

GEOPOLÍMEROS OBTIDOS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL

V. Conte, E. S. Bissari, E. Uggioni, A. M. Bernardin
Grupo de Materiais Cerâmicos e Vítreos, Universidade do Extremo Sul
Catarinense/UNESC, Av. Universitária 1105, 88.806-000, Criciúma, SC
amb@unesc.net

RESUMO

Geopolímeros são aluminossilicatos tridimensionais formados rapidamente à baixa temperatura por aluminossilicatos de ocorrência natural com estrutura similar à das zeólitas. Cinzas pesadas (Tractebel Energia) foram utilizadas em oito formulações com três fatores (hidróxido, concentração e temperatura) em dois níveis segundo um planejamento fatorial completo. As cinzas foram secas, moídas e o hidróxido foi adicionado segundo o tipo e concentração. Os geopolímeros foram vertidos em moldes cilíndricos, curados (14 dias) e submetidos a teste de compressão. As cinzas de termoeletricas pertencem ao sistema Si-Al e por isso podem facilmente formar geopolímeros. Os ensaios de compressão mostraram que é possível obter amostras com resistência superior aos cimentos Portland convencionais. Como resultado, a temperatura e a molaridade são os principais fatores que afetam a resistência à compressão do geopolímero obtido.

Palavras-chave: Resíduos. Geopolimerização. Cinzas. Reciclagem.

INTRODUÇÃO

Similarmente ao processo geológico de transformação de algumas rochas vulcânicas em zeólitas que ocorre a baixas pressões e temperaturas durante a formação de rochas sedimentares, a geopolimerização pode ser modelada e conduzida em sistemas cimentícios⁽¹⁻⁵⁾. A síntese direta de aluminossilicatos alcalinos na composição de fase de tais sistemas cimentícios pode assegurar excelente durabilidade de rochas artificiais formadas lado a lado com novas propriedades, pois as estruturas e propriedades das zeólitas variam muito. Estes sistemas cimentícios de aluminossilicatos alcalinos foram denominados primeiramente de “solossilicatos”. Em 1972 Davidovits denominou “geopolímeros” os aluminossilicatos tridimensionais formados rapidamente à baixa temperatura por aluminossilicatos de ocorrência natural⁽⁶⁻⁸⁾.

Atualmente a abundância de nomes que descrevem estes materiais, incluindo cerâmicos ligados por álcalis, hidrocerâmicos e cimentos ativados por álcalis, cria muita confusão: entretanto, em todos os casos a ativação por álcalis é essencialmente necessária^(9,10). Provavelmente, um termo mais apropriado e amplo que descreve os materiais produzidos seria “polímeros inorgânicos”. A rede sialato (sílico-oxo-aluminato) consiste de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 unidos alternativamente pelo compartilhamento dos átomos de oxigênio. Íons positivos como Na^+ , K^+ e Ca^{2+} devem estar presentes nos espaços da rede para equilibrar a carga negativa do Al^{3+} . Poli(sialatos) são polímeros em cadeia ou anel com Si^{4+} e Al^{3+} em coordenação tetraédrica com o oxigênio e sua fórmula empírica é $\text{M}_n(-\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, onde z é 1, 2 ou 3, M é um cátion monovalente como K^+ ou Na^+ e n é o grau de policondensação. Os polissialatos podem ser de três tipos: poli(sialatos), poli(sialato-siloxo) e poli(sialato-dissiloxo). Assim, a complexa estrutura do geopolímero consiste de redes em cadeias, folhas e tridimensionais formadas por vários tipos de unidades Q de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 conectados⁽¹¹⁻¹⁴⁾.

Os geopolímeros são de produção barata e podem ser obtidos quando materiais de ocorrência natural são misturados com NaOH e água⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. A geopolimerização é análoga à síntese de zeólitas, pois a química envolvida é similar, embora os produtos resultantes sejam diferentes em composição e estrutura. Os produtos geopoliméricos não apresentam composição estequiométrica e compreendem misturas de uma estrutura amorfa a semicristalina com partículas cristalinas de Al-Si⁽¹⁸⁾. São necessárias três fontes para a síntese de geopolímeros: as matérias-primas, uma carga inerte e o licor geopolimérico. As matérias-primas podem ser minerais naturais (aluminossilicatos) ou resíduos industriais como cinzas leves, escórias e resíduos de vidros. A carga inerte, principalmente caulinita e metacaulinita, é usada para fornecer íons Al^{3+} ⁽¹⁹⁾. O licor geopolimérico é uma solução de hidróxido alcalino necessária para a dissolução das matérias-primas enquanto a solução de silicato de sódio (ou potássio) age como um ligante, ativador alcalino e dispersante ou plastificante⁽²⁰⁻²¹⁾.

Durante a geopolimerização, uma vez que o pó de aluminossilicato é misturado com a solução alcalina, forma-se uma pasta que rapidamente transforma-se em um geopolímero duro. Deste modo não há tempo suficiente ou espaço para que o gel ou pasta cresçam em uma estrutura bem cristalizada; esta é a diferença fundamental entre as zeólitas e os geopolímeros. Após um curto período de cura e

endurecimento são formados geopolímeros com uma estrutura policristalina muito compacta e que exibem melhores propriedades mecânicas que as zeólitas, que têm menor densidade e exibem uma estrutura cristalina em forma de gaiola⁽²²⁻²³⁾. O processo de geopolimerização envolve etapas de lixiviação, difusão, condensação e endurecimento, enquanto a síntese de zeólitas é relacionada à pré-nucleação, nucleação e crescimento cristalino. Além disso, normalmente os geopolímeros curam em temperaturas inferiores às necessárias para a fabricação de zeólitas. Os fatores que afetam a síntese de zeólitas incluem temperatura, pH e cátions, e acredita-se que estes três fatores também afetam a geopolimerização.

Entre as várias patentes existentes está o desenvolvimento de um polímero mineral aluminossilicato que é formado em temperaturas próximas a 120°C como uma solução sólida, um método para obtenção de um ligante geopolimérico e a produção de aluminossilicato geopolimérico totalmente hidratado. Uma nova teoria para a estrutura dos materiais geopoliméricos baseada na compreensão da química das zeólitas está em desenvolvimento na Universidade de Melbourne. É postulado que a fase ligante geopolimérica consiste de um aglomerado de nanocristalitos zeolíticos unidos por um gel aluminossilicato. Este conceito é plausível dos pontos de vista químico, termodinâmico e mecanicista, e permite a interpretação de várias características dos dados experimentais existentes que até o momento resistiram a uma análise mais abrangente⁽²⁴⁻²⁵⁾.

Embora os geopolímeros tenham sido usados em uma série de aplicações seu uso mais amplo é restrito devido à falta de compreensão científica detalhada e de estudos de durabilidade a longo termo. A atual falta de comercialização e aplicação da tecnologia dos geopolímeros parcialmente deve-se à confusão e incongruência da concepção de sua natureza química. A variação das propriedades mecânicas e térmicas é também uma fonte de preocupação em relação à maturidade comercial e industrial dos materiais geopoliméricos. Variações experimentais podem ser induzidas por uma inadequada preparação das amostras ou por uma pobre quantificação dos parâmetros do sistema⁽²⁶⁻²⁷⁾.

A principal barreira que a geopolimerização deve superar para tornar-se aceitável pela indústria está principalmente relacionada com a posição entrincheirada dos órgãos reguladores. Outra questão a ser considerada é que a indústria é muito conservadora na adoção de novas tecnologias e produtos que

substituam os existentes. Para superar estas barreiras são necessários esforços contínuos e mais intensivos por parte da comunidade científica⁽²⁸⁾.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi o de reaproveitar as cinzas pesadas resultantes da queima de carvão mineral na região sul do Estado de Santa Catarina para o desenvolvimento de geopolímeros pela rota de síntese alcalina.

MATERIAIS E MÉTODOS:

Cinzas de carvão mineral obtidas da empresa Tractebel Energia foram utilizadas como fonte de aluminossilicatos. A partir de um lote padrão as cinzas foram secas e moídas em moinho de bolas de laboratório (jarro e elementos moedores de alta alumina) durante 12h. A cinza moída foi caracterizada por fluorescência de raios X (FRX) para determinação de sua composição química e por difração a laser para determinação da distribuição de tamanho de partículas (DTP) após moagem.

Para a síntese alcalina foram utilizados NaOH e KOH de grau analítico, além de silicato de sódio (razão molar 3:1 entre $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$). Segundo a literatura⁽²⁰⁻²⁵⁾ as estequiometrias mais adequadas para geopolimerização seriam: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,0\sim4,5$; $\text{M}_x\text{O}/\text{SiO}_2=0,2\sim0,5$; e $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_x\text{O}=10\sim25$. Desta forma, foi utilizada apenas cinza, com adição de NaOH e KOH e silicato de sódio para a geopolimerização, com variação de temperatura entre 50°C e 80°C na síntese.

A partir da análise química da cinza foram preparadas soluções com as seguintes estequiometrias: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=2,5$, $\text{Na}:\text{Al}=0,85$, $\text{K}:\text{Al}=0,85$ e $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2=2,0$ ⁽²⁴⁻²⁵⁾. A síntese dos geopolímeros foi feita pela mistura da cinza com solução alcalina de NaOH e KOH 10 M e 20 M, usando-se silicato de sódio a 1%, e misturando-se o gel por 5 min em um misturador mecânico. Após a mistura o gel foi vertido em formas cilíndricas ($\varphi=40$ mm, $h=40$ mm) e curado em estufa entre 50°C e 80°C durante 24 h.

Finalmente, os corpos de prova obtidos foram submetidos a ensaios de compressão (máquina universal de ensaios, 10 mm/min, média de 3 CP's) após cura por 14 dias. Para análise das variáveis de síntese foi utilizado um projeto fatorial 2^k , Tabela 1. Os níveis adotados foram o tipo de base (NaOH ou KOH), o percentual de base na síntese (10% e 20%), e a temperatura de síntese (50°C e 80°C), sendo também utilizada a temperatura ambiente para comparação.

Tabela 1. Planejamento fatorial 2^k para a síntese dos geopolímeros

Ensaio	Base (tipo)	Base (%)	Temp. (°C)	$\sigma_{comp.}$ (MPa)
1	NaOH	10	50	6,7
2	KOH	10	50	8,0
3	NaOH	20	50	2,9
4	KOH	20	50	4,9
5	NaOH	10	80	3,7
6	KOH	10	80	2,3
7	NaOH	20	80	2,6
8	KOH	20	80	2,1

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise química das cinzas (Tabela 2) de carvão mineral mostra que estas são compostas majoritariamente por sílica e alumina, além de pequena quantidade de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, tendo como principal contaminação os óxidos de ferro e titânio. A perda ao fogo da cinza mostra que a combustão não foi completa. Como a razão estequiométrica entre sílica e alumina é próxima à indicada na literatura ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,5$) a cinza foi utilizada como única fonte de aluminossilicato.

Tabela 2. Análise química das cinzas de carvão mineral

Óxido	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2	MgO	Na_2O	PF
(%massa)	57,9	22,8	4,1	2,1	1,4	1,1	0,4	0,3	9,6

Após moagem a cinza apresenta-se bem fina, Figura 1, adequada para a síntese de geopolímero, com diâmetro médio de 7,6 μm , e $D_{50}=3,7 \mu\text{m}$, e $D_{90}=21 \mu\text{m}$.

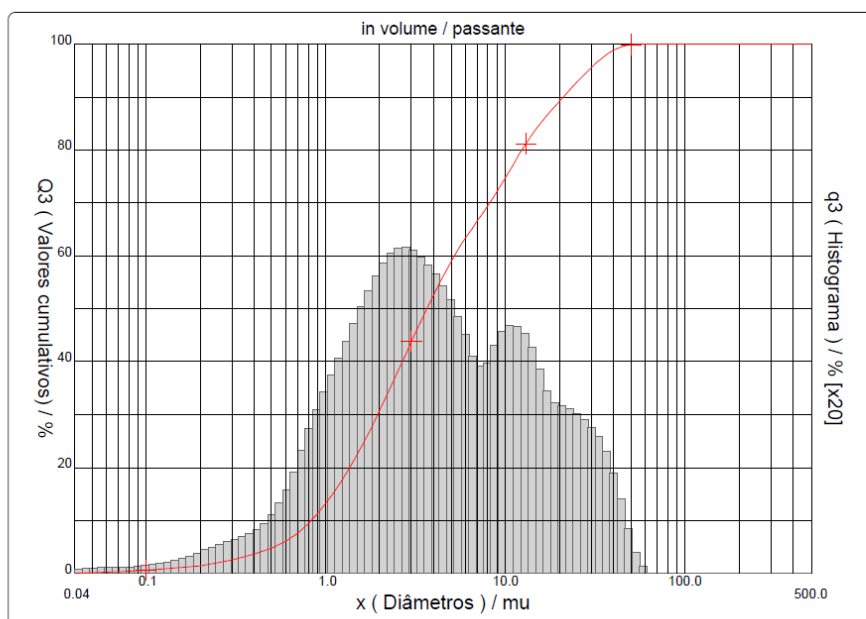


Figura 1. Distribuição de tamanho de partículas da cinza

Pela análise dos resultados para a resistência à compressão das amostras em função do tipo de base, teor de base e temperatura de síntese, Tabela 1, a análise de variância do sistema (Tabela 3) mostra que os fatores mais importantes para a resistência à compressão são primeiramente a temperatura e em seguida o percentual de hidróxido utilizado, com grande confiabilidade para ambos os resultados ($\alpha=0,01$ e $0,02$, respectivamente, significando uma confiabilidade de 99% e 98%). O tipo de base utilizado teve baixa significância.

Tabela 3. Análise de variância para a resistência à compressão

Fator	SQ	gL	MQ	F	p
Base (tipo)	0,245	1	0,245	49	0,090
Base (%)	8,405	1	8,405	1681	0,016
Temp. (°C)	17,405	1	17,405	3481	0,011
Tipo×%	0,320	1	0,320	64	0,079
Tipo×°C	3,380	1	3,380	676	0,024
%×°C	3,920	1	3,920	784	0,023
Erro	0,005	1	0,005		
Total	33,680	7			

Onde: SQ=soma quadrática; gL=grau de liberdade; MQ=média quadrática; F=teste de Fischer; p=confiabilidade

A análise da curva de contorno para a interação entre o tipo de base e a temperatura de síntese, Figura 2, mostra o forte efeito da temperatura, pois os maiores valores de resistência à compressão são obtidos para os menores valores de temperatura, e para o uso de KOH como base na síntese.

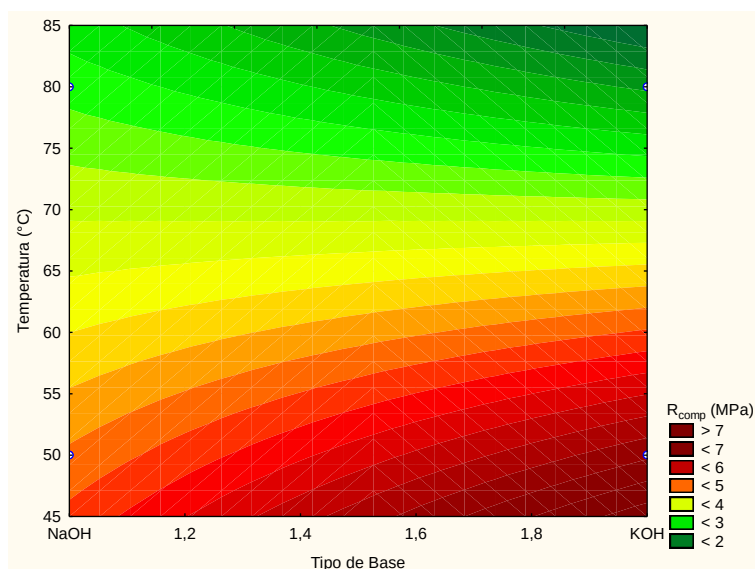


Figura 2. Curva de nível para a interação entre o tipo de base e a temperatura

Quando analisada a interação entre o percentual de hidróxido e a temperatura, Figura 3, novamente percebe-se que os maiores valores para a resistência mecânica à compressão das amostras ocorrem para a combinação entre a menor temperatura de síntese e o menor teor de hidróxido.

A análise dos resultados mostra que o tipo de base utilizada, KOH ou NaOH, não interfere na resistência à compressão. Apesar da literatura⁽²⁰⁻²⁵⁾ indicar temperaturas da ordem de 120°C para a síntese dos geopolímeros, os resultados obtidos neste estudo mostram exatamente o oposto: quanto maior a temperatura de síntese (80°C), menor a resistência à compressão dos sistemas obtidos. Outro resultado importante foi quanto ao teor da solução alcalina utilizada: quanto maior a molaridade utilizada, menor a resistência obtida. Estes efeitos estão diretamente relacionados com a formação da estrutura geopolimérica nas amostras, pois a síntese alcalina age no sentido de unir os tetraedros de sílica e alumina através de íons dissolvidos no gel geopolimérico, neste caso Na^+ e K^+ .

Outra possibilidade da menor necessidade da solução alcalina seria a própria constituição química das cinzas utilizadas, que contêm pequena quantidade de Na_2O e K_2O em sua composição.

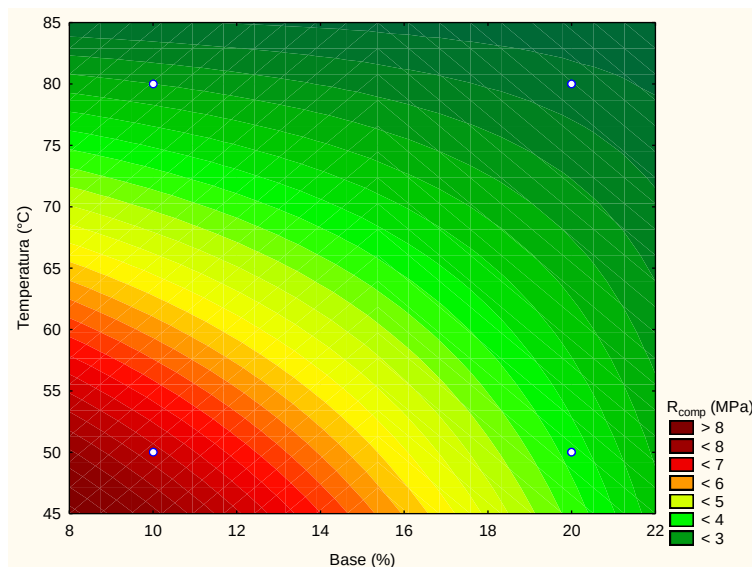


Figura 3. Curva de nível para a interação entre o percentual de base e a temperatura

CONCLUSÃO

É possível obter geopolímeros a partir de cinzas pesadas da queima de carvão mineral. O único tratamento necessário no resíduo é a diminuição do tamanho das partículas. A partir dos resultados obtidos foi possível perceber que o tipo de solução alcalina não altera a resistência à compressão do sistema; porém, tanto a molaridade da solução mas principalmente a temperatura de síntese alteram fortemente esta propriedade.

Os resultados de resistência à compressão obtidos são superiores aos das natas de argamassa feitas com cimento Portland tipo II, que apresentam resistência à compressão próximos a 2 MPa sem a adição de agregados. Análise microestrutural (FTIR e MEV) está sendo realizada nas amostras para verificar o efeito das condições de síntese na estrutura dos geopolímeros. Também está sendo realizada síntese em temperatura ambiente em função dos resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

1. CIOFFI, R., MAFFUCCI, L., SANTORO, L. Optimization of geopolymers synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue. ***Resources Conservation and Recycling*** 40 (1), 27–38, 2003.
2. COMRIE, D.C., PATERSON, J.H., RITCEY, D.J. Geopolymer Technologies in Toxic Waste Management. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), ***Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88***, vol. 1. Compiègne, France, 1–3 June, pp. 107–123, 1988.
3. DAVIDOVITS, J. Soft Mineralurgy and Geopolymers. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), ***Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88***, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 19–23, 1988a.
4. DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and properties. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), ***Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88***, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 25–48, 1988b.
5. DAVIDOVITS, J. Geopolymers of the First Generation: SILIFACE Process. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), ***Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88***, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 49–67, 1988c.
6. BANKOWSKI, P., ZOU, L., HODGES, R., SINGH, P.S., TRIGG, M. Brown coal fly ash stabilisation by inorganic polymers. In: Lukey, G.C. (Ed.), ***Proceedings of International Conference Geopolymers***, Melbourne, Australia, 28–29 October 2002 (in CD-ROM) , 2002.
7. DAVIDOVITS, J. Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposals. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), ***Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88***, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 125–134, 1988d.
8. DAVIDOVITS, J. Geopolymeric reactions in archaeological cements and in modern blended cements. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), ***Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88***, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 93–106, 1988e.
9. ASTUTININGSIH, S., LIU, Y. Geopolymerisation of Australian slag with effective dissolution by the alkali. In: Davidovits, J. (Ed.), ***Proceedings of the World Congress Geopolymer***, Saint Quentin, France, 28 June–1 July, pp. 69–73, 2005.

10. BAKHAREV, T. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. **Cement and Concrete Research** 35, 1224–1232, 2005.
11. BARBOSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D. Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers. **Materials Letters** 57, 1477–1482, 2003a.
12. BARBOSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. **Materials Research Bulletin** 38 (2), 319–331, 2003b.
13. BARBOSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D., THAUMATURGO, C. Synthesis and characterization of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica. In: Davidovits, J., Davidovits, R., James, C. (Eds.), **Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99**, Saint Quentin, France, June 30–July 2, pp. 65–78, 1999.
14. BARBOSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D., THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Material** 2 (4), 309–317, 2000.
15. BUCHWALD, A. What are geopolymers? Current state of research and technology, the opportunities they offer, and their significance for the precast industry. **Betonwerk und Fertigteil-Technik/Concrete Precasting Plant and Technology** 72 (7), 42–49, 2006.
16. BUCHWALD, A., DOMBROWSKI, K., WEIL, M. The influence of calcium content on the performance of geopolymeric binder especially the resistance against acids, In: Davidovits, J. (Ed.), **Proceedings of the World Congress Geopolymer**, Saint Quentin, France, 28 June–1 July, pp. 35–39, 2005.
17. BUCHWALD, A., HILBIG, H., KAPS, CH. Alkali-activated metakaolinslag blends—performance and structure in dependence of their composition. **Journal of Materials Science** 42, 3024–3032, 2007.
18. DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and sustainable development. The Poly(sialate) terminology : a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. In: Davidovits, J. (Ed.), **Proceedings of the World Congress Geopolymer**, Saint Quentin, France, 28 June–1 July, pp. 9–15, 2005.

19. AMBROISE, J., MAXIMILIEN, S., PEAR, J. Properties of metakaolin blended cements. ***Advanced Cement Based Materials*** 1, 161–168, 1994.
20. DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. ***Journal of Thermal Analysis*** 37, 1633–1656, 1991.
21. DAVIDOVITS, J. Geopolymeric reactions in the economic future of cements and concretes: world-wide mitigation of carbon dioxide emission. In: Davidovits, J., Davidovits, R., James, C. (Eds.), ***Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99***, Saint Quentin, France, June 30–July 2, pp. 111–121, 1999.
22. DAVIDOVITS, J. Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process. ***US Patent*** 4,472,199, 1984.
23. DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. ***Journal of Materials Education*** 16, 91–139, 1994a.
24. DAVIDOVITS, J. Method for obtaining a geopolymeric binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials. ***US Patent*** 5,349,118, 1994b.
25. DAVIDOVITS, J. Process for obtaining a geopolymeric aluminosilicate and products thus obtained. ***US Patent*** 5,342,595, 1994c.
26. DAVIDOVITS, J., COMRIE, D.C., PATERSON, J.H., RITCEY, D.J. Geopolymeric concretes for environmental protection. ***Concrete International*** 12 (7), 30–39, 1990.
27. DAVIDOVITS, J., BUZZI, L., ROCHER, P., GIMENO, D., MARINI, C., TOCCO, S. Geopolymeric cement based on low cost geologic materials. Results from the european research project geocistem. In: Davidovits, J., Davidovits, R., James, C. (Eds.), ***Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99***, Saint Quentin, France, June 30–July 2, pp. 83–96, 1999.
28. De SILVA, P., SAGOE-CRENSHAW, K., SIRIVIVATNANON, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 . ***Cement and Concrete Research*** 37 (4), 512–518, 2007.

GEPOLYMER OBTAINED FROM COAL ASH

ABSTRACT

Geopolymers are tridimensional aluminosilicates that can be rapidly formed at low temperature from naturally occurring aluminosilicates with a structure similar to zeolites. In this work coal ash (Tractebel Energy) was used as source of aluminosilicate according a full factorial design in eight formulations with three factors (hydroxide type and concentration and temperature) and two-levels. The ash was dried and hydroxide was added according type and concentration. The geopolymer was poured into cylindrical molds, cured (14 days) and subjected to compression test. The coal ash from power plants belongs to the Si-Al system and thus can easily form geopolymers. The compression tests showed that it is possible to obtain samples with strength comparable to conventional Portland cement. As a result, temperature and molarity are the main factors affecting the compressive strength of the obtained geopolymer.

Keywords: Waste. Geopolimerization. Ash. Recycling.