

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS CINZAS LEVES E PESADAS PARA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS: ESTUDO COMPARATIVO

ROZINEIDE A. A. BOCA SANTA^{1*}, CAMILA S. GONÇALVES², JARINA C. MOREIRA³, JONAS V. MATSINHE⁴, GIORGIO L. MIRAGLIA⁵, PATRÍCIA B. PRATES⁶, CÍNTIA SOARES⁷, HUMBERTO G. RIELLA⁸

¹Universidade Federal de Santa Catarina, roosebs@gmail.com.br; ²Universidade Federal de Santa Catarina, gonalvesscamila@gmail.com; ³ Universidade Federal de Santa Catarina, jarinamoreira@gmail.com; ⁴Universidade Federal de Santa Catarina, jvmatsinhe@gmail.com; ⁵Universidade Federal de Santa Catarina, grgmiraglia@gmail.com; ⁶Universidade Federal de Santa Catarina, patybp2@gmail.com; ⁷Universidade Federal de Santa Catarina, cintia.soares@ufsc.br; ⁸Universidade federal de Santa Catarina, Humberto.riella@ufsc.br.

RESUMO

Entre os resíduos oriundos da queima do carvão mineral, estão as cinzas leves e as cinzas pesadas. As cinzas possuem, na sua microestrutura, proporções de aluminossilicatos que podem ser utilizadas como subprodutos para obtenção de diversos materiais. Nesse sentido, essa pesquisa teve como objetivo principal avaliar a utilização de cinzas leves e cinzas pesadas na produção de um cimento inorgânico denominado de geopolímero. Esses materiais são obtidos a partir de aluminossilicatos amorfos ou semicristalinos ativados com uma base alcalina. Para produção das amostras, as cinzas foram caracterizadas através de técnicas de fluorescência de raios x (FRX), difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados, após a caracterização, indicaram que as cinzas possuem SiO_2 e Al_2O_3 no estado amorfo e podem ser utilizadas para síntese de novos materiais. Para a produção das amostras, as cinzas leves e pesadas foram ativadas, separadamente, utilizando uma solução preparada a partir das misturas de hidróxido de sódio (NaOH), na concentração de 10 M, e silicato de sódio (Na_2SiO_3) nas proporções de 2:1 em volume. As amostras foram curadas em temperatura ambiente por 28 dias. Após a caracterização das amostras de geopolímeros, algumas variáveis foram identificadas entre os materiais. As amostras ativadas com as cinzas leves, por possuírem partículas mais finas, apresentaram estrutura menos porosa e a secagem ocorreu em menor intervalo de tempo quando comparadas com as amostras sintetizadas com a cinza pesada. Após o estudo concluiu-se que a cinza pesada deve passar por secagem e moagem antes de ser aplicada na produção de geopolímeros. A produção de materiais geopoliméricos a partir de cinzas, providas da queima do carvão mineral, pode ser considerada promissora do ponto de vista ambiental, social, econômico e tecnológico, pois evita a extração de matéria-prima da natureza e fornece uma alternativa aos resíduos gerados e para a indústria de cimento.

Palavras-chave: carvão mineral, resíduos, cinzas, geopolímeros, comparativo.

ABSTRACT

Among the residues generated from burning mineral coal are the fly ash and bottom ash. Ashes have, in their microstructure, proportions of aluminosilicates that can be used as by-products to obtain several materials. Thus, the main objective of this research was the evaluation of the use of both fly ash and bottom ash in the production of an inorganic cement denominated geopolymer. The geopolymer material is obtained from amorphous or semi-crystalline aluminosilicates, activated with an alkaline base. For the sample preparation, the ashes were characterized by x-ray fluorescence (FRX) techniques, x-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM). After characterization, the results indicated that the ashes have SiO_2 and Al_2O_3 in their amorphous states and can be used for synthesize new materials. The production of the samples consisted of fly ash and bottom ash being separately activated by a 10 M NaOH solution combined with sodium silicate (Na_2SiO_3) in volume proportions of 2:1. The samples were cured at room temperature for 28 days. After the characterization of the geopolymer samples, some variables were identified between the materials. The samples activated with fly ash, due its finer particles, presented a less porous structure and the drying took place in a shorter interval of time, when compared with the samples synthesized with bottom ash. The study concluded that bottom ash must be dried and milled before its application in the geopolymer production. The production of

geopolymeric materials using ash from coal burn can be considered an alternative for the cement industry and promising from an environmental, social, economic and technological point of view, since it avoids the extraction of raw material from nature and provides an alternative use to the waste generated.

Key-Words: Coal, waste, ash, geopolymer, comparative.

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral tem contribuído para o desenvolvimento da sociedade, pois ao sofrer a combustão nas termoeletricas, a energia é captada e distribuída em proporções que podem chegar a mais de 40% da energia global. O carvão mineral é um dos combustíveis fósseis mais acessíveis e possui as maiores reservas encontradas na natureza, cerca de 892 bilhões de toneladas (WORLD COAL INSTITUTE, 2015). Tendo em vista o aumento no consumo de energia a cada ano, estima-se que o carvão mineral deve continuar sendo explorado e consumido durante as próximas décadas.

Entre os resíduos gerados em grandes proporções, provindo da queima do carvão mineral, estão as cinzas. As cinzas são divididas em cinzas leves e cinzas pesadas devido as características do processo. As cinzas leves sobem com a fumaça e são capturadas através de precipitadores, já, as cinzas pesadas são geradas no fundo das fornalhas e carregadas até depósitos para decantação.

Segundo Sathonsaowaphak et al. (2009), as cinzas leves possuem maiores proporções de material amorfo e partículas mais finas, e nas cinzas pesadas a fase vítrea é menor, os fragmentos são maiores e a maioria das partículas são mais grossas.

Ao aumentar as quantidades de carvão mineral queimado, aumenta-se também as proporções de cinzas geradas. Hardjito et al. (2004) relatou em seus estudos que, a partir de 1998, a produção de cinzas ultrapassou 390 milhões de toneladas ano. No entanto, a utilização das cinzas, como matéria-prima de novos produtos, ainda é deficiente em alguns países. Até 2010 foram geradas, aproximadamente, 800 megatoneladas e somente cerca de 25% eram reaproveitadas, causando grandes problemas ambientais, entre eles: a poluição do ar, a contaminação das águas, do solo entre outros (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2005).

Sendo assim, nesta pesquisa avaliou-se as propriedades microestruturais das cinzas leves e pesadas para aplicação na produção de geopolímeros. As cinzas leves já estão sendo foco e diversas pesquisas para síntese de geopolímeros e é

um dos aditivos de alguns tipos de cimento Portland. No entanto, pesquisas que envolvem a aplicação de cinzas pesadas ainda são reduzidas. Assim, os dois subprodutos foram aplicados distintamente na síntese de amostras geopoliméricas para comparar os dois subprodutos e avaliar algumas diferenças entre as cinzas leves e pesadas.

Os geopolímeros são materiais com propriedades ligantes e podem ser aplicados em diversas áreas. Sua produção envolve a dissolução de aluminossilicatos em soluções com pH elevado. A reação química que ocorre entre os materiais pode transformar estruturas vítreas, que se encontram em estado amorfo, parcialmente amorfas ou metaestáveis, em um material cimentício (PALOMO et al., 1999). Quando a fonte de aluminossilicato entra em contato com o ativador ocorre a dissolução do material quebrando as ligações originais da matéria-prima e lixiviando Al^{3+} e Si^{4+} para o meio reacional (RATTANAASK et al., 2009). Os elementos dissolvidos se unem formando monômeros que crescem se transformando em polímeros inorgânicos, resultando em um silicato de alumínio alcalino amorfo (FERNÁNDEZ-Jiménez et al., 2006; CRIADO et al., 2005), provindo das ligações entre silício, oxigênio e alumínio.

Os geopolímeros tem recebido diversas denominações e inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas para explicar os mecanismos da reação destes materiais considerado por alguns pesquisadores como cimentos do futuro.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção das amostras de geopolímeros foram utilizadas cinzas leves e cinzas pesadas, obtidas da queima do carvão mineral do Complexo Jorge Lacerda, localizado no sul do Brasil, na região de Criciúma, município de Capivari de Baixo, estado de Santa Catarina.

Como reagente alcalino utilizou-se uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) (Sinth) obtido em pastilhas e silicato de sódio (Na_2SiO_3) neutro, o

qual foi cedido pela empresa Manchester Química do Brasil.

As cinzas pesadas foram submetidas à secagem em estufa a 100 °C para eliminação da umidade. Em seguida as duas cinzas passaram por moagem para ajustar o tamanho de partículas, pois para a produção de geopolímeros as partículas devem estar, preferencialmente, abaixo de 45 µm (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2004).

O NaOH foi preparado na concentração de 10 M e com 24h de antecedência para ser utilizado frio. O Na₂SiO₃ foi utilizado conforme descrito no rótulo do fabricante, nas proporções de 1,5:1 em volume entre o NaOH/Na₂SiO₃. Os dois reagentes foram misturados 5 min antes da ativação das cinzas.

A síntese das amostras consistiu na mistura entre os materiais e agitação mecânica por 10 min, para homogeneizar e favorecer a reação de dissolução do aluminossilicato amorfo, presente nas cinzas. Após este intervalo de tempo, as amostras foram acondicionadas em recipientes não metálicos, as quais foram curadas por 7 dias e submetidas a caracterização.

2.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS MATERIAIS

As técnicas de caracterização utilizadas para avaliar as propriedades microestruturais das cinzas leves e pesadas e das amostras geopoliméricas foram espectrometria de fluorescência de raios x (FRX), em um espectrômetro de fluorescência de raios x e de absorção atômica marca Philips, modelo – PW 2400, por dispersão de comprimento de onda (WDXRF). Ensaio Realizado Segundo: PR-CR-097, PR-CR-098 e PR-CR-103. Através dos difratogramas obtidos pela técnica de difração de raios x (DRX) foi possível observar a cristalinidade e as proporções de material amorfo presente nas cinzas, bem como as mudanças estruturais que ocorrem nas cinzas após a geopolimerização. As análises de DRX foram conduzidas em um difratômetro da marca Philips, modelo X'pert, com radiação cobre Kα (λ = 1,5418 Å), potência de 40 kV e 30 mA. Análises de espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para avaliar a presença dos grupos funcionais presentes nos materiais. O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro de Infravermelho modelo AGILENT TECHNOLOGIES – Cary 600 Series FTIR Spectrometer.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos tópicos a seguir serão descritos os resultados da avaliação das cinzas para a produção de geopolímeros.

3.1 AVALIAÇÃO DOS ELEMENTOS EM ÓXIDOS POR FRX

Os elementos em óxidos presentes nas cinzas foram avaliados pela técnica de FRX. Os resultados estão descritos na Tabela 1. As duas cinzas possuem altas proporções de SiO₂ e de Al₂O₃ para serem utilizadas como fonte de aluminossilicatos na produção de geopolímeros. As razões molares entre SiO₂/Al₂O₃ no lote cinza pesada analisado é de 4.09 e da cinza leve é 3.73. Segundo o pesquisador Davidovits (1985) razões molares de 3,3-4,5 entre SiO₂/Al₂O₃ são favoráveis para obter bons resultados com a síntese de materiais geopoliméricos, ou seja, as duas cinzas geradas da queima da queima do carvão mineral podem ser utilizadas como matéria-prima para produção de geopolímeros.

Tabela 1. Elementos em óxidos presentes nas cinzas leves e pesadas, obtidos pela técnica de FRX.

Elementos	*CP (%)	**CL (%)	Elementos	*CP (%)	**CL (%)
SiO ₂	57,3	58,67	Cr ₂ O ₃	<0,1	<0,1
Al ₂ O ₃	23,7	26,8	BaO	<0,1	<0,1
Fe ₂ O ₃	7,65	4,97	Co ₂ O ₃	<0,1	<0,1
K ₂ O	2,9	3,41	PbO	<0,1	<0,1
CaO	1,71	1,49	SrO	<0,1	<0,1
TiO ₂	1,2	1,28	ZnO	<0,1	<0,1
MgO	0,71	0,65	ZrO ₂ +HfO ₂	<0,1	<0,1
Na ₂ O	0,5	0,44	MnO	<0,05	<0,05
P ₂ O ₅	0,06	0,12	Perda fogo	3,6	1,54

(*CP-cinza pesada; **CL – cinza leve)

3.2 DIFRATOGRAMAS OBTIDOS A PARTIR DA TÉCNICA DE DRX

Através da Figura 1 referente às amostras de cinzas leves e pesadas e dos geopolímeros sintetizadas a partir das duas cinzas é possível observar as transformações estruturais que ocorrem após a ativação alcalina e cura das amostras.

A identificação dos picos foi realizada através do software *X'pert HighScore Plus*, de acordo com os códigos *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) padronizados. Conforme os códigos a parte cristalina presente nas duas cinzas são semelhantes e

compostas, principalmente, de quartzo, mulita, sillimatita, hematita, magnetita. Após a ativação foi identificado nas amostras geopoliméricas alguns picos identificados como silicato de sódio e alumínio (Tabela 2).

Figura 1. Difratogramas de DRX obtidos através da análise das cinzas leves e pesadas e dos geopolímeros sintetizados.

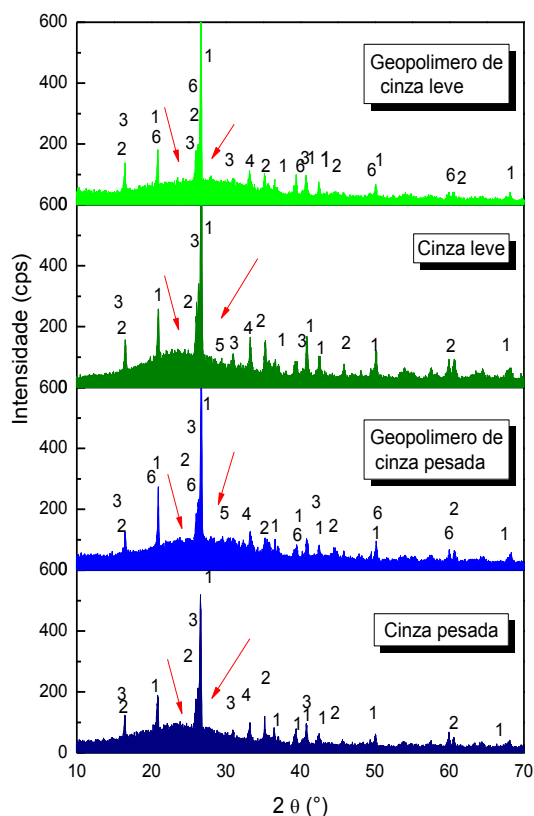


Tabela 2. Fases cristalinas identificadas nas cinzas leves e pesadas e nas amostras geopoliméricas.

Número	Mineral	Código ICSD	Fórmula química
1	Quartzo	01-086-1629	SiO ₂
2	Mulita	01-079-1455	Al ₄ Si _{1.41} O _{9.7}
3	Sillimatita	01-088-0890	Al ₂ SiO ₅
4	Hematita	01-086-1352	Fe ₂ O ₃
5	Magnetita	01-086-1352	Fe ₂ O ₃
6	Silicato de sódio e alumínio	01-076-1733	NaAlSiO ₄

Na região identificada pelas flechas (Figura 1), entre 2θ=20-35 ° é possível observar as mudanças

que ocorrem na estrutura dos materiais. Após a ativação ocorre um deslocamento do halo amorfo e dos picos cristalinos para regiões de 2θ maiores. Segundo alguns pesquisadores este processo ocorre devido a formação dos géis de aluminossilicatos de sódio (MENDONÇA, 2007).

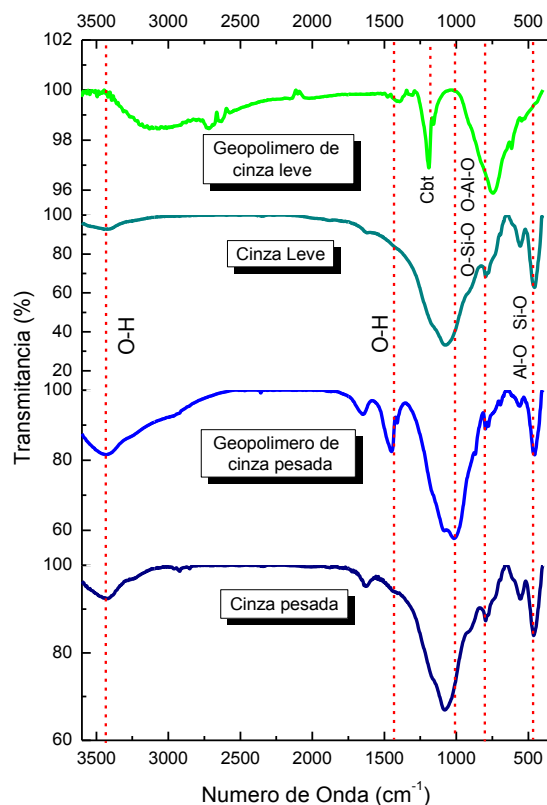
A análise de DRX nas amostras geopoliméricas auxilia também na definição do grau de reação que ocorre a partir dos materiais de origem e a formação de novos materiais. O nível de material amorfo também é avaliado através da técnica de DRX, tanto no material de origem como nos produtos finais (ZAHARAKI et al., 2009). No entanto, as informações são limitadas (KOMNITSAS et al., 2007). Conforme os difratogramas (Figura 1) as duas cinzas apresentaram resultados semelhantes antes e após a ativação, sendo, portanto, dois resíduos com potencial tecnológico favorável para a produção de cimentos geopoliméricos.

3.3 ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS A PARTIR DE AMOSTRAS DAS CINZAS E DOS GEOPOLÍMEROS

A técnica de FTIR permite a identificação dos grupos funcionais e as alterações que ocorrem a partir da formação geopolimérica. A Figura 3 apresenta os espectros obtidos a partir das amostras de cinzas leves e pesadas e dos geopolímeros, é importante salientar que as amostras geopoliméricas foram ativadas com as mesmas concentrações do ativador, ou seja, 10M de NaOH.

A ativação provoca um deslocamento no ângulo referente ao comprimento de onda na região próxima a 1000 cm⁻¹, estas mudanças podem ser observadas nos espectros da Figura 3. Na cinza leve e pesada o pico se encontrava próximo a 1090 cm⁻¹ e após a geopolimerização o pico da cinza pesada passou a 1000 cm⁻¹ e da cinza leve se deslocou para regiões de 600 cm⁻¹. Alterações tão significativas são pouco comuns. Porém, conforme citado por Palomo et al. (1999) a intensidade das bandas e o deslocamento para regiões mais baixas são dependentes das proporções da formação da fase gel. Na região citada ocorre a substituição do SiO₄⁴⁻ pelo AlO₄³⁻ resultando na formação de rede dos polímeros inorgânicos. Os íons da base utilizada (Na⁺) equilibram a carga do Al³⁺ (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999).

Figura 3. Espectros de FTIR das cinzas leves e pesadas e dos geopolímeros.



FTIR dos geopolímeros obtidos a partir da ativação das cinzas leves.

Através da técnica de FTIR foi possível observar que as duas cinzas possuem características muito semelhantes em conformidade com as análises de DRX. No entanto, cinzas leves ao serem ativadas sofreram maiores alterações.

Novos estudos devem ser realizados utilizando outras concentrações de ativadores e outras técnicas de análise para confirmar os resultados obtidos neste estudo. Principalmente, com a ativação de cinzas pesadas, pois estão disponíveis em grandes quantidades e seu uso tem sido limitado.

Estudos com a mistura entre as duas cinzas podem ser testados em trabalhos futuros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pelo espaço físico e pelo apoio à pesquisa. Ao Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos e a ENGIE pelo fornecimento das cinzas e pelo apoio ao projeto de pesquisa ancorado no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC).

4 CONCLUSÃO

As cinzas leves e pesadas foram avaliadas pela técnica de FRX resultados identificaram altas proporções de SiO_2 e de Al_2O_3 disponíveis para utilização na síntese de geopolímeros. A formação de um grande halo abaixo dos picos cristalinos, identificados nos difratogramas de DRX das cinzas leves e pesadas, é referente a parte amorfa presente nos materiais.

Após a ativação alcalina, com 10 M de NaOH na mistura composta com Na_2SiO_3 de 2:1 em volume, ocorreu a formação de uma nova estrutura. As alterações foram identificadas nos difratogramas obtidos pela técnica de DRX e nos espectros de FTIR. Comparando os resultados obtidos entre as duas cinzas leves e pesadas conclui-se que os dois subprodutos obtidos da queima do carvão mineral são potencialmente favoráveis para a formação de cimentos geopoliméricos. No entanto, observou-se alterações mais acentuadas através dos espectros de

5 REFERÊNCIAS

- ARIOZ, E.; ARIOS, O.; KOCKARA, O. M. Leaching of F-type Fly Ash Based Geopolymers. *Procedia Engineering*, v. 42, p. 1114 – 1120, 2012.
- CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali Activation of Fly Ashes. Part 1: Effect of Curing Conditions on the Carbonation of the Reaction Products. *Fuel*, v. 84, p. 2048–2054, 2005.
- DAVIDOVITS, J. **Early High Strength Mineral Polymer**, US Patent 45009985, 1985.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure Development of Alkali-Activated Fly Ash Cement: a Descriptive Model. *Cement And Concrete Research*, Madrid, n., p.1204-1209, 2004.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder: Effect of the Activator. *Cement And Concrete Research*, Madrid, n., p.1204-1209, 2005.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; LA TORRE, A. G.; PALOMO, A., G.; et al., Quantitative Determination of

Phases in the Alkaline Activation of Fly Ash. Part II: Degree of Reaction. *Fuel*, v. 85, p. 1960–1969, 2006.

HARDJITO, D.; STEENIE, E. W.; DODY, M. J. S.; et al. On the Development of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. *ACI Materials Journal Technical Paper*, 2004.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI D. Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry. *Minerals Engineering*, v. 20, p. 261–1277, 2007.

MENDONÇA, C. M. D. Ativação Alcalina de Resíduos Industriais. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 116p, 2007. Disponível em: <
<http://ria.ua.pt/bitstream/10773/2252/1/2008001186.pdf>>. Acesso em: 09 dez. 2016.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.w.; BLANCO, M.t. Alkali-Activated Fly Ashes a Cement for the Future. *Cement and Concrete*, Elsevier Science Ltd, p. 1323-1329, 1999.

RATTANASAK, U., CHINDAPRASIRT, P.T. Influence of NaOH Solution on the Synthesis of Fly Ash Geopolymer. *Minerals Engineering*, v. 22, No. 12, 2009.

REES, C.; LUKEY, G.C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The Role of Solid Silicates on the Formation of Geopolymers Derived From Coal Ash. *International Symposium of Research Students on Material Science and Engineering*, Chennai, India, p. 20-22, 2004.

SATHONSAOWAPHAK, A.; CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K. Workability and Strength of Lignite Bottom Ash Geopolymer Mortar. *Journal Of Hazardous Materials*, Thailand, n., p.44-50, 2009.

WORD COAL INSTITUTE. Disponível em: <
<https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

ZAHARAKI, D.; KOMNITSAS K. Role of Alkali Metals on the Synthesis of low Ca Ferronickel Slag-Based Inorganic Polymers. 3rd AMIREG International Conference: Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management, Athens, Greece, 2009.