



## **Materiais geopoliméricos sintetizados a partir de resíduos da indústria de papel e cinzas pesadas ativados com solução alcalina**

**Rozineide A. Antunes Boca Santa<sup>1a</sup>, Leticia Lais Coelho<sup>1b</sup>, Cíntia Soares<sup>1c</sup>, Nivaldo Cabral Kuhn<sup>1d</sup>, Humberto Gracher Riella<sup>1e</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Catarina (roosebs@yahoo.com.br<sup>1a</sup>), <sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Catarina (leticyalais.c@gmail.com<sup>1b</sup>), <sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Catarina (cintia.soares@ufsc.br<sup>1c</sup>), <sup>1</sup>Universidade federal de Santa Catarina (nivaldo@enq.ufsc.br<sup>1d</sup>), <sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Catarina (humberto.riella@ufsc.br<sup>1e</sup>)

### **Resumo**

Este estudo investigou as propriedades dos materiais geopoliméricos a partir de cinzas pesadas e caulim residuais provindos de indústrias do sul do Brasil. Geopolímeros são materiais que têm propriedades de ligantes, altamente resistentes e podem ser utilizados em várias aplicações, inclusive como substituto para o cimento comum. Estes materiais são sintetizados a partir de uma fonte de silicato de alumínio amorfo ativado com uma solução reagente fortemente alcalina. Para promover a reatividade do material de caulim foi tratado termicamente durante 2 horas a 800 °C para passar para metacaulim. Os principais reagentes utilizados são hidróxido de potássio e de sódio. No entanto, além da matéria-prima sólida utilizada, alguns autores mencionam diferenças que podem ser encontradas dependendo da escolha do reagente. Assim, para verificar as propriedades do material geopolimérico foi testada uma solução de hidróxido de sódio na concentração de 15 mol / L em uma mistura com silicato de sódio. Análise de fluorescência de raios-X (FRX) foram realizadas para verificar as porcentagens dos óxidos de silício e de alumínio presentes na cinza pesada e metacaulim para preparar a melhor formulação para contemplar a tecnologia de materiais geopoliméricos. A microestrutura do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Os resultados das análises foram promissores e as características do material sintetizado estão de acordo com estudos na literatura sobre os novos cimentos denominados geopolímeros.

Palavras-chave: Cinza Pesada. Solução alcalina. Materiais geopoliméricos.

Área Temática: Resíduos Sólidos.

## **Geopolymeric materials synthesized from waste paper industry and bottom ash activated by alkaline solution**

### **Abstract**

*This study investigates the properties of geopolymeric materials from residuals bottom ash and kaolin stemmed from industries in southern Brazil. Geopolymers are materials that have binding properties, highly resistant and can be used in various applications including as a substitute for ordinary cement. These materials are synthesized from a source of amorphous aluminosilicate activated with a strongly alkaline reagent. To promote the reactivity of kaolin,*



*it was thermally treated for 2 hours at 800 ° C to pass to metakaolin. The main bases used are sodium and potassium hydroxide. However, as the solid raw material used, some authors cite the differences that can be found depending of the choice of reagent . Thus, to verify the properties of the geopolymer material were tested sodium hydroxide solution at concentrations of 15 mol / L in a mixture with sodium silicate. Analysis of fluorescence X-ray (XRF) were performed to verify the percentages of silicon and aluminium oxides present in kaolin for preparing the best formulation to contemplate the technology of geopolymeric materials. The microstructure of the material was analyzed by Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction. The analysis results were promising and characteristics of the synthesized material are in agreement with studies in the literature regarding the new cements called by geopolymers.*

*Keywords: Bottom ash, alkaline solution, Geopolymeric materials.*

*Theme Are: Solid Waste*



## 1 Introdução

Nas últimas décadas com desenvolvimento acelerado, o consumo de bens naturais foi extremamente elevado em diversos países. Por isso, houve grande demanda por novos produtos, equipamentos, meios de transporte, materiais de construção, energia elétrica, entre outros. Proporcionalmente aos gastos com os bens de consumo também houve um acúmulo de resíduos gerados nos diversos processos de produção e pós uso.

As questões ambientais vêm sendo priorizadas em muitos setores devido às diferentes leis criadas em defesa da qualidade de vida dos habitantes. Muitos projetos de pesquisa têm sido elaborados para incentivar o aproveitamento de resíduos industriais. Atualmente muitos materiais que no passado eram tratados como resíduos estão sendo utilizados como subprodutos industriais. Porém, ainda há muita necessidade de se aumentar o interesse pelos problemas ambientais.

Portanto, um dos objetivos deste trabalho é a utilização de resíduos industriais para produção de cimentos inorgânicos, com ênfase na utilização de dois subprodutos: cinzas pesadas geradas com a queima do carvão mineral e metacaulim obtido após tratamento da lama provinda do polpamento na indústria de papel branco.

O carvão mineral está disponível em diversos países e tem sido amplamente utilizado para auxiliar na produção de energia elétrica e térmica. No entanto, após a queima um montante de resíduo é gerado carregado com a fumaça, o qual é denominado cinzas leves e outra parte que cai no fundo das fornalhas são denominadas cinzas pesadas. As cinzas leves já fazem parte de alguns processos industriais como, por exemplo, aditivos do cimento convencional. As cinzas pesadas, porém, ainda estão disponíveis em grandes proporções para utilização. Segundo Metha et al. (p.297, 1994) a cinza pesada faz parte do material fundido que é transportado para zonas de temperaturas mais baixas, onde solidifica aglomerados de partículas esféricas de vidro.

Sendo assim, estudou-se os mecanismos de reação para o desenvolvimento de materiais com propriedades de cimento, porém a partir de fontes inorgânicas. Pretendeu-se realizar uma mistura entre os dois resíduos cinza pesada e metacaulim para produção do ligante. O cimento objeto desse estudo em muitas pesquisas é chamado de geopolímero e é produzido a partir da ativação de aluminossilicatos amorfo com uma base fortemente alcalina.

As cinzas pesadas são fontes ricas de sílica e alumina, substratos essenciais para produção de materiais geopoliméricos. As cinzas pesadas se diferem das cinzas leves mesmo sendo geradas pela mesma fonte (queima do carvão mineral), pois em termos de características e propriedades elas possuem grandes fragmentos e poucas partículas finas e também menor fase vítrea (SATHONSAOWAPHAK et al., 2009).

O cientista Davidovits estudou as propriedades de alguns cimentos já existentes antes da descoberta do cimento Portland e observou o alto grau de resistência daqueles cimentos. Assim, na tentativa de obter materiais resistentes as agressões ambientais e, principalmente, a altas temperaturas, o mesmo elaborou uma formulação baseada nas reações de síntese de cimentos antigos e de alguns cimentos produzidos com reações entre hidróxido de sódio e fontes de aluminossilicatos (DAVIDOVITS, 2008).

Os materiais ativados alcalinamente se diferem das zeólitas pela rápida formação, pois em curto espaço de tempo ocorre a dissolução da fase amorfa e a reorganização em nova estrutura antes da formação cristalina (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2005).

Desde então muitos estudos têm sido elaborados para entender os mecanismos que envolvem as reações de geopolimerização e as variáveis que podem alterar o produto final. O



assunto está sendo cada vez mais fundamentado e a diversidade de materiais que podem ser utilizados favorece a possibilidade de produção.

## 2 Materiais e Métodos

As cinzas pesadas foram adquiridas de uma termoelétrica da região sul de Santa Catarina e para sua preparação foi necessário a secagem para retirada do excesso de umidade seguido de moagem para ajuste das partículas.

No resíduo de papel foi necessário avaliar as proporções de cada material se encontrava inserido na polpa. Por isso, o resíduo foi seco e calcinado para queimar a celulose e em seguida foi caracterizado para verificação dos elementos presentes pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX) em Espectrofotômetro de Infravermelho, da marca Shimadzu – modelo: IR Prestige 21, do laboratório de caracterização da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) – Criciúma, SC.

O resíduo de papel tem em sua composição, além da celulose, porcentagens altas de caulim e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). São dois materiais diferentes que podem ser recuperados para reutilização sem necessidade de separação dependendo do que se pretende produzir a partir dos dois componentes. No entanto, para produção de geopolímeros o cálcio em grandes proporções pode enfraquecer a estrutura. Pois, um dos fatores que levam a perda de massa dos cimentos convencionais em soluções ácidas é o fato de utilizarem cal (DAVIDOVITS, 2002). Sendo assim, o resíduo provindo do polpamento de papel foi submetido a lavagem em ácido clorídrico (HCl) para através de reação química transformar o carbonato de cálcio em cloreto de cálcio e água.

As proporções de HCl utilizadas vai depender de quanto se pretende eliminar de  $\text{CaCO}_3$ . Para esse estudo optou-se por testar proporções de 1 mol/L de HCl. Após a reação de decarbonatação o caulim resultante foi calcinado para retirada da água das moléculas e passar a metacaulim.

Para formação das amostras geopoliméricas foram testadas proporções de 2:1, entre a cinza e metacaulim. As bases mais utilizadas para ativação alcalina são hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) em mistura simples ou composta com silicato de sódio ou de potássio. Para essa pesquisa o ativador utilizado foi uma mistura de silicato de sódio e uma solução de hidróxido de sódio a 15M nas proporções de 4,9:1, em massa.

A ativação consiste na mistura do sólido com a base alcalina durante alguns minutos. O processo de dissolução seguido de geopolimerização é quase instantâneo (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2004). Em seguida a amostra do cimento foi curada a 25°C por sete dias.

A caracterização das amostras foi realizada pela técnica de difração de raio-X em um difratômetro Philips, modelo X'pert, com radiação cobre  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), potência de 40 kV e 30 mA, do Laboratório de Microscopia Eletrônica, do departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, localizado em Florianópolis – SC e pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em aparelho da marca Phillips XL30 – UFSC/LCM e da marca JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) –UFSC.

## 3 Resultados e Discussões

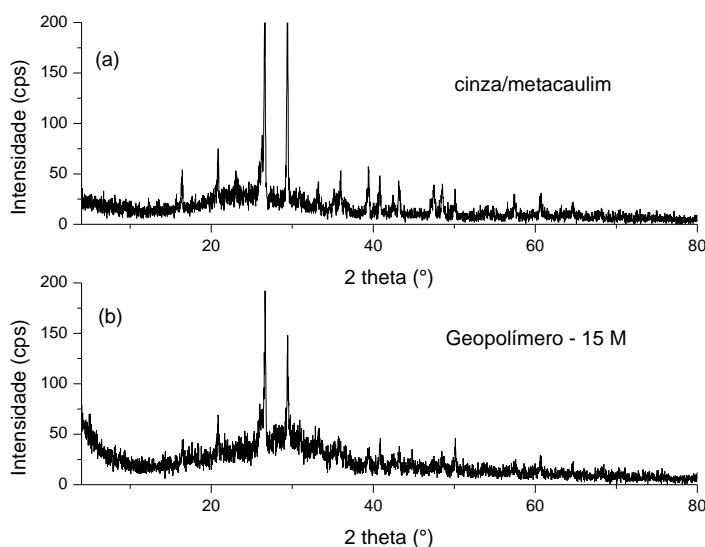
A análise de FRX foi realizada para avaliar as proporções de aluminossilicatos na microestrutura dos sólidos utilizados. Os resultados foram satisfatórios, a cinza pesada utilizada possui 59,8% de silício e 22,6% de alumínio. O metacaulim, processado a partir dos resíduos do polpamento de papel, depois da lavagem ácida apresentou 38,69% de silício e 30,25% de alumínio. As porções de cálcio, provindas do carbonato de cálcio, passaram de



32,35% no resíduo in natura para 13, 92%, para melhorar os resultados na eliminação do carbonato de cálcio deve-se ajustar a molaridade da solução de HCl.

O resultado da análise de DRX apresentada na Figura 1, demonstra as diferenças estruturais antes e após a ativação alcalina. A Figura 1a é referente ao difratograma da mistura entre cinza pesada e o metacaulim e a Figura 1b apresenta o difratograma do geopolímero sintetizado com 15 mols/L de NaOH, onde é possível observar deslocamento do halo e uma saliência maior em relação ao material de origem.

**FIGURA 1.** a) Cinzas pesadas e metacaulim antes da ativação; b) geopolímero sintetizado com 15 M de NaOH.



PANIAS et al. (2006) e FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. (2005) relatam que a principal característica identificada nos difratogramas de materiais geopoliméricos é a alteração no halo amorfo que aparece ligeiramente deslocado a valores mais altos nos ângulos de  $2\theta = 25^\circ$  e  $2\theta = 35^\circ$ . Os materiais cristalinos presentes nos resíduos sólidos utilizados não participam da reação de geopolimerização, porém é possível observar uma diminuição na altura dos picos que pode ser indicativo de parcial dissolução do material cristalino. Porém, a técnica de DRX não fornece informações referentes as matérias-primas cristalinas que não reagiram (VAN JAARVELD, 2000 apud KOMNITSAS *et al.*, 2007).

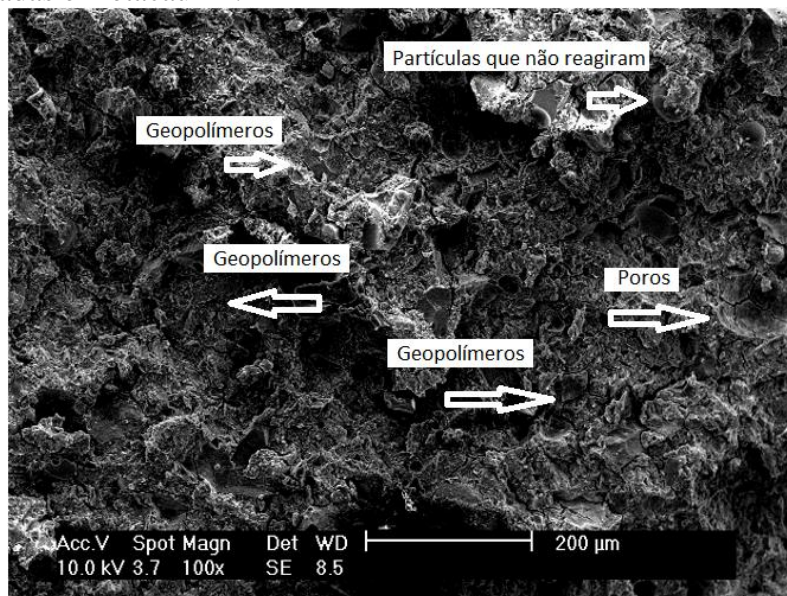
Segundo Mendonça et al. (2007), a mudança estrutural é promovida pelos cátions alcalinos que ao dissolverem a matéria-prima permitem a formação de géis de aluminossilicatos.

A Figura 2 apresenta a micrografia obtida em MEV da amostra de geopolímero sintetizada com a solução de 15 M de NaOH composta com silicato de sódio. Através da imagem é possível observar pontos de geopolimerização nas regiões identificadas por flecha. A matéria-prima que não reagiu pode ser provinda de materiais cristalinos que participam da reação, porém são agregadas nas estruturas como material de enchimento. Outro aspecto observado é a presença de poros que são definidos como característicos de geopolímeros sintetizados com cinzas. Segundo Chindaprasirt *et al.* (2009), a cinza pesada é mais porosa e suas partículas não são heterogêneas. Para Duxson et al. (2006) geopolímeros produzidos a partir de cinzas pesadas apresentam características estruturais diferentes em termos de



resistência. No entanto, nos dois materiais é possível identificar as mudanças que ocorrem nos após a formação da fase gel. As estruturas geopoliméricas desenvolvem-se em torno das partículas do sólido (ZHANG, et al., 2008).

**FIGURA 2.** Micrografia obtida por MEV da amostra geopolimérica sintetizada a partir de cinzas pesadas e metacaulim.



#### 4 Conclusão

Os resíduos utilizados para produção dos cimentos geopoliméricos apresentaram bom desempenho de acordo com os resultados das amostras. A mudança estrutural apresentada no difratograma de DRX foi efetivamente significativa. É importante frisar que os materiais geopoliméricos somente são elaborados e reagem em materiais amorfos, portanto as mudanças que podem ser observadas são apresentadas em regiões onde o material não se encontra em fase cristalina.

Através da micrografia obtida em MEV foi possível observar que haviam muitas partículas que não reagiram. Essas partículas podem ser provindas da cinza pesada ou da falta de material amorfo para reagir.

No tratamento do resíduo do polpamento de papel aumentar a concentração de HCl pode favorecer a eliminação do carbonato resultante que pode trazer malefícios para a estrutura do material produzido.

Geopolímeros são materiais citados na literatura como promissores na indústria do cimento, no entanto muitos estudos ainda devem ser elaborados para definir as melhores proporções mássicas nas formulações e elucidar os mecanismos da reação durante a fase de ativação e formação da estrutura geopolimérica.

#### Agradecimentos

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



## 5 Referências Bibliográficas

CHINDAPRASIRT P., CHAI J., RATTANASAK U., **Comparative Study on the Characteristics of Fly Ash and Bottom ash Geopolymers**. Minerals Engineering, ELSEVIER, Vol. 29, 2009.

DAVIDOVITS, J.. **Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications**. Geopolymer Conference, 2002.

DAVIDOVITS, J.. **Geopolymer Chemistry e Application**. Institute Geopolymere, 2 edição, Cap. 1, Pag. 9, 2008.

DUXSON, P. et al. **Geopolymer Technology: the Current State of the Art**. ADVANCES IN GEOPOLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY, Springer Science+Business, 2006.

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, 30 ago. 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, 29 maio 2005.

KOMMITSAS K., ZAHARAKI D., **Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry**. Minerals Engineering, 20 (2007) 1261–1277. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089268750700204X>>. Acesso em: 10 nov. 2009.

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

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: 01 de dezembro de 2015.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P.. **Development of Inorganic Polymeric Materials Based on Fired Coal Fly Ash**. Acta Metallurgica Slovaca, 12 (321 - 327), 2006

SATHONSAOWAPHAK, A.; CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K.. **Workability and Strength of Lignite Bottom Ash Geopolymer Mortar**. Journal Of Hazardous Materials, Thailand, n. , p.44-50, 07 fev. 2009.

ZHANG, j.; PROVIS, J.L.; FENG, D.; VAN DEVENTER, J. S.J.. Geopolymers for immobilization of Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup>. Journal of Hazardous Materials 157 (2008) 587–598.