um destes. Os valores de temperatura baseiam-se nos estudos realizados por Manfroi (2009).

Quadro 1- Materiais e beneficiamentos

Material Precursor	**Sigla**	**Descrição do preparo do material**
Cinza Pesada	CZP	Seca em estufa a 105±5ºC por 24hs
Cinza Pesada Calcinada	CZP_C600	Seca em estufa, após moída e calcinada a 600ºC em único patamar por 1hora
Cinza de Casca de Arroz	CCA	Seca em estufa a 105±5ºC por 24hs
Lama vermelha seca	LV_S	Seca em estufa a 105±5ºC por 24hs
Lama vermelha calcinada	LV_C800	Lama vermelha seca, após destorroada e calcinada a 800ºC em único patamar por 1hora

Fonte: Autoras (2020)

A escolha por diferentes etapas de preparo, Quadro 1, foi devido a verificação de possíveis interferências que estes causam nos materiais precursores. O processo de secagem é a determinação convencional aos materiais, para que estes não absorvem umidade do ambiente e interfiram nos ensaios, sendo que, a temperatura escolhida não intervém na morfologia do material. Enquanto, a calcinação propende a alterar a estrutura e a morfologia ao composto aplicado.

2.2 Caracterização dos materiais

Em todos os materiais de analise foram testados e caracterizados, como posto no Quadro 2, o qual identifica o procedimento adotado conforme norma ou determinação por equipamento.

Quadro 2- Ensaios de caracterização dos materiais precursores

Material	**Ensaio**	**Norma ou procedimento**	**Objetivo**
CZP; CZP_C600; CCA; LV_S; LV_C800	Análise química- EDX	-	Obtenção dos óxidos contidos em cada material
CZP; CZP_C600; CCA; LV_S; LV_C800	Método de Blaine	NBR NM 76 (ABNT, 1998)	Determinação da superfície específica
CZP; CZP_C600; CCA; LV_S; LV_C800	Peneiramento	NBR NM 2486 (ABNT, 2003)	Passantes <Ø 0,15mm
CZP; CZP_C600; CCA; LV_S; LV_C800;	Molhagem	Valores	Determinação da relação água/precursor.
CZP; CZP_C600; CCA; LV_S; LV_C800;	Massa específica	NBR NM 23 (ABNT, 2001)	Determinação da massa de uma unidade de volume do material pó.

Fonte: Autoras (2020)

O ensaio de molhagem, Quadro 2, consistiu em determinar a relação de água/precursor para a obtenção de um espalhamento de 29cm a 31cm na mesa de flow table, seguindo o procedimento da norma NBR 13276 (ABNT, 2016), com adaptação para os materiais ensaiados. Os demais procedimentos seguiram as normativas especificadas no Quadro 2.

2.3 Ensaio de pH na solução por 24 horas

Este ensaio consiste em verificar possíveis oscilações de pH em meio aquoso neutro em cada um dos precursores, ou seja, cinza pesada, cinza de casca de arroz e lama vermelha.

O procedimento consistiu em realizar leituras de pH em solução com água destilada deionizada mais material precursor, em uma relação de 10 entre liquido/sólido, no decorrer de 24 horas, sendo que, cada precursor foi ensaiado separadamente.

A solução permaneceu em agitação pelo misturador magnético em velocidade média constante. As leituras de pH foram simultâneas, realizadas pelo programa Handheld, o qual era responsável pela captação do valor de pH por pontos ao longo do tempo.

Passadas às 24 horas, a solução foi filtrada a vácuo e o material sólido retido foi recuperado e conservado em estufa com temperatura de 50°C, já, a solução aquosa passante foi armazenada e mantida em local apropriado. Ambas amostras, sólida e aquosa, foram posteriormente analisadas pela Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).

A aplicação deste ensaio objetivou monitorar a solução pelas leituras de pH, pois acredita-se que este fator interfere na solubilidade da sílica e alumina, ambos compostos primordiais para o desenvolvimento de sistemas álcali ativados. A sílica é um composto altamente solúvel em pH com meio básico, em contrapartida, a alumina nos extremos de pH e baixa solubilidade em condições de pH neutro, fatos que demonstram a importância de tal procedimento.

3 RESULTADOS

Ao ensaiar as amostras dos precursores, obteve-se como resultados os dados expostos neste item.

3.1 Composição de óxidos nos precursores

Na determinação dos óxidos de cada precursor analisou-se a sílica e a alumina, pois são os compostos que mais interferem nas reações álcali ativadas, Tabela 1, assim como os compostos com maior porcentagem de relevância. Além dos elementos, verificou-se a perda ao fogo (PF), o qual refere-se ao teor de materiais orgânicos e da água de cristalização contidos nos constituintes dos materiais.

Tabela 1- Composição dos precursores

Elemento	Concentração de óxido (%)				
	CPZ	CZP_C600	CCA	LV_S	LV_C800
SiO_2	54,50	60,93	92,74	21,35	22,37
Al_2O_3	26,36	24,54	-	15,62	18,31
PF	5,78	0,91	4,46	10,40	3,53
Fe_2O_3	3,46	7,12	-	45,02	46,38
K_2O	2,83	2,96	1,64	0,11	0,10
TiO_2	1,20	1,22	-	4,98	5,87
CaO	1,02	1,51	0,56	1,10	1,23
SO_3	0,34	0,48	-	-	0,24

Fonte: Autoras (2020)

Em analise aos dados obtidos na Tabela 1, os precursores, cinza pesada e cinza pesada calcinada obtêm maior concentração de óxidos SiO_2 e Al_2O_3. Já a cinza de casca de arroz é predominantemente composta por sílica, sendo uma composição de 92,74% e, a lama vermelha seca e lama vermelha calcinada apresentam maior concentração de óxido de ferro.

Verifica-se que os materiais calcinados, cinza pesada e lama vermelha, obtiveram aumento na composição de óxidos, principalmente no composto de sílica, Tabela 1, em comparação aos teores destes precursores apenas com a secagem.

3.2 Caracterização dos precursores

A caracterização dos precursores consiste na análise química, Tabela 1 e, na determinação das propriedades físicas destes materiais, conforme Tabela 2.

Tabela 2- Precursores caracterização física

Procedimento	CZP	CPZ_C600	CCA	LV_S	LV_C800
Superfície especifica (m^2/kg)	715,50	715,50	1174,00	-	-
Massa específica (kg/dm^3)	1,84	1,65	1,89	1,51	1,51
Massa unitária (kg/dm^3)	0,59	0,88	0,64	0,91	0,86

Fonte: Autoras (2020)

Analisando os resultados obtidos de massa especifica e massa unitária, Tabela 2, os valores seguem um intervalo próximo entre todos os precursores. Entretanto, a superfície específica da cinza de casca de arroz, é consideravelmente superior a cinza pesada, indiferente ao beneficiamento recebido. Confere-se que a dimensão do grão da CCA é menor, portanto, apresenta uma maior área de contato para um mesmo volume de material. Não aplicou-se o teste de superfície especifica nos precursores de lama vermelha devido a indisponibilidade do equipamento.

3.3 Relação água/precursor (a/p)

O experimento da relação água/precursor (a/p), apresentou grande variabilidade, nas proporções de materiais utilizados, Tabela 3.

Tabela 3- Relação água/precursor (a/p)

Nome do precursor	Água inicial (g)	Água final (g) 29<Ø<31 cm	Relação A/P	Ø Final (cm)
Cinza de casca de arroz	150	312,5	0,63	29,50
Cinza Pesada	150	285	0,57	29,50
Cinza Pesada calcinada (600°C)	271,5	271,5	0,45	30,35
Lama Vermelha seca (105±5°C)	273,6	273,6	0,46	30,50
Lama Vermelha calcinada (800°C)	300	356,5	0,59	30,55

Fonte: Autoras (2020)

Verifica-se na Tabela 3, que para um mesmo recipiente (de volume igual e conhecido), precisou-se de diferentes quantidades de água e precursor para obter uma mistura capaz de preenche-lo. Circunstancia decorrente aos precursores obterem diferentes superfícies específicas, Tabela 2.

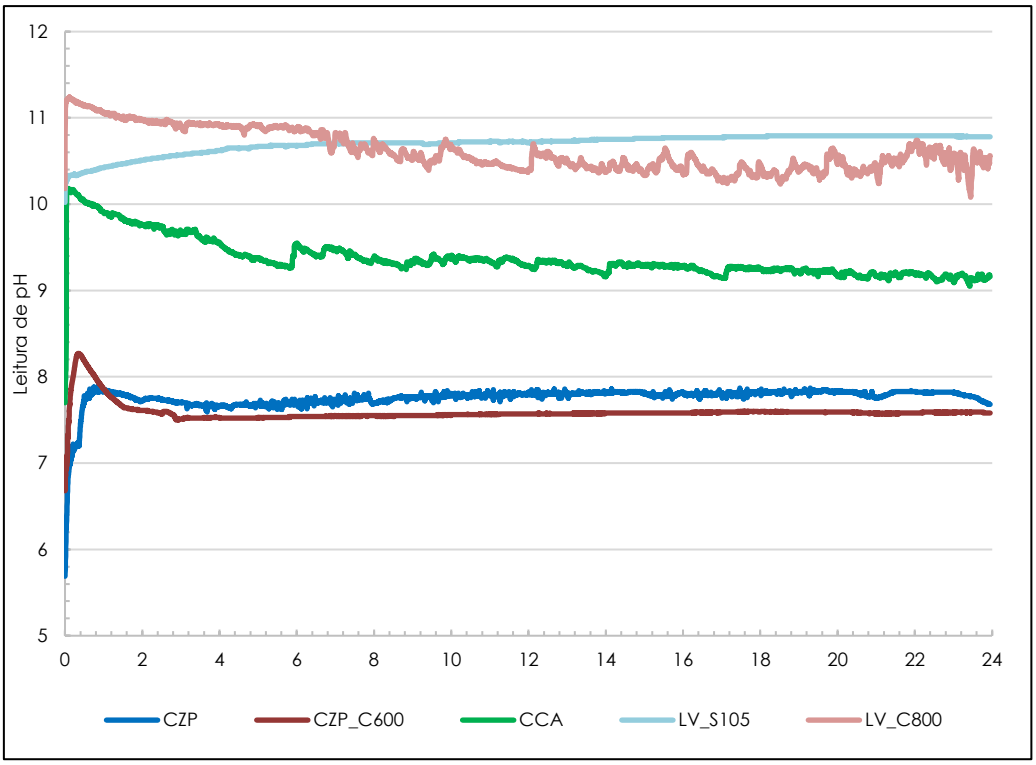
Nos materiais CZP_C600, LV_S e LV_C800, Tabela 3, ao adicionar a água a estes, seus volumes reduziram, necessitando acrescentar uma quantidade de material para a mistura preencher o cone, seguindo o procedimento da NBR 13276 (ABNT, 2016).

Observa-se que o precursor com maior superfície especifica, o CCA, Tabela 2, resultou em maior relação a/p, Tabela 3, ou seja, quanto menor a granulometria do material maior a quantidade de água para um mesmo volume ocupado.

3.4 Análise do pH da solução em 24horas

O experimento análise do pH em solução por 24horas, resultou em leituras simultâneas no decorrer das 24 horas, sendo separadamente para cada material, as quais estão expressas na Figura 1. Todas as análises apresentadas obtêm um intervalo de tempo entre 0 a 24 horas e, decorreram leituras de pH com valores entre 5 e 12, como analisa-se na Figura1.

Figura 1- Análise do pH na solução por 24 horas dos precursores



Fonte: Autoras (2020)

Observa-se que ao longo do tempo todos os materiais apresentam mesmo comportamento, Figura 1, iniciando com leituras próximas de pH= 7,0 elevando-se até o ponto máximo e decaindo, sendo que este pico máximo formou-se até uma hora de ensaio. Após as amostras dos precursores permanecem em tendência linear nas próximas 23 horas, Figura 1.

Os precursores com origem de lama vermelha resultaram nos maiores valores de pH. Já as amostras de cinza pesada, tanto seca quanto calcinada, apresentaram as menores leitura de pH, sendo próximos a pH neutro, pH 7. Entretanto, a amostra CCA permaneceu próximo a pH 9, conforme apresentado na Figura 1.

Todas as amostras de precursores permaneceram em pH alcalino, fator que contribui na interação de reatividade nas reações químicas, conforme mencionado na revisão bibliográfica, assim como, os extremos de pH auxiliam na imobilização de metais pesados, uma vez que analisamos precursores compostos por contaminantes.

Desta maneira, todos os precursores quanto a avaliação dos valores de pH, enquadram-se como materiais precursores para o desenvolvimento de sistemas álcali-ativados.

3.5 Análise química solução pH 24horas

As análises químicas realizadas nas amostras do experimento de pH na solução em 24horas, foram realizadas sucessivamente após filtragem das soluções. As amostras líquidas foram analisadas por EDX, as quais estão representadas na Tabela 4, sendo que, para cada solução de precursor foram preparadas duas amostras, visando a

obtenção da média das leituras.

Tabela 4- Análise química das soluções filtradas após análise de pH 24 horas (ppm)

	CZP	CZP_C600	CCA	LV_S	LV_C 800
Ca	96,75	201,35	58,80	20,25	23,90
P	61,70	59,40	91,05	72,90	74,95
S	43,85	222,65	61,45	24,80	64,30
Cu	32,00	33,75	33,10	32,15	33,30
K	23,45	18,65	286,00	17,45	9,25
As	22,65	24,95	29,40	19,35	25,00
Cd	13,65	12,45	15,00	14,25	16,75
Pb	12,45	10,85	13,40	11,30	13,25
Fe	6,80	7,80	7,25	8,30	7,75
Zn	5,75	6,00	6,60	6,40	6,55
Cr	3,75	4,35	3,25	3,80	9,45

Fonte: Autoras (2020)

Ao comparar todos os precursores, Tabela 4, identifica-se que os elementos constituintes cálcio (Ca), fósforo (P), enxofre (S), cobre (Cu), potássio (K), apresentam as maiores concentrações (ppm) em todas as soluções, entretanto em valores e ordens de grandeza diferentes.

Os precursores quando misturados em soluto dissolveram-se e liberaram diferentes proporções de metais pesados na solução, Tabela 4, quando comparados as porcentagens de óxidos identificadas nestas mesmas amostras de precursores sólidas, ensaiados e apresentados na Tabela 1. Fato este, que assegura o quanto é primordial a análise de solubilização em amostras que contem compostos químicos, para assegurar que estes não sejam liberados ao meio circundante.

As amostras de CZP_C600 e CCA resultaram em maior concentração de metais que aos demais precursores, Tabela 4. Considerando ainda que as diferentes amostras de lama vermelha apresentam valores inferiores aos precursores com origem da cinza.

4 CONCLUSÕES

Ao finalizar as análises dos resultados obtidos conclui-se que, os subprodutos se analisados neste estudo, cinza pesada, cinza de casca de arroz e lama vermelha, enquadram como precursores para o desenvolvimento de sistemas álcali ativados, porém, a cinza de casca de arroz resultou em analises mais contundentes.

Ao verificar os beneficiamentos realizados, a CCA, apenas passou pelo processo de secagem, dispensando a calcinação e obtendo resultados interessantes para ser um precursor em sistemas álcali ativados.

Nas relações de óxidos SiO_2/Al_2O_3, a cinza pesada resultou nas melhores relações sendo, 2,07 para a CZP e 2,48 para a CZP_C600, valores próximos ao recomendado por autores, o que as torna uma opção de precursores. As composições da lama vermelha, tanto seca quanto calcinada foram inferiores, sendo que ambas apresentaram valores significativos de óxido de ferro. Neste quesito a CCA, não terá

comparativo pois a concentração de óxidos de alumina é tão baixa que nem se considera, não obtendo uma relação SiO_2/Al_2O_3.

Diante ao posto, ao analisar os demais ensaios, verifica-se que a CCA seria uma opção de precursor no desenvolvimento de sistemas álcali ativados binários, quando há uma composição de dois precursores como aglomerantes cimentícios alternativos. Visto que este material apresenta elevada superfície específica e pH alcalino, ambos fatores que contribuem na reatividade, além de elevada concentração de sílica.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos são à Universidade Federal de Santa Catarina, Grupo Valores pela disponibilidade de material e espaço para o desenvolvimento do estudo.

REFERÊNCIAS

ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. NBR 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos — Determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR NM 76**: Cimento portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine), Rio de Janeiro. 1996.

_____. NBR **NM 23:** Cimento portland - Determinação e massa específica. Rio de janeiro. 2000.

_____. **NBR NM 248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.~~b.~~

APOLONIO, P. H.,, J. S. LIMA, J. S., MARINHO, E. P., NOBREGA, A. C.V., FREITAS, J. C. O. Produção de geopolímeros utilizando cinza da casca de arroz como fonte complementar de sílica. **Cerâmica**. V. 66. Nº 378. 2020.

BRITO, W. da S., BRUM, S. M., SILVA, A.L. M. F., FELIPE, A. M. P. F., SOUZA, J. A. da S. Avaliação do comportamento reológica e mecânico de geopolímero sintetizado com reaproveitamento de resíduo. **Revista Matéria.** V. 23. N. 03. 2018

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.** V. 101. P. 1–9. 2015.

MANFROI, E. P. Avaliação da lama vermelha como material pozolânico em substituição ao cimento para produção de argamassas. 2009. 152p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2009.

NADOUSHAN, M. J.; RAMEZANIANPOUR, A.A. The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers. **Construction and Building Materials**. V. 111. P. 337–347. 2016.BRAYNER, A. R. A.; MEDEIROS, C. B. Incorporação do tempo em SGBD orientado a objetos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE BANCO DE DADOS, 9., 1994, São Paulo. **Anais...** São Paulo: USP, 1994. p. 16-29.

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCIA-LODEIRO, I.; KAVALEROVA, E.; MALTSEVA, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**. V. 64. Nº. 315. 2014.

SHI, C.; FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**. V. 41. P. 750–763. 2011.