

ADIÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL EM GEOPOLÍMEROS BASEADOS EM METACAULIM

Rafael Vidal Eleutério¹ (rafaelvebr@gmail.com), Victor Santos Luz¹ (victor.vsl@hotmail.com), Priscila Lemes Rachadel¹ (priscila.lemes@gmail.com), Luciano Senff¹ (l.senff@ufsc.br), Dachamir Hotza¹ (dhotza@gmail.com), Hiany Mehl Zanlorenzi² (hiany.zanlorenzi@klabin.com.br), Silvana Meister Sommer² (ssommer@klabin.com.br)

1 Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos, CERMAT - UFSC
2 Klabin SA.

RESUMO

Cinza volante e dregs, dois resíduos de diferentes estágios da indústria de papel e celulose, foram caracterizados química e fisicamente por FRX, DRX, TGA e distribuição de tamanho de partícula. Cada resíduo foi separadamente introduzido à formulação de geopolímeros baseados em metacaulim, em porcentagens de 5 e 10% do peso total. Balanceando os ativadores alcalinos, silicato de sódio e hidróxido de sódio, os raios molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ foram mantidos os mesmos para todas as formulações. Após períodos de cura de 3 e 28 dias, a resistência à compressão das amostras foi testada. Os resultados mostraram que a cinza volante com um raio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,73, microestrutura de quartzo (SiO_2) altamente cristalizada e tamanho de partícula médio de 122 μm . Para os dregs, foi identificada uma microestrutura altamente cristalizada na forma de calcita (CaCO_3), com FRX apontando 41,7% de CaO e 6,9% de Na₂O e tamanho de partícula de 46,9 μm . Os testes mecânicos revelaram um decréscimo de resistência à compressão de 12 e 37% na para adição de 5 e 10% de cinza volante. Devido à alta cristalinidade e às condições de síntese dos geopolímeros, as cinzas podem ser consideradas agregados inertes de efeito prejudicial ao material. As amostras de dregs mantiveram os valores de resistência à compressão da referência, sugerindo a valorização do resíduo em substituição ao metacaulim.

Palavras-chave: resíduos, geopolímeros, metacaulim.

PAPER AND CELLULOSE INDUSTRY WASTE ADDITION TO METAKAOLIN GEOPOLYMER

ABSTRACT

Fly ash and dregs, two waste materials from different production stages in paper and cellulose industry were physical and chemically characterized by XRF, XRD, TGA and particle size distribution. Each waste material was added into metakaolin-based geopolymer in 5 and 10 wt%. The percentages of sodium silicate and sodium hydroxide were adjusted in order to maintain the same molar ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ in the formulations. The compressive strength of samples cured for 3 and 28 days was compared. The results showed that the fly ash has a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 3,73, highly crystallized quartz phase and medium particle size of 122 μm . The dregs presented a highly crystallized calcite microstructure, 41,7 wt% of CaO and 6,9 wt% of Na₂O and medium particle size of 47 μm . Mechanical tests revealed a decrease of 12 and 37% for the addition of 5 and 10% of fly ash, respectively. Due to the high crystallinity and to the geopolymer synthesis conditions, the fly ashes may assumed as inert aggregates of detrimental characteristic. The dregs addition had no effect in the compressive strength, suggesting the waste valorization in place of metakaolin.

Keywords: metakaolin, waste, geopolymer.

1. INTRODUÇÃO

Pela definição do cientista francês Joseph Davidovits, em 1976, “geopolímero” é o termo utilizado para materiais de base sílica-alumina, consistindo de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente pelo compartilhamento de oxigênios. (DAVIDOVITS, 2015) Cátions estão presentes nas cavidades da rede para balancear a carga negativa dos íons Al^{+3} . A fórmula dos polissialatos, conforme nomenclatura de Davidovits, é:



Onde z é 1, 2, 3 ou maior; M é um cátion monovalente tal qual potássio, cálcio ou sódio e n é o grau de policondensação. O processo de geopolimerização ou ativação alcalina é em geral uma dissolução dos óxidos mineirais, tais quais alumina e sílica, em meio altamente alcalino, que é iniciada pela interação entre íons OH^- e alcalinos monovalentes e culmina na policondensação em estruturas 3D de sílica-alumina. Todo o processo de ativação alcalina pode ocorrer a baixas temperaturas, inclusive à temperatura ambiente. (DAVIDOVITS, 2015)

Essas características aproximam os geopolímeros dos silicatos, especialmente os zeólitos. A principal diferença entre eles seria então a ordem de alcance da rede cristalina, desde que há uma diferença muito pequena na composição e no arranjo espacial. (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009) Por apresentarem qualidades físico-químicas e mecânicas semelhantes ao cimento e ao concreto, os geopolímeros surgem como alternativas “verdes” principalmente a estes materiais tradicionais da construção civil. A incorporação de resíduos alcalinos e cinzas volantes a geopolímeros baseados em metacaulim é largamente explorada na literatura. (SINGH et al., 2015)

Portanto, este trabalho de pesquisa pretende incorporar resíduos da indústria de papel aos geopolímeros, afim de se obter de materiais com valores de resistência à compressão adequados para a construção civil.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

Metacaulim comercial (Metacaulim do Brasil) foi utilizado como material base dos espécimes geopoliméricos. Dregs e cinza volante foram fornecidos pela empresa Klabin SA. Ambos os resíduos são gerados no processo *Kraft* de produção de pasta de celulose e papel. Os dregs são gerados como resultado da dissolução da lignina com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. As cinzas volantes são provenientes da queima de biomassa. Ambos foram coletados de um lote de controle. Os ativadores alcalinos foram hidróxido de sódio perolado comprado da empresa Neon Comercial (99% de pureza) e silicato de sódio líquido, comprado da empresa Lafan Química Fina Ltda (28,8% SiO_2 , 8,8% Na_2O , 62,4% H_2O em massa). O hidróxido de sódio é utilizado em solução aquosa (8,4 M). Água deionizada também é adicionada à síntese dos geopolímeros.

2.2. Caracterização dos materiais

Para os materiais comerciais, hidróxido de sódio, silicato de sódio e metacaulim, foram utilizadas as informações dos fornecedores. Em relação aos resíduos, a composição química foi determinada por Fluorescência de Raios-X (FRX), a estrutura cristalina por Difração de Raios-X (DRX), o comportamento térmico das amostras secas analisado por Termogravimetria (TGA) e o tamanho de partícula por difração de laser, no equipamento MasterSizer 3000™ [Malvern Ltd.]. A umidade também foi medida, a fim de melhorar a estimativa das formulações.

2.3. Síntese dos geopolímeros e caracterização a compressão

Todas as amostras de geopolímeros sintetizados possuem as mesmas razões molares definidas na Tabela 1. A obtenção de razões molares iguais é possível pelo balanceamento das massas de soluções alcalinas ativadoras. A relação sólido/líquido é mantida a 1,19 para todas as formulações, pela adição de água.

Tabela 1 - Razões molares fixadas para as amostras de geopolímeros.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 3,73	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 0,96	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: 0,26
---	--	---

Os ativadores alcalinos foram misturados com adição do silicato de sódio na solução de hidróxido de sódio (8,4 M) em um agitador magnético por 30 minutos, nas proporções calculadas para manutenção das razões molares constantes na Tabela 1. Os materiais sólidos foram primeiro homogêneos em agitador mecânico a 200 RPM por 1 minuto e após este período a solução ativadora é adicionada no intervalo de tempo de 30 segundos.

A massa precursora de geopolímero foi mantida a 400 RPM por 10 minutos e então moldada em moldes de PVC com diâmetro de 2,1 cm e altura de 5 cm. As amostras moldadas foram submetidas à vibração mecânica por 30 segundos para adensamento nos moldes e liberação de ar preso na massa. A seguir foram curadas em estufa a 50 °C nas primeiras 24 horas, com a parte superior do molde tampada com fitas plásticas para evitar a evaporação acelerada da umidade. Após o primeiro dia, elas foram desmoldadas e mantidas à temperatura ambiente sem qualquer cobertura.

Os testes de resistência à compressão foram realizados em uma prensa universal (Instron 5569), com velocidade de carga de 1 mm.min⁻¹ para as idades de cura de 3 e 28 dias.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos resíduos

Os resíduos foram caracterizados por FRX para determinação da composição química, enquanto a composição do metacaulim foi informada pelo fornecedor. Os dregs apresentam elevado teor de cálcio e uma quantidade relevante de sódio, dois elementos que podem ser ativadores alcalinos de geopolímeros. A cinza possui relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,7$. Esse valor está dentro daqueles estabelecidos por Davidovits para geopolimerização, entre 3,3 e 4,5. (DAVIDOVITS, 2015) A presença de outros elementos em quantidade muito baixa, tais como Fe e Mg, possui pouca influência na geopolimerização. (REDDY; DINAKAR; RAO, 2016)

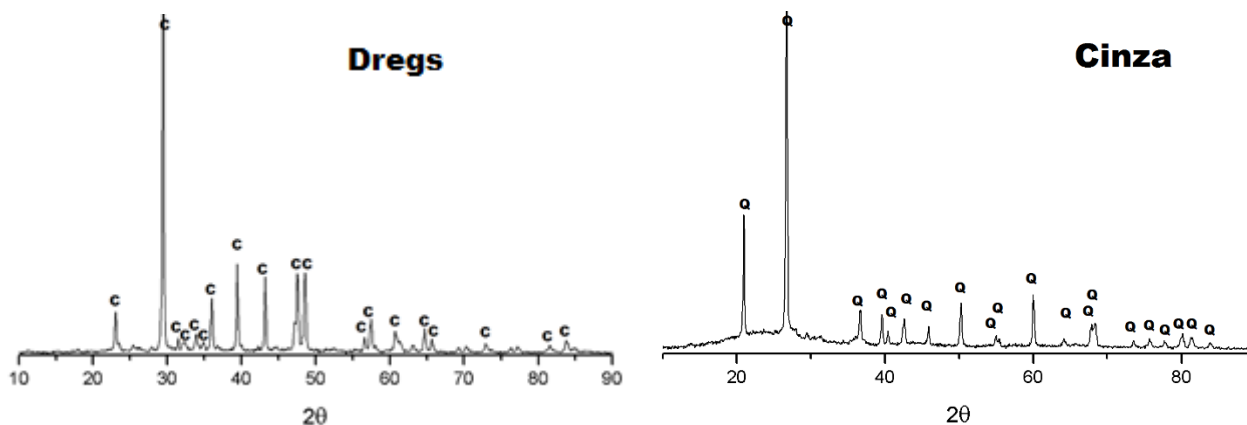
Tabela 2 - Composição química em % de massa dos resíduos - obtida por FRX - e do metacaulim - fornecida pelo fabricante.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Perda ao Fogo
Cinza	12,1	45,1	1,6	3,5	1,0	2,3	0,2	31,7
Dregs	0,7	1,7	41,7	0,5	2,5	0,4	6,9	40,0
Metacaulim	32,6	57,1	0,1	2,3	0,6	2,1	<0,05	3,0

A investigação por DRX para identificação de fase e cristalinidade - Gráfico 1 – revelou materiais altamente cristalinos. Os dregs possuem uma elevada cristalinidade e fase principal de calcita, sem a presença identificável de quantidades consideráveis de fases secundárias. A cinza volante possui uma fase amorfa não apreciável, sendo majoritariamente cristalizada em quartzo. A

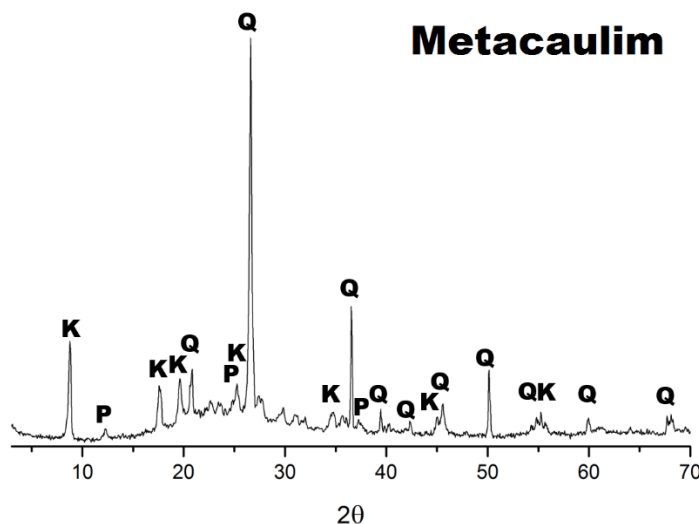
cristalinidade dos resíduos sugere pouca reatividade, haja vista que materiais amorfos são mais reativos. (TEMUJIN; VAN RIESSEN, 2009)

Gráfico 1 – Difratogramas de dregs (a) e da cinza volante (b), como recebidos. Fase principal dos dregs: Calcita. Fase principal da cinza: Quartzo. Nenhuma fase secundária considerável em ambos os resíduos. C: Calcita; Q: Quartzo



O metacaulim também apresentou no difratograma algum grau de amorfização na estrutura cristalina, Gráfico 2, mas uma cristalinidade acima do normalmente utilizado em trabalhos científicos do tipo. (SOUTSOS et al., 2016; YIP et al., 2008)

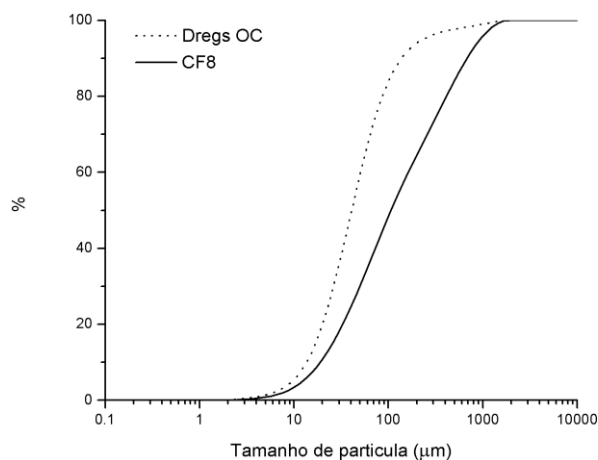
Gráfico 2 - Difratograma de raios-X do metacaulim. K: Caulinita; P: Fengita; Q: Quartzo



A umidade das matérias-primas foi medida através da variação de massa. O material como recebido é pesado antes e depois de 24 horas a 100 °C em estufa. Os dregs apresentaram umidade de 44%, a cinza 29% e o metacaulim 0,5%. Estes valores são considerados nos cálculos de relação sólido/líquido.

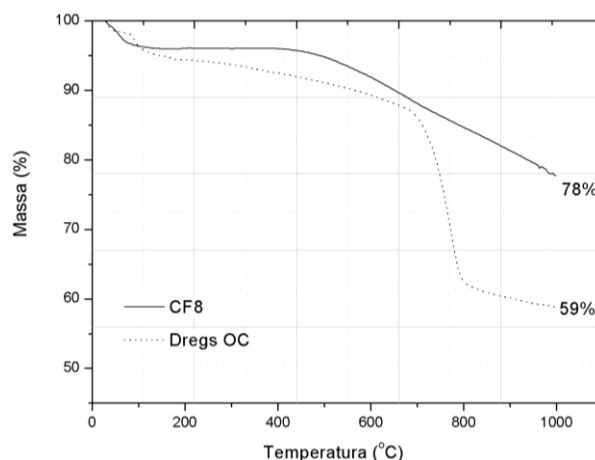
O tamanho de partícula é uma das variáveis mais importantes para a reatividade na geopolimerização. (PART; RAMLI; CHEAH, 2015; SINGH et al., 2015; SOUTSOS et al., 2016) Os resultados mostram que a cinza possui o tamanho de partícula médio de 122 µm e os dregs 46,8 µm. A inclinação das curvas no Gráfico 3 também deixa evidente como os dregs possui uma distribuição mais homogênea.

Gráfico 3 - Distribuição cumulativa de tamanho de partícula para cinza e dregs.



As curvas de TGA das amostras secas mostraram que há menos de 5% umidade residual e estrutural nos resíduos. Pouca água é verificada na estrutura cristalina - menos de 5% de perda até 200 °C. Isso significa que somente a temperaturas maiores de 200 °C haverá uma perda significativa de massa dos materiais, que poderia resultar em retração exagerada. O resultado permite afirmar que os resíduos representam pouca ou nenhuma influência na quantidade de água calculada para a relação sólido/líquido, uma vez que a temperatura de cura é de tão somente 50 °C.

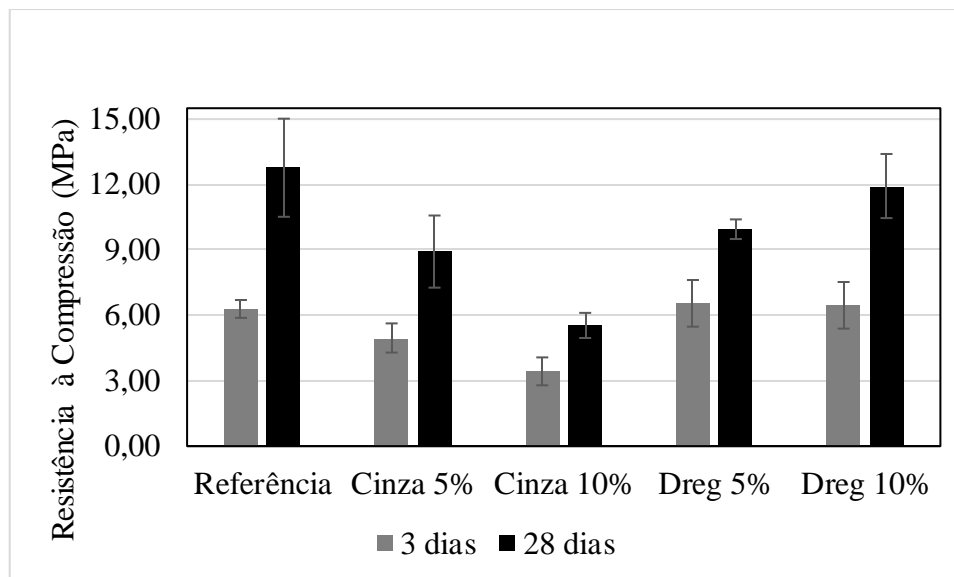
Gráfico 4 - Curvas de ATG dos resíduos.



Os testes de resistência à compressão, Gráfico 5, confirmam alguns resultados da literatura acerca da influência do tamanho de partícula e da inclusão de componentes de cálcio/carbonato nos geopolímeros.

Sem ativação mecânica ou química as cinzas com tamanho de partícula médio acima de 120 µm são essencialmente inertes. O tamanho de grão e o grau de amorfismos são essenciais à efetividade da incorporação de cinzas volantes a geopolímeros. (SOUTSOS et al., 2016) Em segundo, que a inclusão de calcita pode ser benéfica ao geopolímero. (YIP et al., 2008).

Gráfico 5 - Resistência à compressão das amostras de referência e com incorporação de 5 e 10% em peso de dregs e cinza para os períodos de 3 e 28 dias de cura.



Os valores de resistência mecânica da referência de metacaulim também encontram-se abaixo da maioria dos encontrados na literatura, ainda que a maior parte dos autores utilize areia nas amostras submetidas a ensaios mecânicos. O resultado também é condizente com a maior cristalinidade do metacaulim utilizado.

A adição de cinzas levou ao decréscimo da resistência mecânica das amostras de cinza, enquanto a adição de dregs manteve os valores dentro dos limites do desvio padrão da referência para ambos os períodos de 3 e 28 dias.

A importância do tamanho de partícula foi amplamente explorada no trabalho de SOUTSOS *et al.*, mostrando como a porcentagem de material passante em peneira de 45 µm exerce papel fundamental no sucesso da incorporação de cinzas volantes aos geopolímeros. Por essa razão, diversos autores promovem a ativação mecânica das cinzas. No caso da cinza incluída no presente trabalho, menos de 25% das partículas é passante em 45 µm. A este fato, aliado à alta cristalinidade das cinzas, pode-se atribuir o decréscimo na resistência mecânica em relação à referência.

A adição dos dregs pode ser comparada à adição de calcita, haja vista a forma cristalina em que se encontram. Segundo YIP *et al.*, a adição de 20% de calcita a geopolímeros baseados em metacaulim resultou em benefício à resistência à compressão, sem explorar no entanto porcentagens menores. A conclusão dos autores é de que o beneficiamento do geopolímero pela adição de calcita se dá pela ligação à superfície da fase do gel geopolimérico, sem concluir o mecanismo. Pela ação do cálcio como elemento alcalino ser mais lenta, os autores consideraram períodos de tempo de 90 e 560 dias.

O fato das amostras com 5% de adição de dregs apresentarem desenvolvimento de resistência ligeiramente menor sugere que a quantidade de cálcio não é o bastante para que o efeito observado nas amostras de 10% supere a redução do desenvolvimento da rede tridimensional geopolimérica a temperaturas elevadas observada na literatura. (TEMUJIN; VAN RIESSSEN; WILLIAMS, 2009)

4. CONCLUSÃO

A fase cristalina predominante da cinza volante é quartzo, com pequena fase amorfa. A composição química apresenta uma relação $SiO_2/Al_2O_3 = 3,7$. A distribuição de tamanho de partícula é irregular e mais de 75% do material é não-passante em malha de 45 µm.

Os dregs são cristalizados na forma de calcita, sem fase amorfa. A composição química é majoritariamente formada por óxido de cálcio. A distribuição de tamanho de partícula indica que cerca de 50% do resíduo é passante em malha de 45 μm .

A adição de cinzas volantes aos geopolímeros de metacaulim foi prejudicial à resistência mecânica. O efeito foi atribuído ao tamanho de partícula e ao fato de não haver qualquer atividade de beneficiamento, como ativação mecânica, antes da introdução ao geopolímero. Assim, as cinzas atuam unicamente como agregados inertes.

A adição de dregs, em ambas as porcentagens, não foi conclusivamente prejudicial ou benéfica. É concluído que as diferenças entre as amostras com adição de dregs se dão devido aos dois mecanismos que componentes de cálcio exercem na matriz geopolimérica, ao reduzir o desenvolvimento da rede tridimensional quando em pequenas quantidades ou ao ligarem-se ao gel geopolimérico em quantidades maiores.

REFERÊNCIAS

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**. 4th. ed. Saint-Quentin: Institut Geopolymère, 2015. 620 p.

PART, W. K.; RAMLI, M.; CHEAH, C. B. An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products. **Construction and Building Materials**, v. 77, p. 370–395, 2015.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2009. 464 p.

REDDY, M. S.; DINAKAR, P.; RAO, B. H. A review of the influence of source material's oxide composition on the compressive strength of geopolymer concrete. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 234, p. 12–23, 2016.

SINGH, B. et al. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 78–90, 2015.

SOUTSOS, M. et al. Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 110, p. 355–368, 2016.

TEMUJIN, J.; VAN RIESSEN, A. Effect of fly ash preliminary calcination on the properties of geopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 634–639, 2009.

TEMUJIN, J.; VAN RIESSEN, A.; WILLIAMS, R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 82–88, 2009.

YIP, C. K. et al. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 10, p. 979–985, 2008.