

III-1199 - SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE CINZAS VOLANTES DO CARVÃO MINERAL E CAULIM

Ari Clecius Alves de Lima ⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará. Mestre e Doutor em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará – UFC. Coordenador do Laboratório de resíduos sólidos e efluentes (Larse) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (Nutec).

Armando Diego Lima de Freitas ⁽²⁾

Químico Licenciado pela Universidade Federal do Ceará. Mestre e Doutorando em Química pela Universidade Federal do Ceará – UFC. Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN).

Conceição Regina Fernandes Alves ⁽²⁾

Química Licenciada pela Universidade Federal do Ceará. Mestra e Doutoranda em Química pela Universidade Federal do Ceará – UFC. Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN).

Jadson Bernardino Guedes ⁽¹⁾

Licenciando em Química pela Universidade Federal do Ceará. Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN).

Adonay Rodrigues Loiola ⁽²⁾

Bacharel em Química pela Universidade Federal do Ceará, mestre em Química Inorgânica e doutor em Química. Coordenador do Laboratório de Materiais nanoestruturados

Endereço ⁽¹⁾: Rua Professor Rômulo Proença, s/n – Pici – CEP 60440-552 – Fortaleza – CE
e-mail: geisa.vieira@nutec.ce.gov.br

RESUMO

O planeta Terra vem enfrentando consequências graves causadas pelo excesso de CO₂ na atmosfera, com isso, diminuir as emissões se tornou um compromisso mundial inadiável, exigindo da sociedade uma mudança de comportamento na gestão de recursos do meio ambiente, em especial das indústrias de cimento e de asfaltos, que utilizam combustíveis fósseis - responsáveis pela maior liberação de gases poluentes. Assim sendo, a produção de materiais derivados de fontes renováveis ou rejeitos industriais, se faz necessário. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de geopolímeros (GP) - polímeros inorgânicos constituídos de aluminossilicatos, a partir de cinzas volantes de carvão (FA) e de caulim. Para aplicação das FA, enquanto resíduos industriais, fez-se um tratamento de separação físico-químico visando a remoção de materiais potencialmente interferentes na síntese de GP. Para a síntese dos GP foram utilizadas seis razões de óxidos de Si/Al de 2,0 - 4,5 e avaliados os tempos de cura de 7, 14, 21 e 28 dias. As análises de FTIR, MEV e TG indicaram a presença de bandas das ligações interatômicas dos materiais obtidos, a morfologia e resistência a temperatura. A análise térmica, mostrou que a retenção de água nos poros do GP ocorreu em cerca de 16%, Em relação às propriedades mecânicas, a análise de resistência a compressão da amostra G4,5_28 apresentou a maior resistência (19,92 Mpa). A análise por adsorção e dessorção de CO₂ apresentou isotermas do tipo I, sugerindo material microporoso com largura do poro médio menores que 20 Å. Os GP foram eficientemente sintetizados e caracterizados. Características como porosidade e resistência a compressão, sugerem que os GP também apresentam potencial para utilização como adsorventes de gases e de íons metálicos em soluções aquosas e mostram potencial para aplicação na produção de misturas asfálticas mornas.

PALAVRAS-CHAVE: geopolímeros, cinza volante, caulim, resíduo industrial.

INTRODUÇÃO

O intenso aumento da concentração dos gases do efeito estufa está intrinsecamente relacionado ao crescimento da população mundial, uma vez que a demanda energética e a produção de resíduos sólidos são resultados de atividades antropogênicas. Dentre os gases do efeito estufa, destacam-se o metano (CH₄) e o dióxido de carbono (CO₂) produzidos principalmente pela decomposição de matéria orgânica e pela queima de combustíveis fósseis. Assim, o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção sustentável de energia mostra-se como um dos principais desafios da sociedade contemporânea.

A decomposição da fração orgânica dos resíduos obtidos, produz um gás rico em CH_4 e CO_2 , denominado biogás. Essa mistura, ao ser submetida a uma sequência de procedimentos a fim de aumentar a concentração de CH_4 pode ser utilizada como uma fonte energética sustentável.

A técnica de adsorção por pressão balanceada – PSA no tratamento do biogás se sobressai pelos custos de operação relativamente baixos e por não gerar solventes residuais. A eficiência do PSA está diretamente relacionada à escolha do adsorvente, o qual deve se mostrar seletivo em relação ao CO_2 e apresentar elevada capacidade de adsorção, assim com facilidade de regeneração. Além disso, deve ser termicamente estável, pouco reativo e possuir elevada área superficial. Neste sentido, materiais como aluminossilicatos com elevada área superficial são potenciais adsorventes a serem adotados nessa aplicação.

Geopolímeros são uma classe de materiais inorgânicos altamente porosos e versáteis formados a partir da ativação alcalina dos materiais precursores. A síntese desses materiais se torna atrativa por suas possibilidades de fontes de sílica e alumina.

Este trabalho se propõe a apresentar a preparação de geopolímeros na forma de microesferas a partir de misturas de cinzas volantes oriundas da queima do carvão mineral, submetidas a tratamento prévio, e de metacaulim.

MATERIAIS E MÉTODOS

As cinzas volantes do carvão foram cedidas pelo grupo ENEVA (Pecém II) e coletadas diretamente nos filtros de manga da termelétrica situada no município de São Gonçalo do Amarante-CE, e são classificadas como cinzas de classe F, em que a soma de seus óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) correspondem por pelo menos 70% de sua composição. As sínteses dos geopolímeros foram realizadas no Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI), da Universidade Federal do Ceará. Para aplicação das cinzas volantes do carvão mineral (FA), enquanto resíduos industriais, fez-se um tratamento de separação físico-químico visando a remoção de materiais potencialmente interferentes na síntese de GP. Enquanto o metacaulim foi obtido a partir da calcinação do caulim.

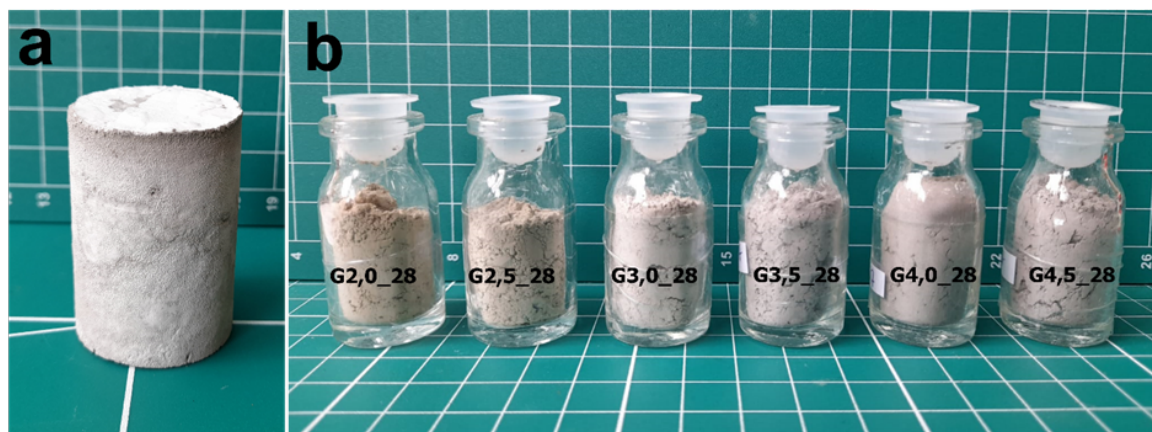
Para a síntese dos GP foram utilizadas seis razões de óxidos de Si/Al de 2,0 - 4,5 e avaliados os tempos de cura de 7, 14, 21 e 28 dias. Os materiais precursores e produzidos foram então submetidos às análises de FTIR, MEV, TG e adsorção e dessorção de CO_2 .

RESULTADOS

Os geopolímeros obtidos se apresentam como cilindros de coloração acinzentada (Figura 8a) e após o período de cura, os corpos de prova (CP) foram pulverizados (Figura 8b).

Fonte: O autor (2022).

Figura 1. Aspectos das amostras sintetizadas: (a) corpos de prova e (b) material pulverizado



Fonte: O autor (2023).

Após a síntese, os CPs foram rompidos para teste de resistência a compressão, o material foi macerado e depois passado em uma peneira, com tamanho da abertura médio de 200 mesh, para ajuste granulométrico.

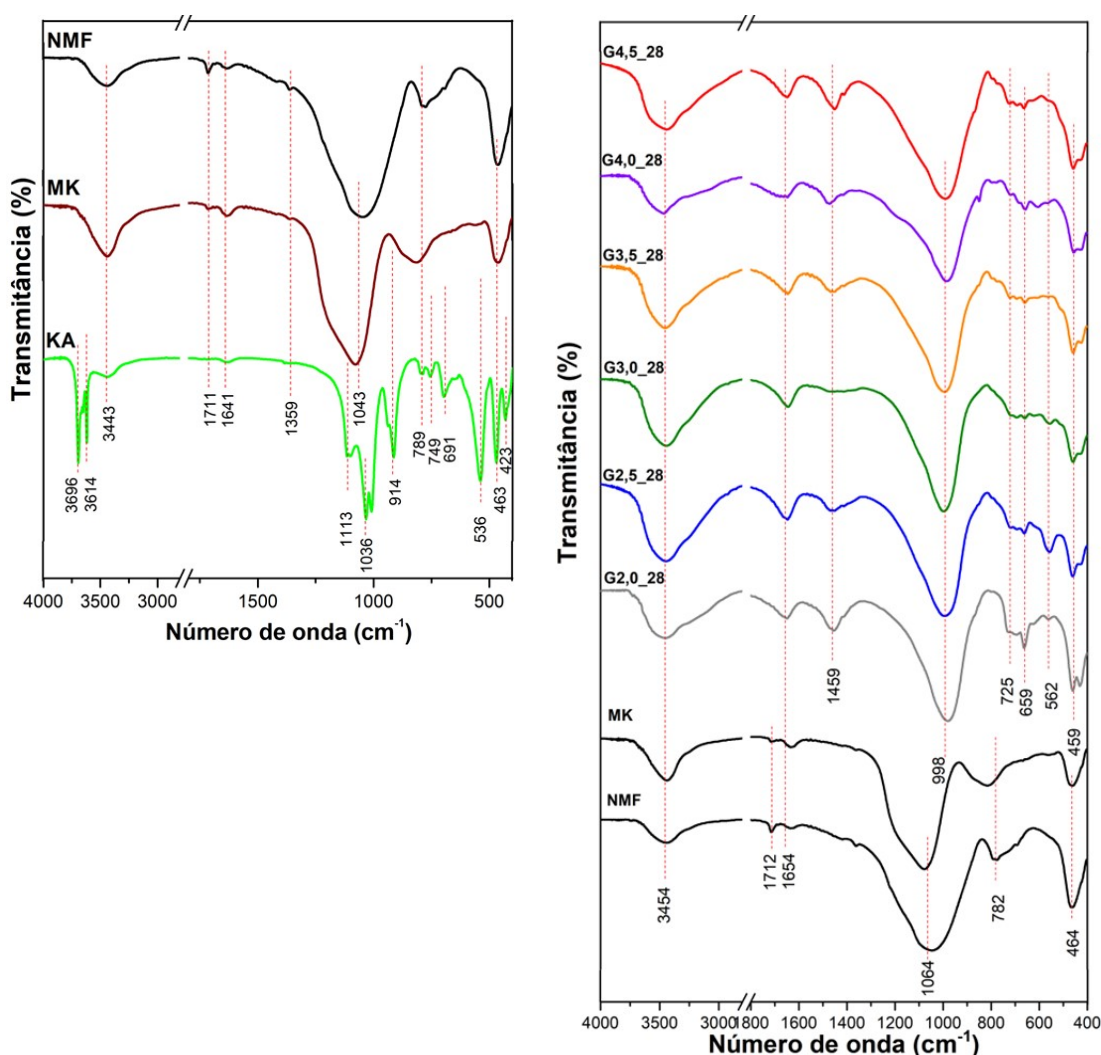
Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A partir das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível identificar as bandas relativas às principais ligações nas amostras, NMF, Caulim e Metacaulim, além da modificação de algumas dessas ligações após a formação dos geopolímeros.

Os espectros de FTIR dos materiais precursores são apresentados na Figura 2.

O deslocamento da banda em 1064 cm^{-1} para 997 cm^{-1} , presente em todas as amostras sintetizadas de geopolímeros refere-se as ligações do tipo $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ e $\text{Al}-\text{O}$ e é um indicativo que o efeito da geopolimerização após a ativação da NMF/MK, ocorreu, uma vez que é nessa região que o SiO_4^{4-} é substituído por AlO_4^{3-} para formar a rede polimérica, formando, ao término das reações de policondensação, estruturas do tipo $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$. Os íons Na^+ , K^+ , ou outros íons, dependendo do ativador utilizado, equilibram a diferença de carga. As bandas próximas de 1460 cm^{-1} estão associadas com a formação de espécies carbonatadas (Na_2CO_3) sendo formadas devido ao excesso de solução alcalina, que reagem com o CO_2 atmosférico. Uma banda pequena em 725 cm^{-1} no é atribuído ao estiramento simétricos atribuídos aos tetraedros de polímeros inorgânicos formados das ligações $\text{Si}-\text{OH}$ ou $\text{Al}-\text{OH}$. As bandas em 659 , 562 e 459 cm^{-1} podem estar relacionadas as vibrações de ligações presentes em cristais de sodalita ou outra zeólita com vibrações simétricas e assimétricas de $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$.

Figura 2. Espectros de IV em KBr para as amostras: KA, MK e NMF e dos geopolímeros.



Fonte: O autor (2023).

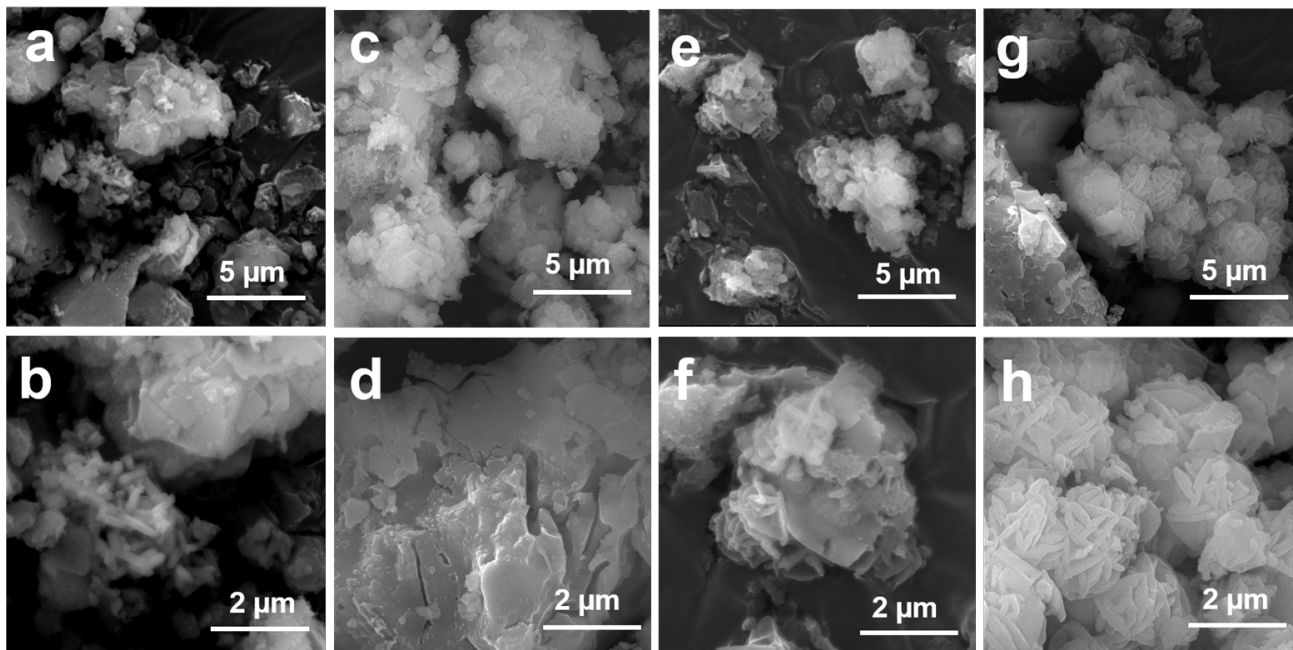
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias dos geopolímeros produzidos e nas razões estudadas nesse trabalho e com os tempos de cura 7 e 28 dias, estão apresentados nas Figuras 3. As micrografias revelam uma grande variedade morfológica nas estruturas em todas as amostras sintetizadas, sendo possível observar a formação de algumas fases e a composição de diferentes elementos ou moléculas em relação a matéria-prima do material de partida, ausência



de esferóides (presente da amostra NMF) e da parte cristalina do metacaulim indicando que ocorreu a geopolimerização.

Figura 3. Micrografias eletrônica de varredura para as amostras: a-b) G3,0_7, c-d) G3,0_28, e-f) G3,5_7, g-h) G3,5_28.

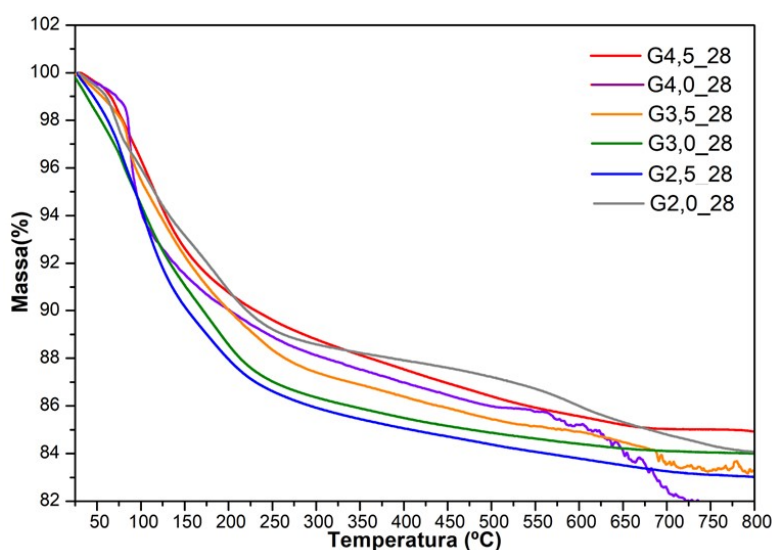


Fonte: O autor (2023).

Termogravimetria (TG).

A Análise Termogravimétrica é usada para caracterizar as propriedades físicas e químicas dos materiais em função da temperatura em atmosfera controlada com precisão, nos dando informação quanto a resistência a temperatura. O resultado da caracterização térmica das amostras é mostrado na Figura 4, em todas as amostras forma aplicadas temperaturas de 25 a 800 °C.

Figura 4. Curvas termogravimétricas para as amostras em 28 dias.



Fonte: O autor (2023)

Os perfis das curvas termogravimétricas obtidos para as amostras exibem picos endotérmicos associados à perda de massa devido à liberação de água da rede geopolimérica. Observa-se em média três eventos de perda de massa, há uma rápida perda de massa em geral localizada entre 30 e 200 °C, então permanece um pouco estacionária até 800 °C, demonstrando que esses materiais possuem uma alta estabilidade térmica.

CONCLUSÕES

O pré-tratamento das cinzas volantes permitiu o seu fracionamento em diferentes partes, as quais foram devidamente isoladas, obtendo três produtos iniciais (LF, WSS e HF), sendo a fração pesada (HF) foi ainda separada em sua fração magnética (MF) e em sua fração não magnética (NMF), essa última utilizada para a síntese dos geopolímeros.

O método de síntese adotado foi bem-sucedido na síntese de geopolímeros, demonstrando que as cinzas volantes se apresentam como uma fonte alternativa de silício e alumínio na síntese, mostrando-se uma boa alternativa para o reuso destes resíduos.

Os espectros de IV mostram bandas características das ligações tanto dos componentes da cinza e caulim quanto para os geopolímeros. Para os componentes das cinzas o evidente deslocamento das bandas nas diferentes porções em relação a amostra FA, demonstra as peculiaridades da composição das frações evidenciadas após o pré-tratamento. Na formação dos GPs, algumas bandas se mantêm praticamente inalteradas, com deslocamentos abruptos em bandas relacionadas as vibrações características dos geopolímeros, indicando que houve interação dos dois materiais e alterações nas ligações, por meio da geopolimerização.

A MEV indicou que a reação geopolimérica reorganizou a estrutura do sistema, enfatizado pela ausência de esferóides (presente da amostra NMF) e da parte cristalina do metacaulim.

A análise termogravimétrica comprovou a liberação de água em seus poros e alta estabilidade térmica.

Portanto os materiais obtidos se caracterizaram satisfatório demonstrando que as cinzas volantes são uteis como fonte alternativa de Si e Al, promovendo uma boa forma de destino de um rejeito industrial e que os geopolímeros tem potencial para diversas aplicações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 TAYEH, B. A. et al. Durability and mechanical properties of cement concrete comprising pozzolanic materials with alkali-activated binder: A comprehensive review. **Case Studies in Construction Materials**, v. 17, p. 17, Dec 2022. ISSN 2214-5095. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000852049200006 >.
- 2 SINGH, S.; SHARMA, S. K.; AKBAR, M. A. Developing zero carbon emission pavements with geopolymer concrete: A comprehensive review. **Transportation Research Part D-Transport and Environment**, v. 110, p. 21, Sep 2022. ISSN 1361-9209. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000862882600001 >.
- 3 GLID, M. et al. Alkaline activation of metakaolinite-silica mixtures: Role of dissolved silica concentration on the formation of geopolymers. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 12641-12650, Oct 2017. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000408287900144 >.
- 4 TAHIR, M. F. M. et al. Mechanical and Durability Analysis of Fly Ash Based Geopolymer with Various Compositions for Rigid Pavement Applications. **Materials**, v. 15, n. 10, p. 18, May 2022. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000801619300001 >.
- 5 TURNER, L. K.; COLLINS, F. G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 125-130, Jun 2013. ISSN 0950-0618. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000319232900013 >.



- 6 DAVIDOVITS, J.; HUAMAN, L.; DAVIDOVITS, R. Ancient geopolymer in south-American monument. SEM and petrographic evidence. **Materials Letters**, v. 235, p. 120-124, Jan 2019. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000448000700030 >.
- 7 HOSSINEY, N. et al. Geopolymer concrete paving blocks made with Recycled Asphalt Pavement (RAP) aggregates towards sustainable urban mobility development. **Cogent Engineering**, v. 7, n. 1, p. 25, Jan 2020. ISSN 2331-1916. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000575193900001 >.
- 8 ZAILANI, W. W. A. et al. **Compressive and Bonding Strength of Fly Ash Based Geopolymer Mortar**. Conference on Green Construction and Engineering Education (GCEE). Malang, INDONESIA: Amer Inst Physics. Aug 08-09, 2017. p.