AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE CINZAS VOLANTES COMO PRECURSOR RICO EM ALUMINOSSILICATOS*

Ana Laura Lopes de Matos Riscado[1]
Markssuel Teixeira Marvila[2]
Carlos Maurício Fontes Vieira[3]
José Alexandre Tostes Linhares Júnior[4]
Afonso Rangel Garcez de Azevedo[5]

Resumo

Nos últimos anos pesquisas têm sido geradas em volta do desenvolvimento de geopolímeros na substituição do cimento Portland na indústria da construção civil, principalmente pelas suas propriedades cimentícias, o que seria uma solução muito promissora para o mercado de edificações. Pelos estudos e artigos publicados é possível observar as vantagens ambientais e energéticas que os mesmos proporcionam, se comparados aos cimentícios utilizados atualmente. A ativação alcalina se dará com materiais ricos em aluminossilicatos, sendo possível observar a oportunidade de o uso de materiais descartados nos processos de fabricação de outras empresas ganharem um novo uso, o que gera um enorme ganho ambiental e econômico. A cinza volante é um rejeito da indústria que ainda é subaproveitado, com descartes irregulares que prejudicam o meio ambiente. De acordo com sua composição química e estudos publicados, existe a possibilidade de sua utilização como precursor em materiais álcali-ativados. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a possibilidade do uso de cinzas volantes como precursor em geopolímeros, variando as composições utilizadas para a formulação das argamassas e a temperatura de cura. Os resultados indicam a viabilidade de realizar a produção de geopolímeros com cinza volante.

Palavras-chave: Cinza volante; Geopolímero; Resíduos industriais.

EVALUATION OF THE USE OF FLY ASH AS PRECURSOR RICH IN ALUMINOSILICATES

Abstract

In recent years, research has been generated around the development of geopolymers to replace Portland cement in the construction industry, mainly due to its cementitious properties, which would be a very promising solution for the building market. From the studies and articles published, it is possible to observe the environmental and energy advantages that they provide, compared to the cements currently used. Alkaline activation will occur with materials rich in aluminosilicates, making it possible to observe the opportunity for the use of materials discarded in the manufacturing processes of other companies to gain a new use, which generates enormous environmental and economic gains. Fly ash is an industry waste that is still underutilized, with irregular discards that harm the environment. According to its chemical composition and published studies, there is the possibility of its use as a precursor in alkali-activated materials. Therefore, the objective of this work was to evaluate the possibility of using fly ash as a precursor in geopolymers, varying the compositions used for the formulation of mortars and the curing temperature.

Keywords: Fly ash; Geopolymer; Industrial waste.

[1] *Graduada em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Mestranda em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.*

[2] *Graduado em Engenharia Civil, Mestre em Engenharia Civil, Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Viçosa, Rio Paranaíba, MG, Brasil.*
[3] *Graduado em Engenharia Mecânica, Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.*
[4] *Graduado em Engenharia Mecânica, Mestrando em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.*
[5] *Graduado em Engenharia Civil, Mestre em Engenharia Civil, Doutor em Engenharia Civil, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Nos anos 70, o renomado pesquisador Joseph Davidovits introduziu o termo “geopolímero” após ter patenteado o produto das suas investigações sobre a polimerização do metacaulim, e a temática dos ligantes alcalinos, que sofreu uma popularização, em termos da qualidade da investigação produzida a se adotar o termo “geopolímero” [1].

É um material desenvolvido com ativação alcalina de SiO_2 e Al_2O_3 em uma polimerização. A estrutura dos geopolímeros obtida compreende uma rede polimérica Si-O-Al (sialato), com tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente por átomos de oxigênio [2].

Resíduos industriais, como vidro, aluminossilicatos temperados por fusão e materiais naturais, como caulinita e zeólitas, cinzas vulcânicas e subprodutos industriais, como rejeitos de mineração, resíduos de cerâmica e resíduos de catalisadores ou misturas de todos esses materiais são objetos de pesquisa para serem utilizados como precursores em geopolímeros. São todas matérias-primas contendo Si, Al e O e outros elementos possíveis, como H, Na, K, Ca e Mg [3].

Um dos maiores geradores de resíduos sólidos e de gases do efeito estufa são as usinas termelétricas movidas à carvão. Relatos na literatura mostram que apenas uma parte das cinzas são reutilizadas, e que a maior parte é descartada em áreas inapropriadas e sem medidas de proteção ambiental, e, portanto, seria interessante dar um novo uso para esse rejeito [4].

O carvão mineral é composto majoritariamente pelos elementos carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, elementos rochosos (como siltito, arenito, diamictitos e folhelhos) e minerais, como a pirita por exemplo. Para sua formação é necessária temperatura e pressão por muito tempo para decompor matérias orgânicas. Seu maior uso se dá na indústria siderúrgica e de energia elétrica [5].

As Cinzas leves, podem também ser chamadas de cinzas volantes ou cinzas secas, são constituídas por partículas extremamente finas, com dimensão inferior a 0,100mm. Nas termelétricas, após a queima do combustível, as cinzas volantes são carregadas pelo fluxo de gases que são coletados nos ciclones, filtros de magas e precipitadores eletrostáticos ou, ainda, lançados na atmosfera. Sua composição apresenta geralmente entre 60 e 90% de material vítreo, sendo de 30 a 60% de SiO_2, 10 a 20% de Al_2O_3, 5 a 10% de Fe_2O_3, 5 a 10% de MgO e 2 a 4% de CaO, entre outros compostos. Os minerais constituintes são parcialmente fundidos durante as reações de combustão [4,6].

As cinzas volantes são consideradas resíduos tóxicos produzidos principalmente a partir da produção de energia a carvão. Nesse caso, quando o carvão é queimado em uma caldeira, as cinzas são capturadas na chaminé de uma usina por meio de um dispositivo de controle de partículas (por exemplo, precipitadores eletrostáticos ou filtros de tecido) [7].

Geralmente seu descarte é feito misturando as cinzas com água e armazenando no subsolo para reduzir o risco à saúde humana. Devido aos grandes estoques de cinzas volantes em todo o mundo, os pesquisadores estão procurando maneiras de utilizar essas reservas [7].

Esse resíduo já vem sendo utilizado pela indústria do cimento como substituto em até 20% no cimento Portland. Foi identificado como potencial fonte de aluminossilicato no concreto geopolimérico, assim apresentando uma oportunidade para eliminar os riscos à saúde e ao meio ambiente associados ao armazenamento de o material [7].

O geopolímero feito de cinza volante é geralmente mais durável e mais forte, além de representar uma oportunidade devido ao baixo custo, juntamente com produção e reservas globais significativas, de acordo com o estudo de Assi et al. (2020) [8]. Em contrapartida, um estudo que examinou o concreto geopolimérico à base de cinzas volantes de alta resistência à compressão, apontou que o custo do concreto geopolimérico era 20% maior do que o concreto com cimento Portland, enquanto a emissão de carbono do cimento geopolimérico era 40% menor do que o com cimento Portland [9]. Davidovits, por sua vez, demonstrou que as emissões de gases de efeito estufa para concreto geopolimérico são aproximadamente 62% a 66% menores do que o concreto de referência (Portland) [10]. Outros pesquisadores propuseram uma mistura diferente de concreto geopolimérico à base de cinzas volantes que tem um uso de combustível 52% menor do que o OPC e pode atingir até 80% de redução na intensidade de gases de efeito estufa [8,9].

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e métodos

Para produzir o geopolímero foram utilizados como matérias primas: cinza volante proveniente da empresa Termoelétrica Tractebel Energia de Santa Catarina, areia de rio lavada, hidróxido de sódio da empresa Nox Lab Solutions, silicato de sódio da empresa Dinâmica Química Contemporânea e água destilada.

A cinza volante foi seca em estufa a 120°C por 24h e posteriormente passada em peneira de 100 mesh, sendo enviada para análise de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) para avaliação da porcentagem de óxidos presentes.

A areia também foi seca em estufa a 120°C por 24h e posteriormente passada em peneira de 40 mesh.

A solução ativadora de hidróxido de sódio e silicato de sódio foi produzida com 24h de antecedência da preparação da argamassa geopolimérica. Sua preparação é realizada com tal antecedência pois a reação que ocorre na produção é exotérmica, dessa forma é necessário esperar que a solução se resfrie para que possa ser utilizada. A produção da solução de hidróxido de sódio 5 mol/L foi feita através da mistura de água destilada às escamas do hidróxido e do silicato em um misturador magnético com aquecimento, que foi agitada até que se obteve uma solução transparente.

Em se tratando de uma escolha de composição ideal, foi proposto neste estudo avaliar 5 composições diferentes, sendo variadas a quantidade de solução, de areia e de água. A cinza volante foi mantida invariável nas composições. Nas proporções propostas, não foi possível realizar a mistura da argamassa somente com a cinza, solução e areia, e por isso em cada composição uma quantidade de água destilada foi acrescentada para fornecer trabalhabilidade. As composições utilizadas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composições utilizadas

Cinza	Areia	Solução	Água (ml)
1	1	0,50	10
1	1	0,45	10
1	1	0,40	20
1	0,5	0,50	15
1	1,5	0,50	15

2.1.1 Confecção dos corpos de prova

Em um misturador foram adicionados primeiramente o precursor e o agregado miúdo. Após foi vertida a solução ativadora previamente preparada. A argamassa foi misturada até a consistência de uma pasta lisa.

Os moldes utilizados foram cilíndricos de aproximadamente 3,3 cm de altura e 1,8cm de diâmetro. Os moldes foram untados com verniz para facilitar o desmolde e foram preenchidos com a argamassa. Todos os corpos de prova foram identificados por etiqueta.

As amostras serão curadas à temperatura normal e em estufa a 60ºC por 7 dias para analisar a influência da temperatura nas propriedades do geopolímero.

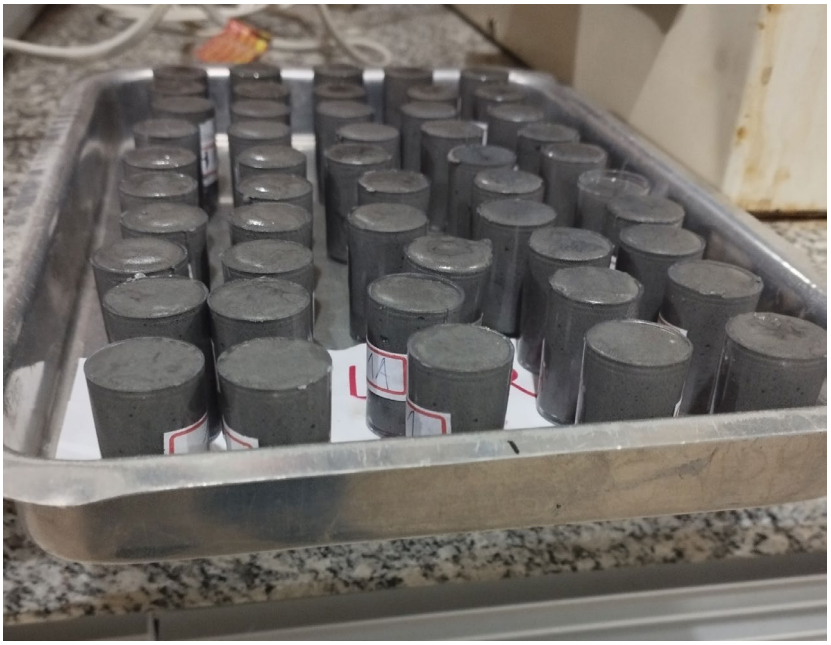

Figura 1. Corpos de prova moldados e etiquetados.

2.1.2 Ensaio de resistência mecânica

Após realizada a cura dos corpos de prova por 7 dias, os mesmos foram submetidos a ensaios de compressão (máquina universal de ensaios, 5 mm/min, média de 5 CP's).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com intuito de calcular as composições a serem utilizadas, foi necessário realizar ensaio de caracterização no precursor. A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) indicou os óxidos presentes. Na Tabela 2 estão descritos os resultados.

Tabela 2. Composição química (% em massa) da cinza volante utilizada

Óxidos	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	K_2O	CaO	SO_3	TiO_2	MgO	P_2O_5	V_2O_5	PF
%	54,44	24,51	7,52	4,50	3,15	1,60	1,53	1,22	0,32	0,29	0,20	1,44

A análise química das cinzas mostra que a maior porcentagem de óxidos presentes na amostra são sílica e alumina, além de pequena quantidade de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos. Também pode-se observar contaminação de óxidos de ferro e de titânio. A perda ao fogo da cinza foi baixa, mostrando que a combustão da mesma foi completa. Tendo em vista a quantidade de sílica e de alumina da amostra, e a

razão molar indicada na literatura (SiO_2/Al_2O_3=2,5) a cinza foi utilizada como única fonte de aluminossilicato.

Após 7 dias de cura, os corpos de prova passaram pelo ensaio de compressão. Podemos observar os resultados nas Figuras 2 e 3. A Tabela 3 apresenta os resultados da análise estatística através de ANOVA DBC ($p \leq 0,05$). Nessa análise os blocos representam os dois tipos de tratamento realizados: em cura térmica e em cura ambiente. Observa-se a ocorrência de diferenças estatísticas, elucidando que os tratamentos realizados são significativamente diferentes. No caso da análise de tratamentos, que representa as variações entre as composições 1 até 5, também é observado a ocorrência de diferenças estatísticas. Isso ilustra que a variação da quantidade de areia e de solução ativadora afeta a tensão a compressão do material.

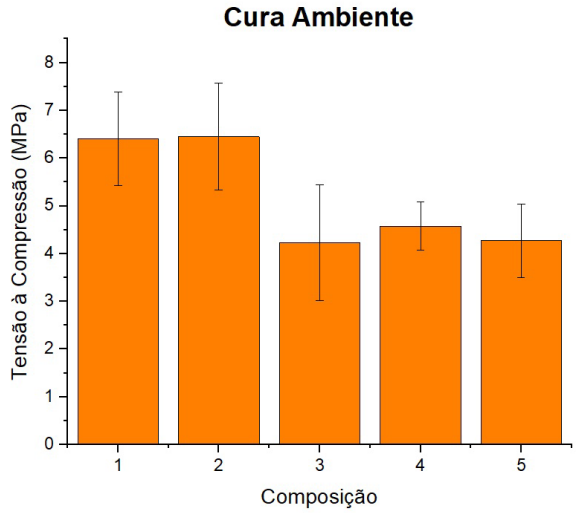

Figura 2. Tensão à compressão média das composições em cura ambiente.

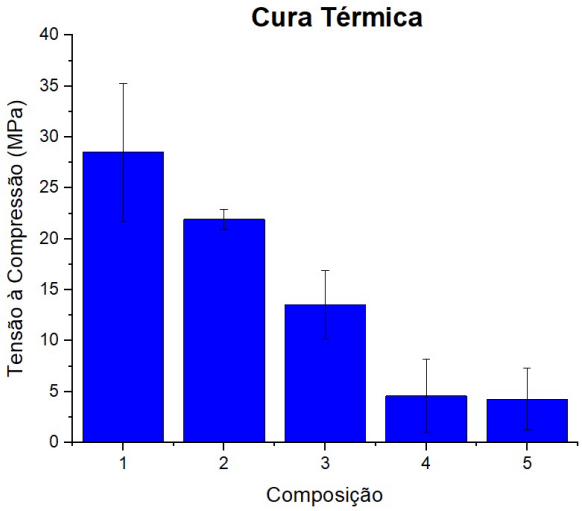

Figura 3. Tensão à compressão média das composições em cura térmica.

Tabela 3. Análise estatística por ANOVA em DBC ($p \leq 0,05$).

CV	GL	SQ	QM	Fcalculado	Ftabelado
Blocos	1	863,39	863,39	458,82	5,12
Tratamentos	4	33,74	8,25	4,38	3,63
Resíduo	4	7,53	1,88	-	-
Total	9	904,66	-	-	-

Pelos gráficos, observa-se que os resultados superiores de resistência à compressão obtidos pelas amostras curadas termicamente (Figura 3). As composições 4 e 5, em que foi realizada variação na quantidade de areia, apresentaram resultados semelhantes em ambas as curas realizadas, porém foram os menores valores de resistência obtidos. Para as composições 1, 2 e 3, a cura térmica se mostrou superior, em especial para a composição 1, em que a cura térmica provocou um aumento de 77% na resistência à compressão das amostras.
Os resultados obtidos são corroborados pela literatura, pois pesquisadores apontam que o aumento de temperatura pode beneficiar as propriedades desse material [11]. Estudos realizados em geopolímeros feitos a partir de cinzas volantes e solução ativadora de silicato de sódio e hidróxido de sódio, mostram resultados em que as amostras curadas na temperatura de 60°C são as que desenvolvem melhores valores de resistência à compressão. Se a cura térmica for empregada com temperaturas superiores, as amostras não apresentam umidade suficiente para desenvolver uma melhor resistência [12]. Porém, é de se destacar que períodos longos de cura implicam gastos energéticos, impactos ambientais e econômicos. Portanto, futuras análises devem levar em conta o tempo de cura térmica e também a temperatura a ser usada para viabilizar a utilização dos produtos.
Sobre o teor de areia utilizado é importante que haja uma análise criterioso porque a quantidade de material utilizado pode modificar o empacotamento dos geopolímeros. No caso da presente pesquisa observou-se que a relação 1:1 favorece o empacotamento do material devido aos valores de resistência observados. O teor de água utilizado também é um fator primordial em função da cura térmica. Sabe-se que a utilização excessiva de água reduz a resistência do material devido a evaporação e contribuição com a porosidade que acontece, sobretudo em cura térmica. Entretanto o uso de quantidade insatisfatórias de água pode provocar redução da trabalhabilidade do material, prejudicando o adensamento e causando um impacto negativo na resistência. Esse padrão foi observado na presente pesquisa.

4 CONCLUSÃO

Conclui-se que é possível obter geopolímeros a partir de cinzas volantes provenientes da queima de carvão mineral já que os valores de resistência obtidos, principalmente para a composição curada de forma térmica foram em torno de 20 – 25 MPa, necessário para que o material seja utilizado em aplicações estruturais. A partir dos resultados obtidos foi possível perceber que a temperatura de síntese altera a resistência à compressão do sistema, e que com o aumento da temperatura de cura, existe melhora nas propriedades mecânicas.
Este trabalho será utilizado como dados preliminares para posteriores análises com variância de molaridade e de componentes das soluções ativadoras. Entretanto uma conclusão importante está relacionada ao teor de areia e a quantidade de água utilizada. Foi possível definir a composição que otimiza o empacotamento e que tem quantidades de água suficientes para que não haja prejuízo na trabalhabilidade. Essa é a composição 1:1:0,50 (precursor: agregado: solução ativadora).

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ e CNPq pelo apoio nas pesquisas.

REFERÊNCIAS

1 BRITO, W.S. Ativação alcalina para a produção de geopolímeros a partir de resíduo industrial/Woshington da Silva Brito. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2018.

2 Davidovits J, Davidovics M (1991) Geopolymer: Ultra-high temperature tooling material for the manufacture of advanced composites. How Concept Becomes Reality 36:1939–1949.

3 Adewuyi, Yusuf. (2021). Recent Advances in Fly-Ash-Based Geopolymers: Potential on the Utilization for Sustainable Environmental Remediation. ACS Omega. XXXX. 10.1021/acsomega.1c00662.

4 Dias, Lianne Maria Magalhães. Produção de zeólita a partir de cinza volante de carvão mineral para adsorção de metais em chorume gerado no lixão/aterro controlado na Região Amazônica. 2022. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de PósGraduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2022.

5 WERMUTH, P., D. Análise das propriedades físicas do compósito cobre e cinzas leves de carvão produzido por metalurgia do pó. 2015. Dissertação. Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

6 CARVALHO, T. E. M. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear Materiais. IPEN, São Paulo, 2010.

7 Lateef N. Assi, Kealy Carter, Edward Deaver, Paul Ziehl, Review of availability of source materials for geopolymer/sustainable concrete, Journal of Cleaner Production, Volume 263, 2020, 121477, ISSN 0959-6526, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121477.

8 Assi, L. N.; Carter, K.; Deaver, E.; Ziehl, P. Review of availablity of source materials for geopolymer/sustainable concrete. J. Clean. Prod. 2020, 263, 121477.

9 Assi, L. N.(2017). Cost and Fuel Usage Optimization of Activating Solution Based Silica Fume Geopolymer Concrete. (Master's thesis). University of South Carolina.

10 DAVIDOVITS, J. A situação da pesquisa e desenvolvimento do geopolímero 2014. Geopolymer Camp 2014. Disponível em: http://www.geopolymer.com.br/pdf/R&D2014.pdf Acesso em: 8 de janeiro de 2023.

11 Silva, Juliane Valadares. Síntese e caracterização de geopolímeros macroporosos com uso de peróxido de hidrogênio. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, 2019.

12 SEVERO, C. G. S.; COSTA D. L.; BEZERRA, I. M. T; MENEZES R.R.; NEVES G. A. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. Revista eletrônica de Materiais e Processos, v. 8.2, p.55-67, 2013b.

13 Conte, V., Bissari, E. S., Uggioni, E., Bernardin, A. M. . GEOPOLÍMEROS OBTIDOS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL. 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, PE, Brasil.