

Ativação de cinzas pesadas do carvão mineral e metacaulim a partir de resíduos da indústria de polpamento de papel branco para obtenção de geopolímeros

Activation of Bottom ash from coal and metakaolin from the industrial waste white paper pulp to obtain geopolymers

Rozineide A. Antunes Boca Santa, Jarina C. Moreira,
Cíntia Soares e Humberto Gracher Riella

RESUMO

O consumo de energia e a utilização dos recursos naturais tem aumentado muito nos últimos anos. A vida na terra tem sofrido as consequências dramáticas da falta de cuidado com o meio ambiente. Tecnologias limpas que permitam inovar e crescer sem infringir os pilares da sustentabilidade devem ser priorizadas. As constantes retiradas de matéria-prima da natureza e a disposição inadequada de resíduos são fatores ecologicamente preocupantes. Educação e gestão ambiental para promover a economia dos bens naturais e a reutilização de resíduos industriais são atitudes essenciais. Os cimentos são largamente utilizados e grandes quantidades de matéria-prima são extraídas da natureza para sua produção. Nesta pesquisa foram estudadas as propriedades de geopolímeros a partir de cinzas pesadas resíduos da queima do carvão mineral e metacaulim obtido de resíduos da indústria de papel. Para ativação utilizou-se soluções de KOH e Na₂SiO₃. Os materiais foram analisados pelas técnicas de FRX, MEV e EDS.

Palavras-chave: resíduos, cinzas pesadas, metacaulim, ativadores, geopolímeros.

ABSTRACT

Energy consumption and the use of natural resources has increased greatly in recent years. The life on earth has suffered dramatic consequences of the inattention for the environment. Clean technologies to innovate and grow without violating the pillars of sustainability requires priority. The constant withdrawals of raw materials of nature and the improper disposal of waste are ecologically worrying factors. Education and environmental management to promote the economy of natural resources and reuse of industrial waste are essential attitudes. The Cements are widely used and large quantities of raw material are extracted from nature for their production. In this research we studied the properties of geopolymers from bottom ash waste from the burning of coal and metakaolin obtained from waste from the paper industry. For activation, was used solutions of KOH and Na₂SiO₃. The materials were analyzed by XRF, SEM and EDS techniques.

Keywords: waste, bottom ash, metakaolin, activators, geopolymers.

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e as diferentes tecnologias em constante movimento têm elevado muito os gastos energéticos nas últimas décadas em diversas partes do Planeta Terra. O consumo exagerado e a busca por inovações estão exigindo constantes extrações dos recursos naturais, gerando um déficit de regeneração em algumas áreas e impossibilitando o desenvolvimento sustentável em outras. As agressões ao meio ambiente têm causado inúmeros problemas ambientais, entre os quais: enchentes em determinadas regiões, seca e falta de água em outras, aquecimento global, derretimento das calotas polares, entre outros. Embora a tecnologia esteja com alto nível de desenvolvimento, existem muitos problemas que não são resolvidos através de processos tecnológicos, ou ainda, a tecnologia não foi bem direcionada para atender determinadas questões sócio econômicas e ambientais, como a fome, a miséria, a desigualdade, o efeito estufa, a falta de água entre muitos outros.

Entre as diferentes formas de produção de energia elétrica no Planeta, uma fonte que atende mais de 40% das necessidades é a queima do carvão mineral nas termoelétricas (WORLD COAL INSTITUTE, 2015). Contudo, gera-se com a queima do carvão mineral grandes proporções de resíduos industriais, entre eles cinzas pesadas e cinzas leves.

Outros produtos essenciais para o bem estar da humanidade são os materiais de construção civil, como, por exemplo, o cimento. Para suprir a demanda na área da construção civil, mais de 4.000 milhões de toneladas de cimento foram produzidas em 2013. Destes, no Brasil foram 70 milhões de toneladas (CIMENTO.ORG, 2015). Com gastos na ordem de 60 milhões de toneladas de materiais por ano, a construção civil está entre uma das maiores consumidoras de matéria-prima, entre todas as atividades realizadas (TORGAL et al., 2013).

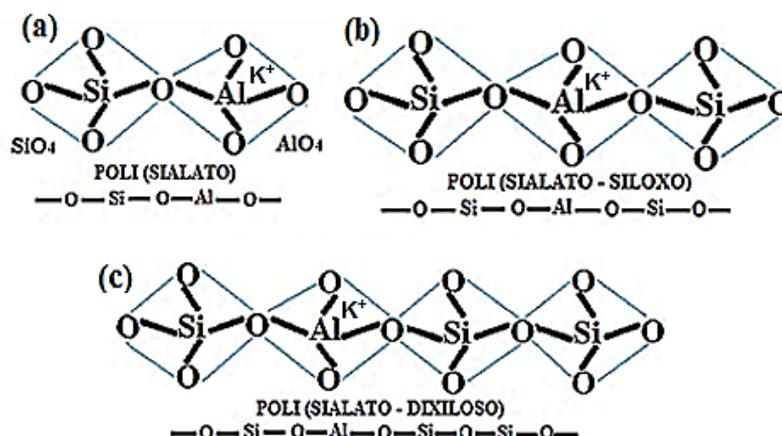
Segundo Metha (1994), apesar dos cimentos atuais serem muito utilizados e estarem disponíveis no mercado em grandes quantidades para produzir materiais estruturais para o futuro, espera-se que um produto ainda melhor seja produzido, com mais elasticidade, resistência à flexão, resistência à tração entre outros.

Buscando valorizar os resíduos industriais e minimizar os impactos causados ao meio ambiente pelas constantes explorações de matérias-primas e emissão de gases poluentes, esta pesquisa foi realizada com o objetivo de sintetizar e avaliar a formação estrutural de um material cimentício denominado pelo pesquisador Davidovits de geopolímeros.

Os geopolímeros são formados a partir da ativação alcalina de aluminossilicatos amorfos. São materiais resistentes, com excelentes propriedades ligantes e podem ser produzidos a partir de resíduos industriais que possuam aluminossilicatos em sua composição. Para a formação estrutural, os geopolímeros não necessitam da formação do clínquer e, desta forma, a emissão de gases tóxicos é minimizada.

A ativação alcalina, que normalmente é composta de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), ao entrar em contato com a fonte de aluminossilicato promove uma reação de dissolução estrutural. Em seguida, ocorre a formação de tetraedros de polímeros inorgânicos em diferentes conformações, equilibrando as cargas Si^{4+} e Al^{3+} na estrutura (DAVIDOVITS, 2002). A Figura 1 apresenta a conformação de algumas ligações entre os elementos Si e Al na microestrutura do material geopolimérico.

Figura 1. Formação dos polissialatos: a) PS; b) PSS e c) PSDS.



Fonte: adaptado de Davidovits (1994).

Os geopolímeros compreendem estruturas de amorfo a semicristalino e sua fórmula empírica é: $\text{Mn} [-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde z é 1, 2 ou 3, M é o cátion do metal alcalino, n é o grau de policondensação (Davidovits, 1991).

Para Davidovits (1991) os materiais geopoliméricos são adaptáveis e podem ser formulados para uma variedade de processos. Segundo o mesmo pesquisador, o homem tem capacidade para produzir materiais cimentícios que possam resistir até 5000 anos das intempéries (DAVIDOVITS, 2002). O impacto ambiental é menor, quanto maior a durabilidade e vida útil do material (TORGAL e JALALI, 2011).

Os resíduos utilizados para produzir os geopolímeros foram cinzas pesadas geradas a partir da queima do carvão mineral e metacaulim obtido após tratamento

de lamas residuais da indústria de papel branco. Os ativadores foram hidróxido de potássio (KOH) e silicato de potássio (Na_2SiO_3). As técnicas utilizadas para avaliação das características do material foram fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

MATERIAIS E MÉTODOS

As cinzas pesadas e o metacaulim utilizados como matéria-prima para produção de geopolímeros nesta pesquisa foram obtidos de fontes 100% resíduos.

As cinzas pesadas foram obtidas da queima do carvão mineral e processadas para adequá-las à formulação dos geopolímeros. As cinzas foram obtidas com, aproximadamente, 13% de umidade e as partículas eram grandes e de difícil dissolução. Por isso, as cinzas foram secas até peso constante e moídas em moinho de bolas, até obtenção de, aproximadamente, 90% das partículas com menos de 45 μm . Em seguida, a cinza foi submetida a análise de FRX para quantificar e qualificar os elementos presentes na microestrutura do material.

O resíduo da indústria de papel possui em sua formulação caulim, celulose e carbonato de cálcio (CaCO_3). No entanto, o material de interesse para ativação alcalina é o caulim, por isso, o resíduo passou por tratamento para separação dos outros elementos.

Para retirar o carbonato de cálcio o material passou por lavagem em ácido clorídrico (HCl) com uma solução de 1,8 mol/L. Para retirar a celulose e transformar o caulim em metacaulim o material foi submetido a tratamento térmico a 850 °C por 2 h.

Para ativação alcalina foi preparada uma solução composta de hidróxido de potássio (KOH) (com 85% de pureza, da marca Vetec) na concentração de 15 mol/L e silicato de sódio (Na_2SiO_3) da marca Manchester, nas proporções de 2:1 em volume.

As amostras de geopolímeros foram preparadas com uma mistura entre a cinza pesada e metacaulim na proporção de 2:1. Após a mistura entre os sólidos e os líquidos para realizar o processo de geopolimerização, as amostras foram curadas em temperatura ambiente por 28 dias e, em seguida, submetidas a análises de MEV e EDS.

As análises de MEV permitem a observação da morfologia do material e a identificação de alterações estruturais em materiais sólidos. A técnica de EDS é realizada com o acoplamento de um detector no microscópio eletrônico de varredura.

Os ensaios de FRX para esta pesquisa foram realizados em um Espectrômetro da marca Philips, modelo – PW 2400, por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), no Laboratório de Análises do SENAI de Criciúma - SC. As micrografias foram obtidas em aparelhos da marca Phillips XL30 – UFSC/LCM e da marca JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) –UFSC.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

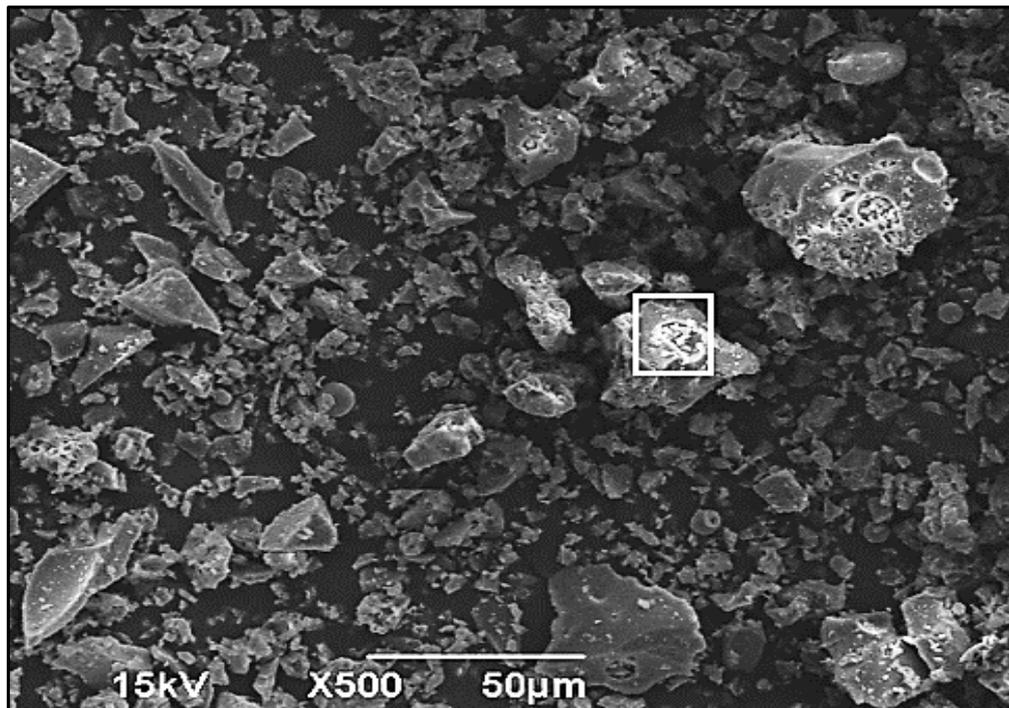
Os resultados das análises de FRX indicaram que a cinza pesada é composta pelos elementos em óxidos de SiO_2 (59,8%); Al_2O_3 (25,2%); Fe_2O_3 (4,5%); CaO (1,3%); Na_2O (0,4%); K_2O (2,3%); TiO_2 (1,1%) e alguns componentes traços, entre eles o Pb. A perda ao fogo foi de 6,6%.

A análise de FRX do metacaulim, após o processamento do resíduo do papel, indicou que as proporções dos elementos SiO_2 e Al_2O_3 presentes no material são superiores a 90%, sendo de 52,2 e 41,16%, respectivamente. As proporções de Fe_2O_3 representam 1,62%. A purificação em HCl passou de 32,3% para 0,73%.

Como é possível observar pelos resultados, os materiais utilizados possuem grandes proporções de aluminossilicatos disponíveis para reagir e formar as redes tetraédricas dos cimentos inorgânicos. Nas proporções de 2:1 em massa, a razão molar entre a cinza pesada e o metacaulim é de 3,45. Segundo Davidovits, razões entre 3,3 e 4,5 são fundamentais para o processo de geopolimerização (Pinto, 2004).

A Figura 2 apresenta uma micrografia da cinza pesada após o processamento de secagem e moagem. Como é possível observar, as cinzas possuem partículas irregulares porosas e não homogêneas (HWANG et al., 2015).

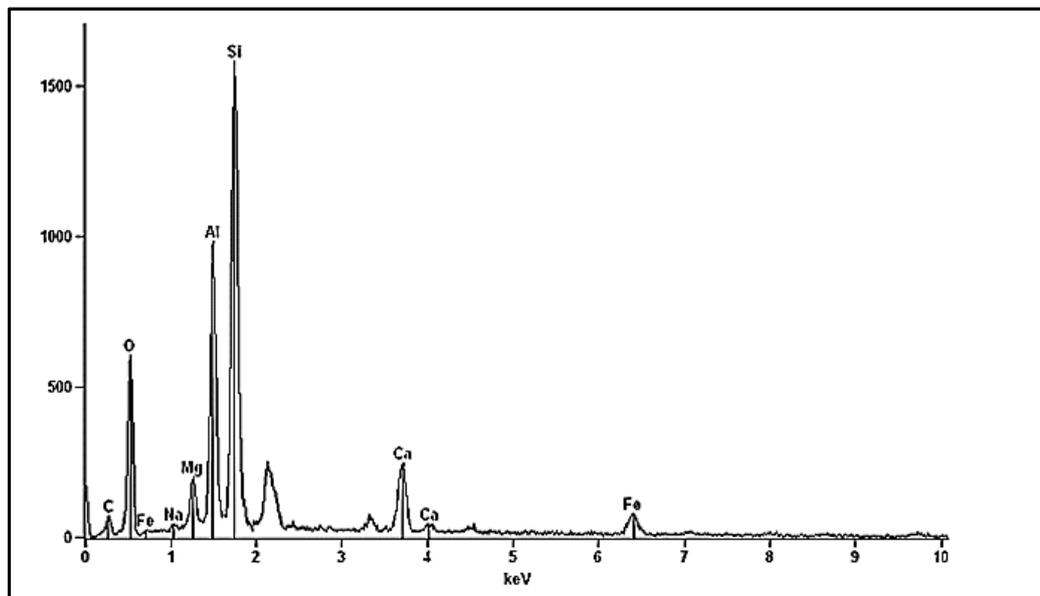
Figura 2. Micrografia da cinza pesada obtida em MEV.



Fonte. Autores.

Pelo gráfico da Figura 3, obtido pela técnica de EDS, na região demarcada na Figura 2, é possível confirmar os elementos presentes nas cinzas pesadas, entre eles Si, Al, Mg, Fe, Ca, O e Na.

Figura 3. Gráfico obtido em EDS da cinza pesada.

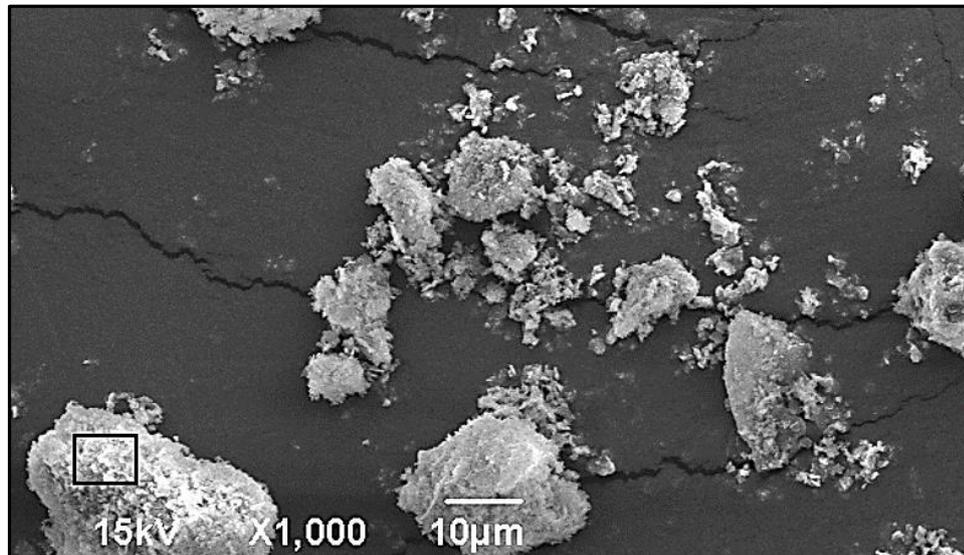


Fonte. Autores.

A micrografia da Figura 4 apresenta partículas de metacaulim provindo do resíduo do papel. A superfície desorganizada deve-se à desidroxilação do caulim. Segundo

Skaf (2008), a estrutura básica do metacaulim é a de um filossilicato interrompido que contém apenas silício e alumínio.

Figura 5. Micrografia do metacaulim obtida por MEV.

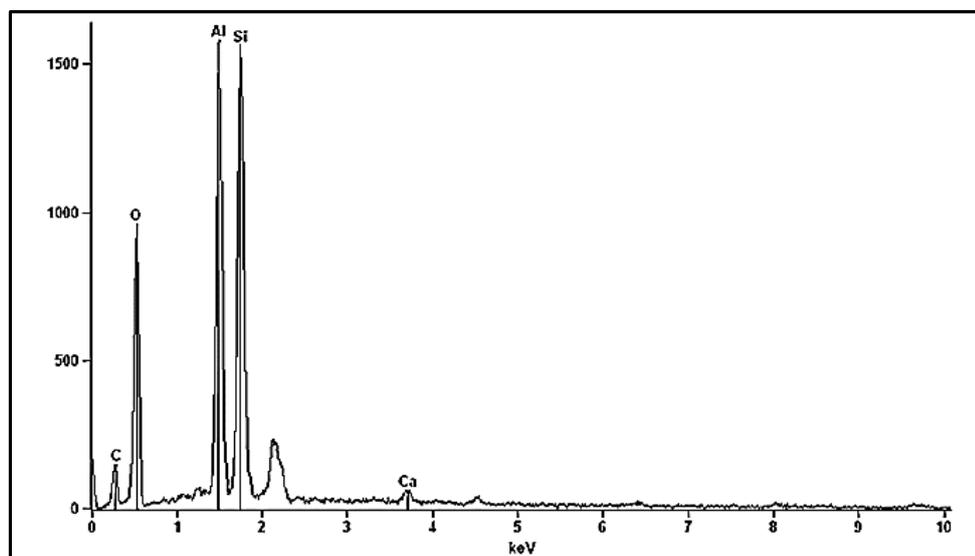


Fonte. Autores.

O tratamento térmico para desidroxilação do caulim aumenta a reatividade do material (PANAGIOTOPOULOU et al., 2007).

Para confirmar a presença do Si e Al, fundamentais para a ativação, a amostra de metacaulim foi submetida a análise de EDS e, conforme apresentado na Figura 6, obtida da região demarcada na Figura 5, as proporções de aluminossilicatos são as fases majoritárias do material.

Figura 6. Gráfico obtido pela técnica de EDS do metacaulim.



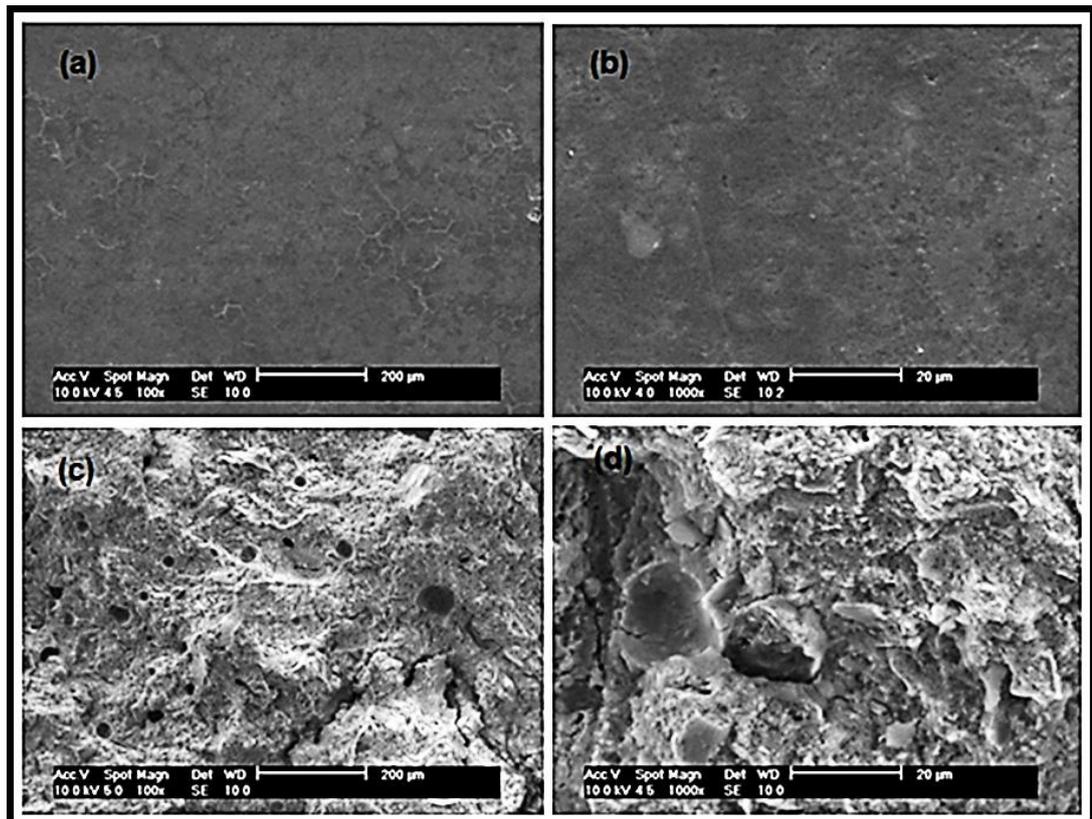
Fonte. Autores.

As proporções de silício nas cinzas pesadas e no metacaulim são maiores que as proporções de alumínio em ambas as amostras (XIANGKE et al., 2011).

A Figura 8 apresenta as micrografias obtidas em MEV da amostra de geopolímero sintetizada com 15 mol/L de KOH. Pelos resultados, pode-se observar que houve grande extensão da fase gel, pois a microestrutura da matriz geopolimérica, letras (a) e (b), obtida na superfície da amostra, é densa e com poucas deformações ou trincas. Na Figura 8 (c) e (d), obtida da amostra fraturada, alguns poros podem ser observados. Porém, a amostra apresenta-se sem a presença de materiais sólidos não reagidos.

As diferenças estruturais, na matriz geopolimérica, observadas nas imagens podem ser explicadas pela diversidade de elementos presentes no material de origem (cinzas pesadas e metacaulim).

Figura 8. Micrografia da amostra de geopolímero: (a) e (b) obtida na região da superfície; (c) e (d) na região fraturada.

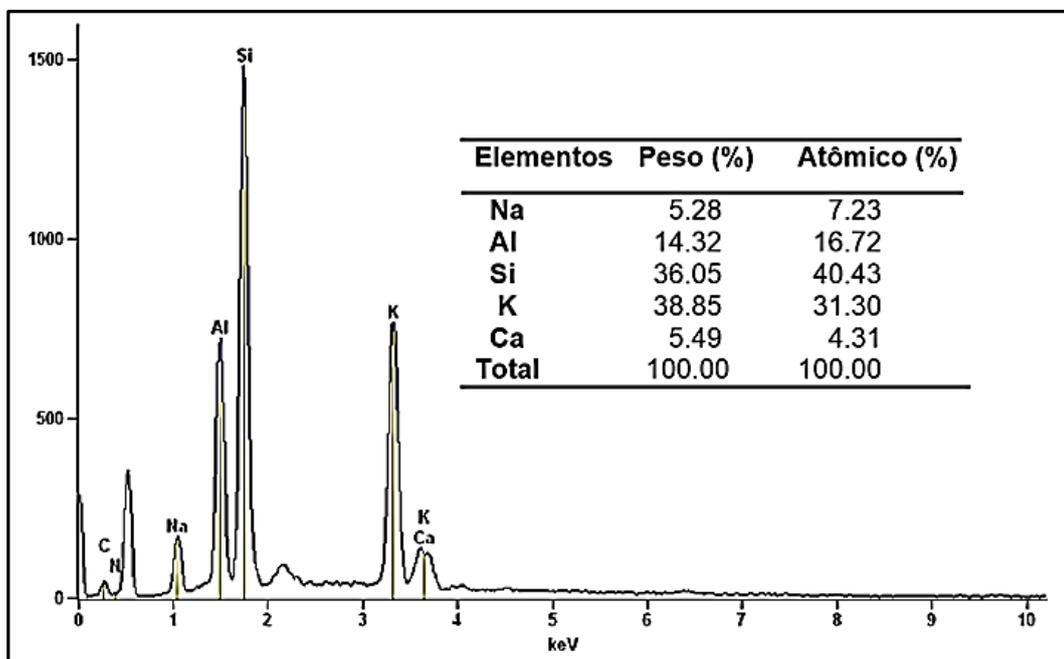


Fonte. Autores.

O gráfico e tabela da Figura 9 apresentam os resultados obtidos pela técnica de EDS em campo aberto na micrografia da Figura 8 (c). Os dados indicaram a presença

do silício e do alumínio e proporções de cálcio provavelmente provindos do CaCO_3 presente no resíduo de papel. O potássio em grandes proporções pode ser um indicativo de excesso do elemento no reagente. Portanto, menores proporções de KOH deve ser testada em trabalhos futuros.

Figura 10. Gráfico e tabela obtida em EDS da amostra geopolimérica.



Fonte. Autores.

As amostras indicaram grandes mudanças estruturais na matéria prima após a ativação alcalina devido à formação de estrutura geopolimérica (DUXSON et al., 2006).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de resíduos sempre que possível deve ser priorizada, para preservar o meio ambiente e a vida na Terra. A tecnologia deve estar focada nos interesses e benefícios da maioria. Pois, os recursos naturais são patrimônios de todos, dos que aqui estão e de herança futura.

A cinza pesada e o metacaulim, provindos de resíduos industriais, apresentaram propriedades fundamentais para sofrerem ativação alcalina e formação de materiais geopoliméricos.

Na amostra obtida com 15 mol/L de KOH, a geopolimerização foi ocorreu em grande escala, o que pode ser observado pela compactação e mudanças estruturais no material em relação ao material de origem. Porém, mais experimentos devem ser

realizados com concentrações mais baixas de ativador e caracterizações através de outras técnicas de análise, para melhorar a compreensão sobre os processos de ativação de materiais residuais para obtenção de geopolímeros. Pois, os cimentos geopoliméricos tem sido apontado como cimentos do futuro.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES à UFSC e ao LCME pelo incentivo à pesquisa.

REFERÊNCIAS

CIMENTO.ORG. Cimento Mundo. Disponível em: www.cimento.org. Acesso: 21/05/2016.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M.. Geopolymer: Ultra-high Temperature Tooling material for the Manufacture of Advanced Composites. Geopolymer Tooling Material, v. 2, p. 1939-1949, SAMPE 1991.

DAVIDOVITS, J., Properties of Geopolymer Cements. Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, p. 131-149, 1994.

DAVIDOVITS J.. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. Keynote Conference on Geopolymer Conference Melbourne, Australia, 2002.

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.

SKAF, T. B.. Influência de Matérias-Primas na Microestrutura e Resistência de Compósitos Geopoliméricos. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais - Instituto Militar de Engenharia – IME, 118p, 2005.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M.; CARMONA F. A.. Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais. São Paulo: PINI, 573p, 1994.

PANAGIOTOPOULOU, Ch., KONTORI, E., PERRAKI, Th., KAKALI, G.. Dissolution of Aluminosilicate Minerals and By-Products in Alkaline Media. Advances in Geopolymer Science & Technology, v. 42, p. 2967–2973, 2007.

PINTO T. A., Novos Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina. Construção Magazine. Tese de Doutorado da Universidade de Minho, Portugal 2004.

TORGAL F. P.; JALALI, S.. Dossier Eco-Eficiência. Materiais de Cnstrução. Disponível em: <
http://www.apcmc.pt/newsletter/newsletter_n178/imagens/dossier_ecoeficiencia.pdf>
. Acesso em: 25 de maio de 2016.

TORGAL, F P.; GOMES, J. P. C.; JALALI, S.. Argamassas Antigas: Reacção Pozolânica ou Activação Alcalina? Disponível em:
<http://www.apfac.pt/congresso2007/comunicacoes/Paper%2002_07.pdf>. Acesso em: 30 set. 2013.

WORD COAL INSTITUTE. Disponível em: <<https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity>>. Acesso em: 15 jan. 2016.

XIANGKE, J., YIMIN, Z., TIEJUN, C., SHENXU, B., TAL, L., JING, H.. Geopolymerisation of a Silica-rich Tailing. Minerals Engineering, v. 24, p. 1710–1712, 2011.