

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

**Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com
ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**

Márlon Augusto Longhi

Porto Alegre
2015

MÁRLON AUGUSTO LONGHI

**ÁLCALI-ATIVÇÃO DO LODO DE CAULIM CALCINADO E
CINZA PESADA COM ATIVADORES CONVENCIONAIS E
SILICATO DE SÓDIO ALTERNATIVO**

Defesa de dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do
Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Porto Alegre

2015

CIP - Catalogação na Publicação

Longhi, Marlon Augusto

Álcali-ativação de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo / Marlon Augusto Longhi. -- 2015. 182 f.

Orientadora: Ana Paula Kirchheim.

Coorientadora: Susan Andrea Bernal.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, BR-RS, 2015.

1. Geopolímero. 2. Microestrutura. 3. Lodo de caulim calcinado. 4. Cinza pesada. 5. Silicato de sódio. I. Kirchheim, Ana Paula, orient. II. Bernal, Susan Andrea, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

MÁRLON AUGUSTO LONGHI

**ÁLCALI-ATIVACÃO DO LODO DE CAULIM CALCINADO E
CINZA PESADA COM ATIVADORES CONVENCIONAIS E
SILICATO DE SÓDIO ALTERNATIVO**

Esta dissertação de mestrado foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE em ENGENHARIA, Área de Construção, e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia

Porto Alegre, 25 de março de 2015

Prof. Dra. Ana Paula Kirchheim

Dra. Pelo PPGEC/UFRGS

orientadora

Dra. Susan A. Bernal

Dra. pela Universidad del Valle

co-orientadora

Prof. Armando Miguel Awruch
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Denise Carpena Coitinho Dal Molin (UFRGS)

Dra. Pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. John Lloyd Provis (The University of Sheffield, UK)

Dr. Pela Universidade de Melbourne (Australia)

Prof. Dr. Sandro Marden Torres (UFPB)

Dr. Pela Universidade de Sheffield (Inglaterra)

Prof. Dr. Alexandre Silva de Vargas (Universidade Feevale)

Dr. Pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Procure ser um homem de valor em vez de ser um homem
de sucesso

Albert Einstein

Dedico este trabalho a minha família pela compreensão e apoio durante mais essa etapa

AGRADECIMENTOS

Agradeço a CAPES pela bolsa de estudos que possibilitou a minha total dedicação durante esses dois anos de desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus pais Valnei e Jucilene pelo apoio e incentivo em todos os momentos, fazendo o possível e o impossível para que eu conseguisse concluir o mestrado. Da mesma forma minhas irmãs Iane e Lorenza que sempre estiveram comigo.

À minha tia Eline, por ser meu exemplo de força de vontade, ao vô Edis e a vó Ivone pelo apoio. Enfim agradeço a todos os familiares que respeito muito e me auxiliaram e apoiaram durante todo esse período.

Aos meus amigos Rondinhenses.

De uma forma muito geral à turma de mestrado de 2013, por ser a turma mais divertida, gritona e querida do NORIE. À Camila pela grande amizade desde a graduação. À Ana Paula e Maria Fernanda pelos pastéis antes das aulas de inglês. À Natália e ao Fabio pelas pizzas do sábado. À Ariane por me xingar normalmente as 3 da manhã. À Gabriela por sempre se fazer presente no meu dia. À Rafaela. Enfim, a toda a turma, que deixará saudade, mas que também serão pra sempre grandes amigos.

Agradeço a todos os demais amigos da salinha de matérias (o lugar com maior densidade demográfica do Brasil, mas só com pessoas legais), Ju Senisse, Cris, Mauro, Anderson Carina, Daniel, Lucas, Eugênio, Fernanda, Abrahão, Silvia, Laís, que nos receberam muito bem, e sempre auxiliaram quando necessário. À Muriel, que eu encontrei no meio do caminho e se transformou em uma grande amiga.

Agradeço de forma especial à Professora Ana Paula Kirchheim, que além de orientadora se transformou em uma amiga, por aceitar o desafio e me auxiliar tanto no desenvolvimento desse trabalho como na questão pessoal/profissional.

A Susan Bernal por aceitar por aceitar ser coorientadora desse trabalho e me auxiliar tanto ao longo do período de definição do tema e análise de resultados, assim como por me receber tão

bem em Sheffield. Da mesma forma à John Provis pelas valiosas contribuições tanto na etapa de qualificação e na compreensão dos resultados.

Ao grupo de pós-docs Erich, Ana Carolina e Andrea, obrigado pela ajuda. Em especial ao Erich que acompanhou o trabalho desde o início e foi um dos grandes responsáveis pela sua realização.

Agradeço aos demais professores do Norie, Angela, Denise e Bonin por sempre auxiliarem em momentos de dúvida e instigarem tanto a caminhada. Em especial a professora Angela, a quem tenho um respeito e carinho enorme.

Às bolsistas de iniciação científica Francine e a Carol, que me ajudaram ao longo de todo o trabalho, às quais espero também ter contribuído. Aos demais bolsistas que sempre estavam dispostos a ajudar. Aos amigos laboratoristas Gilmar, Demetrius e Airton.

É difícil expressar em palavras a gratidão e o respeito por todas as pessoas importantes que me auxiliaram e participaram dessa etapa, no entanto, tudo isso vai além da lembrança desse texto e tenho certeza que essas pessoas serão presentes durante a vida.

RESUMO

LONGHI, M. A. Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Geopolímeros são uma nova classe de ligantes cimentícios obtidos a partir da reação química entre um aluminossilicato amorfo (precursor) e um ativador alcalino. Esses materiais tem se tornado uma alternativa interessante no desenvolvimento de novos cimentos devido sua reduzida emissão de CO₂, bem como pelo potencial de valorização de resíduos. Além disso, apresentam algumas vantagens técnicas como elevada resistência mecânica inicial, baixa permeabilidade e estabilidade química em certas condições de uso. Como precursores utiliza-se normalmente aluminossilicatos provenientes de resíduos como cinza volante, escória de alto forno ou argilas calcinadas como o metacaulim. Como ativadores, os mais tradicionais são os hidróxidos e silicatos solúveis. A pesquisa de novas fontes de silicato provenientes de resíduos industriais gerados em grande volume pode facilitar a adoção desses materiais na indústria da construção. Com isso, esse trabalho avaliou a produção de diferentes ligantes geopoliméricos a partir da utilização como precursores de lodo de caulim calcinado (LCC), e cinza pesada (CP). Da mesma forma foi desenvolvido um ativador alcalino alternativo baseado na dissolução da sílica amorfa presente na cinza de casca de arroz (CCA). Os precursores foram ativados individualmente, bem como em combinações binárias, utilizando silicato de sódio comercial, silicato de sódio alternativo e hidróxido de sódio como ativadores. Os geopolímeros foram sintetizadas a partir de relações molares e critérios de síntese utilizados pela literatura. Os produtos de reação foram avaliados perante algumas técnicas de caracterização como calorimetria isotérmica, difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e análise termogravimétrica entre 1 e 90 dias de cura. Complementarmente a resistência à compressão foi avaliada até 90 dias de cura. Os resultados das análises micro e macroestruturais mostram que é viável utilizar ambos resíduos avaliados como precursores para geopolímeros, sendo possível obter resistências à compressão potencial de até 80 MPa. O conteúdo de silicato solúvel apresenta uma função importante perante a cinética de reações, possibilitando um material mecanicamente mais resistente. O uso do ativador alcalino alternativo é uma alternativa viável para a produção de um material ambientalmente mais amigável, proporcionando características mecânicas e microestruturais similares aos geopolímeros produzidos com ativadores tradicionais.

Palavras-chave: Geopolímero, lodo de caulim calcinado, cinza pesada, silicato de sódio, microestrutura

ABSTRACT

LONGHI, M. A. Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Geopolymers are a new class of binder obtained through a chemical reaction between an amorphous aluminosilicate (precursor) and an alkaline activator. This material is a good alternative to the development of more environmental friendly binders, as well as the opportunity to valorize industrial wastes. These materials also show some technical advantages, including high compressive strength at early times of curing, low permeability and higher chemical stability under certain condition of exposure. As precursors, aluminosilicates from industrial wastes such as fly ash (FA), granulated blast furnace slag (GBFS) and/or calcined clays such as metakaolin (MK) are typically used. As activators, the most commonly used are hydroxides and soluble silicates. Therefore, the search of novel aluminosilicates sources from industrial wastes locally available in large volumes could facilitate the adoption of geopolymers by the construction industry. This study assessed the production of different geopolymer binders using as precursors calcined kaolin sludge (CKS) from the Brazilian mining industry and a bottom ash (BA) generated during coal combustion. An alternative alkali activator produced by the dissolution of rice husk ash (RHA) was also evaluated, in order to optimize the environmental benefits of these materials. The precursors were activated individually and also blended using sodium hydroxide, commercial sodium silicate and alternative sodium silicate as activators. The geopolymers were produced based on literature review. The reaction products formed upon alkali activation were evaluated using different characterization techniques, including isothermal calorimetry, X-ray diffractometry, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry. Complementary, the compressive strength of the geopolymer pastes produced was evaluated up to 90 days of curing. The micro and macro structural characterization results show that these waste are suitable precursors to produce geopolymer binders, with compressive strengths as high as 80 MPa after 7 days of curing. The content of soluble silicates plays an important role in the kinetic of geopolymerization, favoring a high compressive strength development. The use of an alternative alkali activator based it is a feasible alternative to produce more environmental friendly geopolymers with similar mechanical performance to that of geopolymers produced with traditional soluble silicates based on commercial sodium silicate solutions.

Key words: Geopolymer, calcined kaolin sludge, bottom ash, sodium silicate, microstructure

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 18 |
| 1.1. IMPORTÂNCIA DO TEMA..... | 18 |
| 1.2. JUSTIFICATIVA DA PESQUISA..... | 24 |
| 1.3. OBJETIVOS | 26 |
| 1.4. DELIMITAÇÕES | 27 |
| 1.5. ESTRUTURA DA PESQUISA | 28 |
| 2. ÁLCALI ATIVAÇÃO..... | 30 |
| 2.1. DEFINIÇÃO..... | 30 |
| 2.2. GEOPOLIMERIZAÇÃO | 35 |
| 2.2.1. Produtos de geopolimerização | 38 |
| 2.2.2. Fatores e relações importantes para geopolimerização..... | 40 |
| 2.3. MATÉRIAS PRIMAS..... | 42 |
| 2.3.1. Precursores..... | 43 |
| 2.3.1.1. Argilas calcinadas | 43 |
| 2.3.1.2. Álcali-ativação de argilas calcinadas..... | 46 |
| 2.3.1.3. Cinzas da queima do carvão mineral | 49 |
| 2.3.1.4. Ativação de cinzas da queima do carvão mineral | 50 |
| 2.3.2. Ativadores..... | 52 |
| 2.3.2.1. NaOH..... | 52 |
| 2.3.2.2. Silicato de sódio..... | 52 |
| 2.3.2.3. Silicato de sódio alternativo | 55 |
| 2.4. LACUNAS DE CONHECIMENTO..... | 57 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 59 |
| 3.1. PROGRAMA EXPERIMENTAL | 59 |
| 3.2. MÉTODOS | 61 |
| 3.2.1. Resistência à compressão..... | 63 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.2.2. | Calorimetria isotérmica..... | 64 |
| 3.2.3. | Difração de raio X (DRX)..... | 65 |
| 3.2.4. | Análise termogravimétrica (TGA) | 66 |
| 3.2.5. | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..... | 67 |
| 3.2.6. | Microscopia eletrônica de Vareadura (MEV/EDS)..... | 68 |
| 3.3. | MATERIAIS | 69 |
| 3.3.1. | Precusores..... | 69 |
| 3.3.1.1. | Cinza pesada (CP)..... | 69 |
| 3.3.1.2. | Lodo de caulim calcinado | 73 |
| 3.3.2. | Ativadores alcalinos..... | 79 |
| 3.3.2.1. | Hidróxido de sódio (NaOH) | 79 |
| 3.3.2.2. | Silicato de sódio comercial | 79 |
| 3.3.2.3. | Silicato de sódio alternativo | 79 |
| 4. | FASE 1: GEOPOLÍMEROS À BASE DE CINZA PESADA COMO PRECURSOR..... | 84 |
| 4.1. | INTRODUÇÃO | 84 |
| 4.2. | MÉTODO UTILIZADO..... | 85 |
| 4.3. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 87 |
| 4.3.1. | Resistência à compressão..... | 87 |
| 4.3.2. | DRX..... | 90 |
| 4.3.3. | TGA | 91 |
| 4.3.4. | FTIR | 93 |
| 4.4. | CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAPÍTULO | 95 |
| 5. | FASE 2: GEOPOLÍMEROS A BASE DE LODO DE CAULIM CALCINADO COMO PRECURSOR..... | 97 |
| 5.1. | INTRODUÇÃO | 97 |
| 5.2. | MÉTODO UTILIZADO..... | 98 |
| 5.3. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 99 |
| 5.3.1. | Resistência à compressão..... | 99 |
| 5.3.2. | Calorimetria isotérmica..... | 101 |

| | | |
|---|---|------------|
| 5.3.3. | DRX..... | 103 |
| 5.3.4. | TGA..... | 105 |
| 5.3.5. | FTIR | 108 |
| 5.3.6. | RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM ARGAMASSAS | 109 |
| 5.4. | CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAPÍTULO..... | 111 |
| 6. FASE 3: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS BINÁRIOS A BASE DE LCC/CP COMO PRECURSORES..... | | 113 |
| 6.1. | INTRODUÇÃO | 113 |
| 6.2. | MÉTODO UTILIZADO..... | 114 |
| 6.3. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 115 |
| 6.3.1. | Resistência à compressão..... | 115 |
| 6.3.2. | Calorimetria isotérmica..... | 117 |
| 6.3.3. | DRX..... | 119 |
| 6.3.4. | TGA..... | 121 |
| 6.3.5. | FTIR | 123 |
| 6.4. | CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAPÍTULO..... | 124 |
| 7. FASE 4: GEOPOLÍMEROS À BASE DE SILICATO DE SÓDIO ALTERNATIVO COMO ATIVADOR..... | | 125 |
| 7.1. | INTRODUÇÃO | 125 |
| 7.2. | MÉTODO UTILIZADO..... | 126 |
| 7.3. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 127 |
| 7.3.1. | Resistência à compressão..... | 127 |
| 7.3.2. | DRX..... | 129 |
| 7.4. | CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAPÍTULO..... | 132 |
| 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS | | 133 |
| 8.1. | CONCLUSÕES | 133 |
| 8.1.1. | Cinza pesada como precursor..... | 133 |
| 8.1.2. | Lodo de caulim calcinado como precursor..... | 134 |
| 8.1.3. | Combinações binárias entre precursores | 134 |
| 8.1.4. | Silicato de sódio alternativo à base de cinza de casca de arroz | 135 |

| | | |
|------|-------------------------|-----|
| 8.2. | TRABALHOS FUTUROS | 136 |
|------|-------------------------|-----|

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - (a) estimativa de produção mundial de cimento ate 2050, (b) estimativa de produção de cimento da America Latina até 2050 (a) (EIA, 2006) (b) (EIA, 2009)..... | 19 |
| Figura 2 - Total de emissões mundiais diretas e indiretas de gases do efeito estufa (GEE) da indústria e resíduos/efluentes (IPCC, 2014) | 20 |
| Figura 3 - Proposta de redução das emissões de CO ₂ na produção do cimento (EIA, 2009)... | 21 |
| Figura 4 - Gráfico representando as emissões de CO ₂ de concretos misturados com diversos tipos de cimento (Adaptado de Van Deventer, Provis e Duxson, 2012) | 22 |
| Figura 5 – Exemplos de aplicação de geopolímeros (a) edifício residencial em Lipersk (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006) (b) Aeroporto <i>Brisbane West Wellcamp</i> na Austrália (http://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport)..... | 32 |
| Figura 6 - Identificação de ligantes cimentícios em relação à adição de Ca, Al e álcalis (PROVIS, 2013b)..... | 34 |
| Figura 7 - Materiais suplementares cimentícios e seus produtos formados na forma de diagrama ternário (SCRIVENER & NONAT, 2011) | 35 |
| Figura 8 - Modelo de geopolimerização proposto por Glukhosky em 1959 (DUXSON et al., 2006) | 36 |
| Figura 9 - Representação esquemática da condensação de espécies de silicato e aluminato monomérico (SHARP; MACPHEE; GARTNER, 2010) | 37 |
| Figura 10 - processo de reação e formação de produtos de geopolimerização (PROVIS; BERNAL, 2014b) | 38 |
| Figura 11 - fluxograma do processo de beneficiamento de caulim (BARATA, 1998)..... | 45 |
| Figura 12 - Bacia de decantação do lodo de caulim (a) bombeamento do lodo para as lagoas (b) lagoa de decantação após secagem (BARATA, 1998) | 45 |
| Figura 13 - Diagrama ternário de fases do sílicato de sódio (INGRAM et al. 2002)..... | 53 |
| Figura 14 - Processo de ativação com hidróxido e silicato | 54 |
| Figura 15 - Resistência à compressão da combinação entre escória granulada de alto forno (GBFS) e metacaulim (MK) com ativadores alternativos (SS – silicato de sódio, SFA – silicato a base de sílica ativa, RHAA – Silicato a base de cinza de casca de arroz) (a) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 3 (b) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 3,8 (BERNAL et al., 2011) | 56 |

| | |
|--|----|
| Figura 16 - Porcentagem de conversão da sílica amorfa em função do tempo e temperatura (FOLETTTO et al., 2006) | 57 |
| Figura 17 - Programa experimental geral | 61 |
| Figura 18 – Esquema da cinética de reação para geopolímeros a base de metacaulim ativados com NaOH por calorimetria isotérmica, MK – Metacaulim, S – SiO ₂ , A – Al ₂ O ₃ , P – fragmentos geopoliméricos, N – núcleos zeolíticos, G – Gel geopolimérico, Z – zeólitas (ZHANG et al., 2012) | 65 |
| Figura 19 - Faixas de temperatura de uma TGA/DTG para um material genérico | 67 |
| Figura 20 – CP retida nas diferentes peneiras da série normal | 70 |
| Figura 21 - Curva granulométrica da cinza pesada | 71 |
| Figura 22 - Difratoograma da cinza pesada | 72 |
| Figura 23 - MEV de uma partícula de cinza pesada pós moagem (a) magnificação 1500X (b) magnificação 5000X | 73 |
| Figura 24 - (a) Estado natural do lodo de beneficiamento de caulim, (b) material pré-peneirado 0,6mm | 74 |
| Figura 25 - Processo de obtenção do LCC | 75 |
| Figura 26 - TGA e DTG do lodo de caulim | 75 |
| Figura 27 - Curvas granulométricas para diferentes tempos de moagem do LCC | 76 |
| Figura 28 - Difratoograma de raio X do LC e do LCC | 78 |
| Figura 29 - Imagem de MEV por elétrons secundários para visualização da morfologia dos materiais (a) LC, magnificação de 10.000X, (b) LCC, magnificação de 10.000X | 78 |
| Figura 30 - Difratoograma da CCA | 80 |
| Figura 31 - Obtenção do silicato de sódio alternativo | 82 |
| Figura 32 - Programa experimental da fase um | 86 |
| Figura 33 - Resultados de resistência à compressão para as combinações de geopolímeros à base de CP como precursor com diferentes relações SiO ₂ /Al ₂ O ₃ e para diferentes idades de cura | 87 |
| Figura 34 - DRX para as combinações de geopolímeros à base de CP como precursor com diferentes relações SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 5,9 e 7,0 para diferentes idades de cura | 90 |
| Figura 35 - TGA/DTG para as combinações de geopolímeros à base de CP como precursor com diferentes relações SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 5,9 e 7,0 para diferentes idades de cura | 91 |

| | |
|--|-----|
| Figura 36 - Análise de emissão de gases durante o ensaio de termogravimetria para as combinações de geopolímeros a base de CP como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5,9 e 7,0 para diferentes idades de cura..... | 93 |
| Figura 37 - FTIR para as combinações de geopolímeros a base de CP como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5,9 e 7,0 para diferentes idades de cura..... | 94 |
| Figura 38- Programa experimental para geopolímeros a base de LCC como precursor..... | 99 |
| Figura 39 - Resistência à compressão entre 1 e 90 dias para o LCC como precursor..... | 100 |
| Figura 40 - Calorimetria para as combinações realizadas em 25°C e 50°C..... | 102 |
| Figura 41 - DRX para as combinações de geopolímeros à base de LCC como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A. 3,1; B. 3,5 e C. 4,0 para diferentes idades de cura..... | 104 |
| Figura 42 - TGA para as combinações de geopolímeros a base de LCC como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A. 3,1; B. 3,5 e C. 4,0 para diferentes idades de cura..... | 106 |
| Figura 43 - Análise de emissão de gases durante o ensaio de termogravimetria para as combinações de geopolímeros a base de LCC como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A. 3,1; B. 3,5 e C. 4,0 para diferentes idades de cura..... | 107 |
| Figura 44 - FTIR para as combinações de geopolímeros a base de LCC como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A.3,1; B.3,5 e C.4,0 para diferentes idades de cura..... | 108 |
| Figura 45 - Resistência à compressão da argamassa geopolimérica avaliada (FROENER, 2015)..... | 111 |
| Figura 46 - Programa experimental para a produção de geopolímeros à base de combinações binárias entre LCC e CP..... | 114 |
| Figura 47 - Resultados de resistência à compressão das combinações binárias de LCC e CP para a ativação com SS..... | 115 |
| Figura 48- Calorimetria das combinações binárias de precursores para ativação com NaOH e SS..... | 118 |
| Figura 49 - DRX para o geopolímero produzido com a combinação binária de $\text{LCC}/(\text{LCC}+\text{CP}) = 0,75$ | 119 |
| Figura 50 - DRX para o geopolímero produzido com a combinação binária de $\text{LCC}/(\text{LCC}+\text{CP}) = 0,50$ | 120 |
| Figura 51 - TGA/DTG dos geopolímeros à base de combinações binárias: (a) $\text{LCC}/(\text{LCC}+\text{CP}) = 0,75$, (b) $\text{LCC}/(\text{LCC}+\text{CP}) = 0,50$ | 121 |
| Figura 52 – Análise de gases durante ensaio de TGA dos geopolímeros a base de combinações binárias: (a) $\text{LCC}/(\text{LCC}+\text{CP}) = 0,75$ (b) $\text{LCC}/(\text{LCC}+\text{CP}) = 0,50$ | 122 |

| | |
|---|-----|
| Figura 53 - FTIR de geopolímeros produzidos a base de precursores binários: (a) LCC/(LCC+CP) = 0,75 (b) LCC/(LCC+CP) = 0,50 | 123 |
| Figura 54 - Programa experimental para a produção de geopolímeros à base de SSA como ativador | 126 |
| Figura 55- Resistência à compressão das combinações binárias de LCC e CP para a ativação com SS e SSA | 127 |
| Figura 56 - DRX do geopolímero à base de LCC como precursor e SSA como ativador | 130 |
| Figura 57 - DRX dos geopolímeros binários LCC/(LCC+CP) = 0,75 a base de SSA como ativador | 131 |
| Figura 58 - DRX dos geopolímeros binários LCC/(LCC+CP)=0,5 a base de SSA como ativador | 131 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Composições de cinzas pesadas observadas por alguns pesquisadores pelo mundo | 50 |
| Tabela 2 - ensaios de caracterização dos materiais e dos geopolímeros produzidos | 62 |
| Tabela 3- Vibrações características para FTIR..... | 68 |
| Tabela 4- Percentual de material retido nas peneiras da série normal..... | 70 |
| Tabela 5 – Composição do óxidos da cinza pesada..... | 72 |
| Tabela 6 - Características físicas da cinza pesada | 73 |
| Tabela 7 - Características físicas do LCC | 77 |
| Tabela 8 - Composição química de óxidos LC e do LCC | 77 |
| Tabela 9 - Composição química de óxidos da CCA..... | 80 |
| Tabela 10 - Características físicas da CCA | 81 |
| Tabela 11 - Características do silicato de sódio alternativo | 83 |
| Tabela 12 - Análise de variância para a ativação do CP | 88 |
| Tabela 13 - Análise de variância para geopolímeros a base de LCC como precursor | 100 |
| Tabela 14 - Análise de variância para a ativação de combinações binárias de LCC e CP com NaOH e SS..... | 116 |
| Tabela 15 – Análise de variância para a ativação de combinações binárias de LCC e CP a base de SSA como ativador | 128 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. IMPORTÂNCIA DO TEMA

O setor cimenteiro é conhecido por ser um dos mais importantes da indústria de materiais de construção, sendo o cimento no Brasil um dos materiais mais representativos perante seu consumo per capita, com 353 kg/ano (SNIC, 2013), aproximadamente 63% maior que a produção per capita de aço por ano (IAB, 2014). Além disso, é o constituinte com maior custo econômico e ambiental associado à produção de concreto, o qual representa 25 Gt e corresponde ao consumo de 3,8 t por habitante ao ano no mundo (IEA, 2009).

Dentro do mercado de construção, o cimento possui um papel fundamental em todas as etapas, sendo utilizado desde as fundações e estrutura até a fase de acabamentos de uma edificação ou de obras de infraestrutura. Além de ser utilizado nas mais diversas situações, pode-se assumir que possui desempenho conhecido quando bem especificada a dosagem dos materiais.

O consumo desse material vem aumentando, e está diretamente relacionado ao desenvolvimento das nações emergentes, como mostra a Figura 1a, sendo a América Latina um dos continentes com previsão de taxa elevada de consumo ao longo dos próximos anos (Figura 1b). Conseqüentemente, pela maior demanda de cimento, haverá um aumento da extração de matéria prima, de consumo energético, e emissão de gases do efeito estufa (GEE).

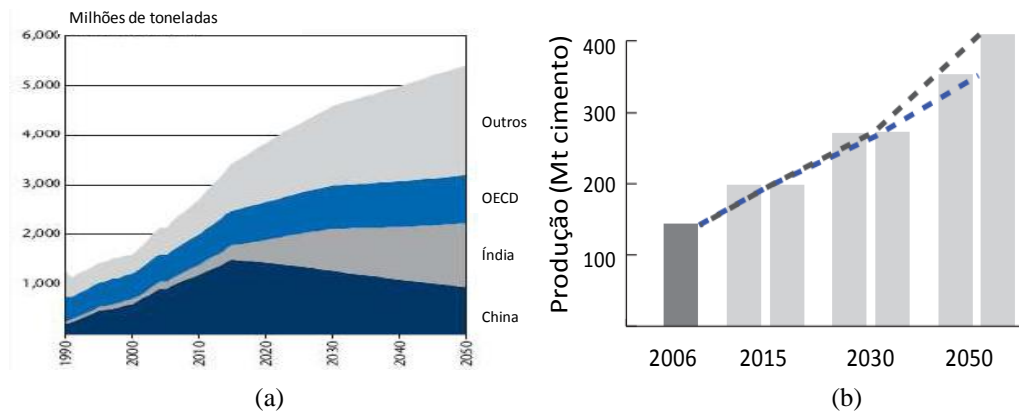


Figura 1 - (a) estimativa de produção mundial de cimento até 2050, (b) estimativa de produção de cimento da América Latina até 2050 (a) (EIA, 2006) (b) (EIA, 2009)

Em virtude do crescimento econômico Brasileiro nos últimos anos, o consumo de cimento no Brasil também aumentou, resultando na necessidade de importação de 1,027 Mt no ano de 2013 (SNIC, 2013). Com o crescimento característico de um país emergente, acredita-se que a demanda desse material para os próximos anos será relevante, o que resultará na necessidade de uma produção superior à atual.

No aspecto ambiental, dados do (IPCC, 2014) mostram que a produção do cimento Portland representa aproximadamente 13% das emissões mundiais totais de dióxido de carbono (CO_2) relacionadas aos processos industriais (Figura 2). Sabe-se também que a produção de um kg de cimento Portland emite entre 0,8 e 0,95 kg de CO_2 (MCLELLAN et al., 2011; MÜLLER e HARNISCH, 2008), originários dos processos de clínquerização a 1450 °C pela dissociação do CO_2 da calcita (CaCO_3) e pelos elevados consumos energéticos do forno rotativo.

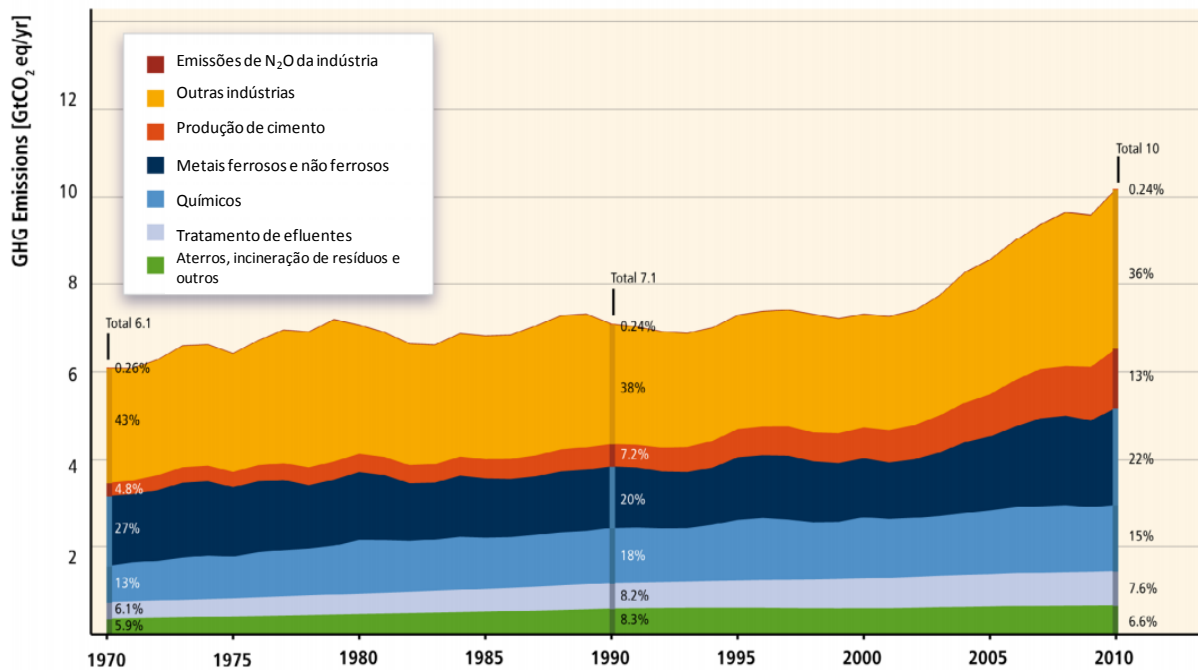


Figura 2 - Total de emissões mundiais diretas e indiretas de gases do efeito estufa (GEE) da indústria e resíduos/efluentes (IPCC, 2014)

Com o intuito de reduzir as emissões de CO₂, a Agência Internacional de Energia (EIA, 2009) propôs um roteiro de redução de emissões. As alternativas que devem ser adotadas pela indústria incluem: a utilização de fontes de energia alternativa, maior eficiência produtiva, substituição do clínquer por materiais com propriedades cimentantes e pela captura do CO₂ originário de sua produção (Figura 3).

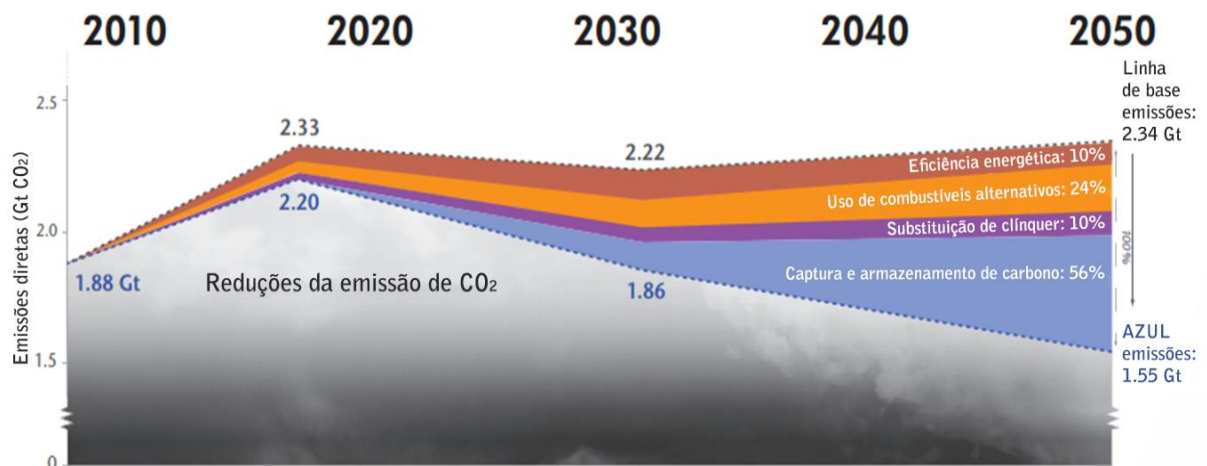


Figura 3 - Proposta de redução das emissões de CO₂ na produção do cimento (EIA, 2009)

Uma das metas é a redução de 10% das emissões de CO₂ a partir da substituição de clínquer no cimento Portland, abrindo a possibilidade de utilização de elevados teores de substituição por adição de materiais pozolânicos. Da mesma forma a produção de ligantes cimentícios com uma reduzida pegada ambiental como os cimentos sulfoaluminato de cálcio, supersulfatados e cálcio aluminato (JUENGER et al., 2011). E ainda os cimentos livres de clínquer, como os magnesianos (MO et al., 2014) e os álcali-ativados e geopolímeros (DAVIDOVITS, 1991; DUXSON et al., 2006; PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). A produção de ligantes com zero clínquer parte do pressuposto que é possível produzir um material com propriedades cimentícias a partir de um processo mais simples, com menor consumo energético e de matérias primas. Dessa forma, essa nova classe de ligante surge como alternativa ao cimento Portland, não para substituí-lo, mas sim para propiciar ao mercado da construção materiais ambientalmente mais amigável.

Neste contexto surgem os cimentos álcali-ativados, onde além de utilizarem diversos resíduos industriais em sua composição, ainda caracterizam-se por possuir uma melhor durabilidade quando dosados e curados corretamente ao serem comparados ao cimento Portland (DUXSON et al., 2007; VAN DEVENTER, PROVIS e DUXSON, 2012). Como principais vantagens técnicas para a utilização desse tipo de ligante destacam-se a resistência ao ataque químico de ácidos e sais, a ausência da reação álcali-agregado, a resistência a elevadas temperaturas sem emissão de gases tóxicos, sua elevada resistência mecânica inicial, entre outras (DUXSON et al., 2007).

Também, por se tratar de um material com reduzido consumo energético e baixas emissões de GEE, podem apresentar uma redução entre 70 e 80% da emissão de CO₂ quando comparado ao cimento Portland (MCLELLAN et al., 2011; HABERT, D'ESPINOSE DE LACAILLERIE e ROUSSEL, 2011). Esse baixo valor é proveniente da reduzida emissão relacionada à utilização de materiais sólidos, proveniente muitas vezes de resíduos geralmente prescindíveis de processos complementares de beneficiamento. A Figura 4 mostra as emissões de várias misturas em função da quantidade de cimento Portland. Sendo o concreto tradicional para um traço com elevado consumo de cimento, e o denominado “melhores práticas”, onde há a utilização de adições. O material E-crete (concreto com cimento álcali-ativado) é um concreto produzido a partir de uma mistura de escória de alto-forno e cinza volante com componentes ativadores, comercializado pela empresa Zeobond na Austrália desde 2008 (VAN DEVENTER, PROVIS e DUXSON, 2012)

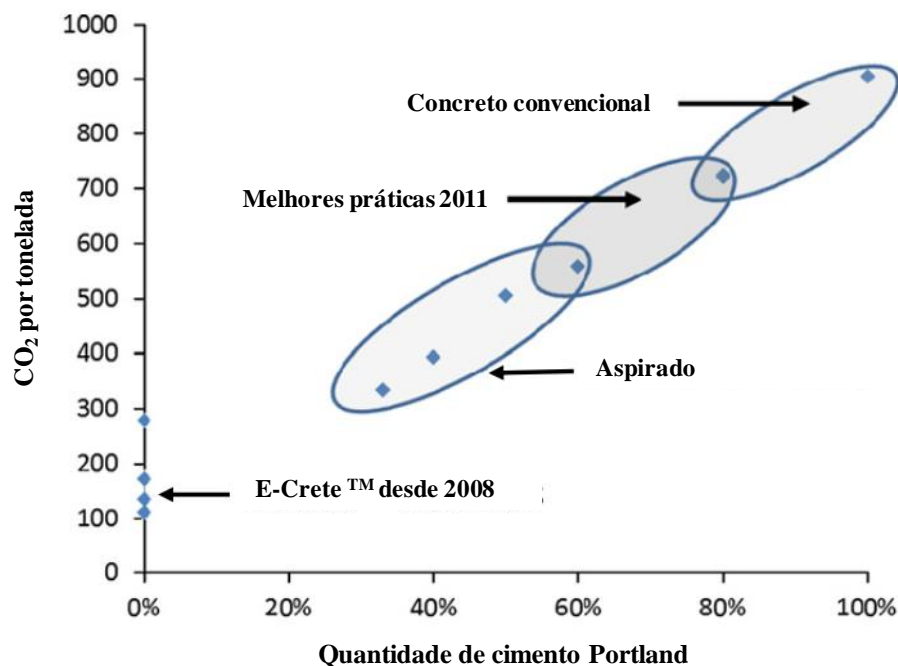


Figura 4 - Gráfico representando as emissões de CO₂ de concretos misturados com diversos tipos de cimento (Adaptado de Van Deventer, Provis e Duxson, 2012)

Esse tipo de ligante é caracterizado por utilizar minerais baseados em aluminossilicatos (precursor), com dissolução da parcela amorfa a partir do uso de agentes alcalinos (ativadores). A elevada alcalinidade possibilita a quebra das ligações do precursor que

posteriormente se reorganizam em cadeias tridimensionais, formando um material resistente (DUXSON et al., 2006).

Os ativadores são normalmente soluções alcalinas a base de hidróxidos ou silicatos, os quais são os responsáveis por prover um elevado pH para a mistura a fim de propiciar o início da reação de geopolimerização (PROVIS, 2009). Já os precursores são provenientes de resíduos e subprodutos industriais ou argilas calcinadas. Os materiais mais comumente utilizados são a cinza volante (CV), do processo de queima do carvão mineral, a escória de alto forno, do processo de produção do aço e o metacaulim, obtido a partir de um tratamento térmico da argila caolínica (DUXSON; PROVIS, 2008). Os precursores representam a parcela sólida na produção de cimentos álcali-ativados, por isso, grandes quantidades desses materiais são necessárias.

No entanto, até 50% de cinzas volantes pode ser adicionado ao cimento para produzir os chamados cimento Portland (CP) tipo IV (CP IV), e até 70% de escórias para produzir os cimentos ditos CP tipo III (CP III). Vários países do mundo vem conseguindo atingir um reaproveitamento de quase 100% destes resíduos, o que significa que estes materiais não estão completamente disponíveis em alguns mercados devido às suas redes de distribuição e comercialização bem consolidadas. Este é um grande obstáculo para seu potencial uso como matéria prima na tecnologia dos geopolímeros, no entanto uma série de outros resíduos com potencial de utilização muitas vezes não são utilizados por não haver um estudo específico que avalie sua viabilidade.

Dentro desse contexto, é necessário identificar diferentes resíduos industriais e agrícolas disponíveis na esfera nacional, que apresentem o potencial para ser utilizado na produção de cimentos não-convencionais, com menor impacto ambiental e propriedades superiores ou ao menos equivalentes às características do cimento Portland. Assim, esta pesquisa propõe buscar uma solução ambiental para a questão de reaproveitamento de resíduos industriais e agrícolas desenvolvendo novos cimentos com vantagens técnicas, ambientais e economicamente competitivos em comparação aos cimentos convencionais.

1.2. JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

Uma das vantagens dos geopolímeros é a grande gama de possíveis minerais a base de aluminossilicatos que podem ser utilizados como precursores. Além dos tradicionais já consolidados perante seu uso, diversos subprodutos ou resíduos industriais podem ser usados, assim como minerais naturais. O aproveitamento de resíduos industriais, além de promover a formação de um novo material, também gera a valorização de um subproduto, que até então era considerado um resíduo. Entre eles pode-se citar as cinzas de incineração de resíduos sólidos municipais (LANCELLOTTI et al., 2010), lodo de fábricas de papel (ISHIMOTO, ORIGUCHI, YASUDA, 2000; VEGAS et al., 2009; BOCA SANTA et al., 2013), lamas de anodização de alumínio e resíduos da indústria petroquímica (RODRÍGUEZ et al., 2013b; TASHIMA et al., 2012).

Outros materiais propícios para utilização em geopolímeros em função de sua química são os minerais naturais, tendo estudos feitos sobre os feldspatos (XU e VAN DEVENTER, 2002; XU e VAN DEVENTER, 2003), as ilitas (PRUD'HOMME et al., 2011; VACCARI et al., 2013), esmectitas (BONDAR, 2010), as estilbitas (XU e VAN DEVENTER, 2002), as perlitas (VAOU e PANIAS, 2010) e cinzas vulcânicas (KOUAMO TCHAKOUTE et al., 2013; LEMOUGNA, MACKENZIE e MELO, 2011). No entanto, alguns materiais ainda necessitam avaliação mais profunda, com o objetivo de viabilizar sua utilização.

Neste contexto, o Caulim é um minério utilizado por diversos setores industriais, entre eles o do papel, que consome cerca de 45% da produção mundial (BARATA e ANGÉLICA, 2011). Esse material, após extraído da mina, passa por processo de beneficiamento, onde são gerados dois tipos de resíduos, um grosseiro, com predomínio de quartzo e um segundo, bastante volumoso (26% do total extraído da mina), composto por uma solução aquosa argilomineral caulínica, sendo esse resíduo gerado durante a sua centrifugação (BARATA e ANGÉLICA 2011). O Brasil apresenta 6,4% da produção mundial deste minério, gerando um montante anual de 2,2 Mt. Os estados do Pará e Amazonas possuem 95% das reservas, sendo o estado do Pará responsável por 70% da produção interna (DNPM, 2013a). Há mais de 10 anos esse minério é beneficiado e armazenado neste estado, com isso, estima-se um acúmulo de resíduo em uma quantidade superior a 10 Mt (BARATA e ANGÉLICA, 2012), com um acréscimo anual de aproximadamente 0,5 Mt. Este resíduo apresenta pureza mais baixa que o caulim puro, também reduzida brancura e finura, o que impossibilita a sua utilização no setor

industrial. Entretanto, apresenta um percentual elevado de caulinita, a qual exibe grande reatividade pozolânica quando tratado termicamente em condições controladas, o que possibilitaria seu uso como precursor ou como superpozolana.

Outros resíduos produzidos em grande volume no Brasil são as cinzas provenientes da queima do carvão mineral para a geração de energia. A produção nacional de carvão no ano de 2013 foi de 6,63 Mt, sendo que o Rio Grande do Sul representa 63,6%, deste valor, seguido de Santa Catarina (35,1%) e do Paraná (1,3%) (DNPM, 2013b), sendo esses valores apenas para o carvão de origem nacional. Devido suas características de baixo poder calorífico, assim como baixo *grade*¹ do carvão brasileiro, aproximadamente 50% do material calcinado torna-se cinza. Desse, aproximadamente 80% é cinza leve, chamada de volante e 20% se enquadra na categoria das cinzas pesadas. A cinza brasileira apresenta um reduzido teor de óxido de cálcio em sua composição, o que lhe classifica como cinza classe F perante a norma ASTM C618. Do montante gerado, grande parte destas cinzas é utilizada como adição ao cimento Portland, e o restante é disposto em lagoas de decantação ou na própria cava de mineração do carvão como enchimento. A cinza pesada apresenta uma composição química muito similar à da cinza volante, porém com uma reatividade geralmente inferior e com uma dimensão mais grosseira. Com o correto beneficiamento acredita-se ser possível utilizá-la como precursor.

Além da utilização de fontes alternativas para precursores, é necessário também o desenvolvimento de fontes alcalinas alternativas. Dentre os diversos ativadores possíveis, sabe-se que para alguns precursores o silicato de sódio apresenta melhor desempenho perante os demais, assim como melhor comportamento quando a cura se dá em temperatura ambiente. Porém, a produção de silicato de sódio demanda elevado consumo energético, assim como apresenta grande impacto ambiental proveniente da emissão de gases durante sua produção (HABERT, D'ESPINOSE DE LACAILLERIE e ROUSSEL, 2011). Dessa forma, existem dois meios de reduzir tais emissões, sendo eles relacionados à alteração do processo de produção e à origem dos materiais.

Assim, surge a necessidade de obtenção do silicato de sódio de forma alternativa, onde a dissolução da sílica amorfa de algum material pode ser feita em uma solução altamente alcalina a uma determinada temperatura e certo tempo conforme o processo proposto por

¹ *Grade*: índice inversamente proporcional do percentual em massa de matéria mineral incombustível

(FOLETTTO et al., 2006). Com isso, a cinza de casca de arroz (CCA), por apresentar um teor de sílica superior a 90% torna-se uma possibilidade. O estado do Rio Grande do Sul possui ampla disponibilidade deste resíduo, por ser um dos maiores produtores de arroz do Brasil, com uma produção anual superior a 8 milhões de toneladas (CONAB/IBGE, 2014). Do total produzido, 20% é casca, e, após a calcinação, 20% desta torna-se cinza, o que gera anualmente aproximadamente 320 mil toneladas de resíduo. O mesmo vem sendo atualmente pesquisado perante sua utilização como adição ao cimento Portland, entretanto apresenta uma elevada quantidade de álcalis, que pode ocasionar reações álcali-agregado, não sendo conveniente o seu uso. Utilizá-lo como fonte de sílica para a produção de silicato torna-se uma alternativa interessante.

Assim, a demanda por um mercado de uso de carbono consciente representa o principal motor para a adoção a curto prazo de cimentos alternativos. Na ausência de uma história em serviço comparável em escala e longevidade do cimento Portland, a pesquisa é essencial para validar métodos e testes para melhorar a tecnologia destes cimentos a partir de novos precursores e ativadores. No caso dos cimentos álcali-ativados, ao longo dos anos, a análise da nanoestrutura do gel geopolimérico permitiu uma seleção personalizada de precursores e o desenvolvimento de ativadores alcalinos, auxiliando no estabelecimento da relação entre microestrutura do gel geopolimérico e a durabilidade (VAN DEVENTER, PROVIS e DUXSON, 2012); (BERNAL et al., 2013). Dessa forma, este trabalho propõem desenvolver e avaliar um ligante cimentício alternativo com reduzido impacto ambiental e produzido a partir de diferentes resíduos industriais que proporcione propriedades mecânicas e micro/nanoestruturais que possibilitem seu uso como material cimentício.

1.3. OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo principal **produzir e caracterizar ligantes álcali-ativados de reduzido impacto ambiental, a partir do aproveitamento de diferentes resíduos industriais na forma de precursores e para a produção de ativadores.**

Como objetivos secundários ao trabalho têm-se:

- a) avaliar resíduos industriais provenientes do beneficiamento do caulim e da combustão do carvão para sua utilização como precursores sólidos na produção de geopolímeros;

- b) ajustar os teores de materiais precursores e critérios de síntese a fim de otimizar as características mecânicas e microestruturais dos materiais produzidos;
- c) avaliar a utilização de ativador alcalino alternativo baseado na dissolução da sílica amorfa da cinza de casca de arroz para obter um material com menor impacto ambiental;
- d) caracterizar microestruturalmente os materiais produzidos para as diferentes condições de síntese e para compreender o efeito dos produtos de reação formados perante seu desempenho mecânico.

1.4. DELIMITAÇÕES

Dentro da utilização proposta, juntamente com os materiais a serem empregados, algumas delimitações foram impostas para possibilitar a execução do trabalho em tempo hábil, assim como possibilitar as análises propostas.

- a) não será avaliado o efeito da temperatura na cura dos materiais;
- b) a concentração de ativação em sistemas geopoliméricos simples (baseados em apenas um resíduo como precursor) foi ajustada a partir da relação molar total $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ entre 0,15 e 0,30;
- c) com base na revisão bibliográfica e em análises preliminares realizadas para os matérias em questão, fixou-se uma única concentração de ativador ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$) para sistemas geopoliméricos binários (dois resíduos como precursores);
- d) a relação água/ligante (a/l) foi ajustada em valores únicos para alcançar uma trabalhabilidade aceitável e sua avaliação não faz parte dos objetivos propostos;
- e) foi utilizada somente uma metodologia para produção de ativador alcalino alternativo.

1.5. ESTRUTURA DA PESQUISA

Essa dissertação está dividida em 8 capítulos e apêndices, conforme descritos:

O primeiro capítulo apresenta uma contextualização do tema, situando o estudo em um contexto global, justificando sua importância, assim como direcionando para o estudo específico, propondo os objetivos que a pesquisa busca atender, tendo em vista algumas delimitações.

O segundo capítulo introduz o estado da arte sobre o tema, a fim de apresentar um referencial bibliográfico consistente que permita embasar o desenvolvimento do trabalho. Será apresentado um breve histórico do desenvolvimento dos cimentos álcali-ativados para possibilitar abordagens mais específicas sobre os materiais utilizados, assim como seus produtos formados.

No terceiro capítulo o programa experimental é apresentado, onde o mesmo é dividido em métodos e materiais. Nesse item serão detalhadas as etapas de trabalho, assim como os ensaios e análises propostos para possibilitar posteriores análises de resultados. Da mesma forma, já serão apresentados os resultados para a caracterização dos materiais que foram utilizados como precursores, assim como a metodologia de produção do silicato de sódio alternativo.

No quarto capítulo é avaliada a produção de geopolímeros a base de cinza pesada como precursor, tendo como ativadores solução alcalina de NaOH e silicato de sódio. Nesse capítulo são apresentados os resultados de resistência à compressão, calorimetria e ensaios microestruturais a partir dos critérios de síntese impostos.

No quinto capítulo é avaliada a produção de geopolímeros a base de lodo de caulim calcinado como precursor, tendo como ativadores solução alcalina de NaOH e silicato de sódio. Da mesma forma que no capítulo anterior, resultados de resistência à compressão, calorimetria e ensaios microestruturais realizados, com algumas análises complementares.

No sexto capítulo é avaliada a produção de geopolímeros binários tendo como base combinações entre lodo de caulim calcinado e cinza pesada, tendo como ativadores solução alcalina de NaOH e silicato de sódio. Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos

para resistência à compressão, calorimetria e ensaios microestruturais para as diferentes combinações entre precursores, assim como para os diferentes critérios de síntese.

Já no sétimo capítulo a avaliado o silicato de sódio alternativo produzido a partir da dissolução da sílica da cinza de casca de arroz, para isso, esse ativador é testado para as mesmas combinações de precursores do capítulo 5 e 6 com os mesmos critérios de síntese. Da mesma forma que nos capítulos anteriores são realizados análises de desempenho mecânico e microestrutural.

O oitavo capítulo conclui o trabalho, mostrando suas contribuição para o meio acadêmico e industrial, dando ênfase à possibilidade de utilização do material estudado, e propondo trabalhos complementares para continuidade da pesquisa.

2. ÁLCALI ATIVAÇÃO

2.1. DEFINIÇÃO

Uma das primeiras utilizações da combinação entre álcali e um aluminossilicato para produzir um ligante cimentício foi realizada por Kuehl (1908) a partir de uma patente relacionada à álcali-ativação da escória de alto forno. Posteriormente Purdon (1940) destacou a possibilidade de utilizar escória como matéria prima para a produção de um novo ligante, a partir de sua ativação com soluções de elevada alcalinidade, não necessitando dessa forma de clínquer (PROVIS e BERNAL, 2014). Em 1959, Glukhosvky verificou a possibilidade de empregar materiais com baixos teores de cálcio e altos teores de silício e alumínio a fim de obter ligantes especiais, chamando-os de “soil cement” e “soil silicates” (SHI, KRIVENKO e ROY, 2006).

Na década de 50, a empresa belga Le Purdociment foi criada com o objetivo de aplicar a tecnologia introduzida por Purdon, tendo sido totalmente ou parcialmente construídas algumas edificações com o uso desse material (BUCHWALD et al., 2013). Já na década de 80, a China iniciou a comercialização de concretos produzidos com escórias álcali-ativadas com o objetivo de produzir concretos com resistência mecânica próxima a 80 Mpa, com baixa permeabilidade e alta resistência à ataques químicos (WANG 1991).

Ligantes a base de escória de alto forno ativados com NaOH também foram utilizados em alguns locais da Europa, principalmente Ucrânia, Polônia e Rússia, durante as décadas de 80 e 90. O caso mais simbólico da utilização desse material nessa época foi a construção de uma série de edifícios residências na cidade de Lipersk na Rússia entre 1986 e 1994, (Figura 5a) estando estes ainda em uso e não apresentando problemas estruturais ou de durabilidade (SHI, KRIVENKO e ROY, 2006).

Entre 1970 e 1973, devido há alguns incêndios catastróficos em estruturas de concretos, iniciaram-se estudos para produzir um material resistente ao fogo e não inflamável. Um material intitulado como “geopolímero” foi resultado de pesquisa realizada por Davidovits em 1978. O autor identificou a transformação de um material amorfo em estruturas sílico

aluminosas semi-cristalinas e tridimensionais (DAVIDOVITS, 1991). O termo geopolímero foi então introduzido devido algumas similaridades com os polímeros, podendo também ser conhecido como um polímero inorgânico.

Nas décadas de 80 e 90, os novos ligantes minerais propostos por Davidovits passaram por uma etapa de testes pilotos chegando à escala industrial de produção e nomeados como “*PYRAMENT cements*” nos Estados Unidos, “*TROLIT binders*” na Alemanha e “*GEOPOLYMITE binders*” na França (DAVIDOVITS, 1991). Atualmente em vários locais do mundo essa tecnologia é comercializada com diferentes marcas, tendo para cada local, materiais e dosagens específicas. No Brasil, esta comercialização é realizada pela empresa Geo-Pol², o qual é comercializado na forma bi-componente, possuindo um ativador e um precursor.

Na Austrália, a mistura de cinza volante (CV) com escória granulada de alto forno (EGAF) com componentes alcalinos para ativação foi registrada com a marca *E-Crete*³, onde foi desenvolvido um piloto em 2007, com utilização principalmente em pavimentação, painéis e elementos pré-moldados (VAN DEVENTER, PROVIS, DUXSON, 2012). Atualmente também tem sido utilizado em edificações, sendo que em 2013, foi inaugurado na Universidade de Queensland o primeiro edifício com essa tecnologia na Austrália, representando um novo conceito de edificações com reduzidas emissões de CO₂ e elevados níveis de sustentabilidade⁴. A mais recente obra de grande porte com esse material foi o aeroporto *Brisbane West Wellcamp* na Austrália, inaugurado em setembro de 2014, onde foram utilizadas 70 mil toneladas de concreto geopolimérico, tanto na pista de pouso como nos demais elementos do aeroporto⁵ (Figura 5b).

² <http://www.geopolymer.com.br/>

³ <http://www.zeobond.com/products-e-crete.html>

⁴ <http://www.geopolymer.org/news/worlds-first-public-building-with-structural-geopolymer-concrete>

⁵ <http://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport>

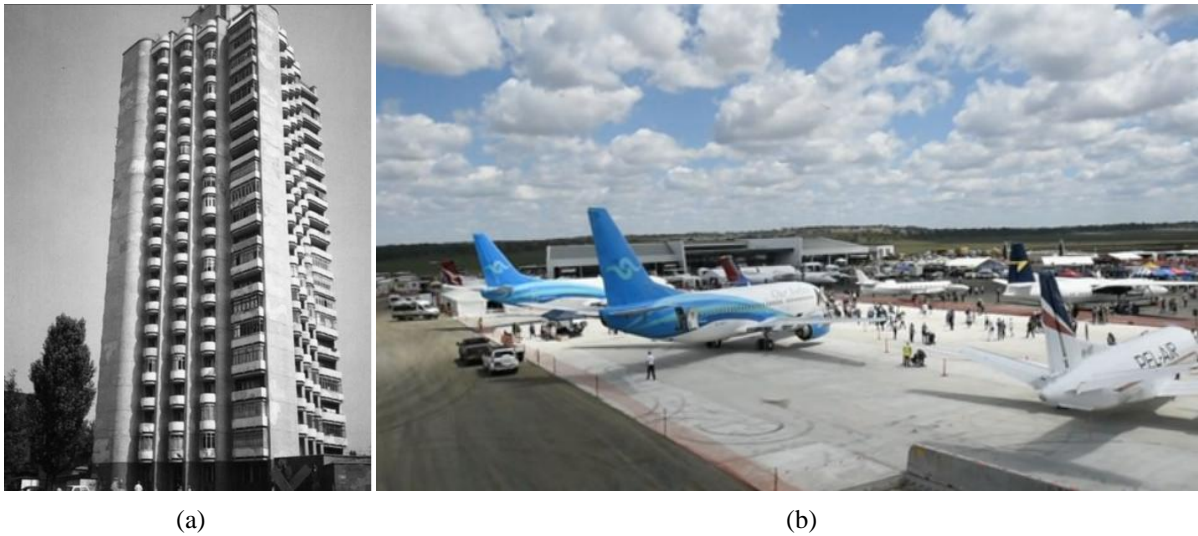


Figura 5 – Exemplos de aplicação de geopolímeros (a) edifício residencial em Lipersk (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006) (b) Aeroporto *Brisbane West Wellcamp* na Austrália (<http://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport>)

A questão ambiental é a maior impulsionadora dessa nova tecnologia, segundo Provis (2013). O maior potencial deste material é em virtude de sua reduzida emissão de CO₂ quando comparada com a do cimento Portland. Geralmente os precursores destes materiais são provenientes de resíduos industriais ou co-produtos com baixa ou nenhuma emissão atribuída. O mesmo vale para a questão energética, porém a necessidade de utilização de um ativador alcalino gera um pequeno incremento no consumo energético.

Além disso, alguns outros benefícios na utilização desses materiais são determinantes para a viabilidade de utilização dos mesmos por apresentarem características específicas como as citados por Duxson et al., (2007):

- a) resistência mecânica elevada;
- b) resistência a altas temperaturas;
- c) resistência à ataque químico;
- d) não sujeito à reação álcali-agregado;
- e) elevada adesão superficial com elementos metálicos e não metálicos;
- f) baixo custo;
- g) baixas emissões de CO₂.

Complementando tal afirmativa, Provis e Bernal (2014) destacam que para obter propriedades adequadas, o correto dimensionamento dos materiais, assim como uma baixa relação água/ligante (a/l), são fundamentais, sendo que a escolha dos materiais é relativa à sua aplicação. Da mesma forma Duxson et al. (2006) comentam que quando dimensionados corretamente, os cimentos álcali-ativados podem compor concretos com melhores propriedades mecânicas e químicas quando comparadas às obtidas por concretos com cimento Portland.

De forma muito geral, o ligante álcali-ativado é um produto em duas partes. A primeira é em forma de pó, que deve ser a base de aluminossilicatos, também conhecido como precursor e uma segunda parte referente ao ativador, onde se deve ter uma solução alcalina de elevado pH, sendo essa em solução aquosa para permitir a homogeneidade durante a mistura. A natureza e a composição do precursor são determinantes nas características do ligante produzido, da mesma forma nos critérios de síntese para o dimensionamento do mesmo.

O grande grupo de ligantes álcali-ativados pode ser dividido em dois grupos, o primeiro que engloba os precursores com a presença de CaO , SiO_2 e Al_2O_3 sendo rico em CaO . Já o segundo para os materiais a base de aluminossilicatos com baixos teores de CaO e ativados normalmente com silicatos e hidróxidos que são também conhecidos como geopolímeros (Figura 6). Para Palomo, Grutzeck e Blanco (1999) as duas principais características para os diferentes tipos de álcali-ativados são:

- a) a composição do material a ser ativado. Essencialmente, Si e Ca no primeiro caso, enquanto Si e Al são os dominantes no segundo;
- b) concentração do ativador: baixo a médio para o primeiro modelo e alto para o segundo.

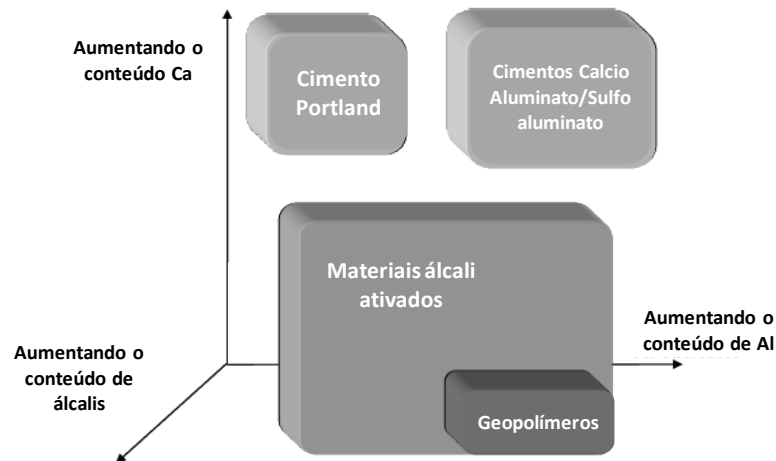


Figura 6 - Identificação de ligantes cimentícios em relação à adição de Ca, Al e álcalis (PROVIS, 2013b)⁶

Outra peculiaridade dos geopolímeros está relacionada aos seus produtos de geopolimerização. Scrivener e Nonat (2011) descrevem o diagrama ternário da Figura 7, o qual situa os materiais precursores e diversos produtos formados durante a hidratação do cimento Portland e de materiais suplementares passíveis de serem utilizados em cimentos geopoliméricos. É importante observar que o cimento Portland tem como principal produto de hidratação o silicato de cálcio hidratado (C-S-H)⁷. Já a escória, que apresenta um teor considerável de alumina, quando em contato com a portlandita gerada na hidratação do cimento Portland. Durante sua ativação, forma o alumino silicato de cálcio hidratado (C-A-S-H). O uso de metacaulim (MK) e CV, que apresentam teores de alumina ainda maiores e teores de óxido de cálcio (CaO) menores, geram a redução dos produtos hidratados com (CaO) e ocorre o aumento na formação de produtos com (SiO₂) e (Al₂O₃). Avaliando o diagrama ternário para estes materiais, se estiver presente algum álcali (nesse caso Na⁺) durante a ativação dos mesmos, o produto formado terá “N”⁷ em sua estrutura no lugar do “C”. Complementar a essa análise, para Juenger et al. (2011), os materiais com reduzido teor de cálcio apresentam um gel aluminossilicato ou gel geopolimérico descrito como N-A-S-H, sendo o N a representação do cátion metálico alcalino usado na solução ativadora.

⁶ Notas de aula apresentadas na disciplina tópicos especiais em engenharia, ministrada pelo Prof. John Provis na UFRGS em 2013/3

⁷ Notação química adotada em cimentos: C= CaO, S= SiO₂, H= H₂O, N= Na₂O, A= Al₂O₃

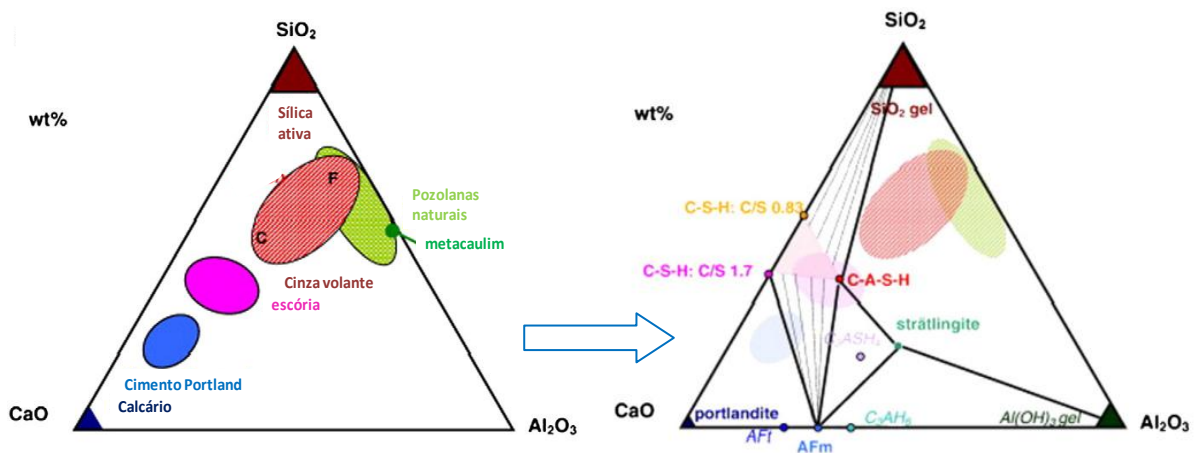


Figura 7 - Materiais suplementares cimentícios e seus produtos formados na forma de diagrama ternário (SCRIVENER & NONAT, 2011)

Relacionando os produtos formados perante a presença ou não de óxido de cálcio, Gartner e Macphee (2011) comentam que a fase C-(A)-S-H presente no cimento Portland é mal ordenada e com ligações curtas e lineares. Os sistemas de sódio ou potássio aluminossilicatos presentes em geopolímeros (N,K)-A-S-H, apesar de também se apresentarem na forma mal ordenada, são baseados em redes tridimensionais.

Segundo Sharp, Macphee e Gartner (2010), a disponibilidade de cálcio tem uma forte influência sobre a reação de condensação. Em elevado pH, o cálcio é muito reativo, o que pode desestabilizar a estrutura tridimensional do N-A-S-H, por isso, N-A-S-H e C-A-S-H podem coexistir apenas para uma relação Ca/Si muito baixa (GARTNER e MACPHEE, 2011). Essa última afirmação é importante na utilização de precursores com elevado teor de cálcio, em geopolímeros com predominância de SiO_2 e Al_2O_3 a mesma não se aplica.

2.2. GEOPOLIMERIZAÇÃO

Ainda não se sabe exatamente como é o mecanismo de formação dos sistemas geopoliméricos, porém existem alguns modelos, como o de Glukhosvky, proposto em 1959, que é utilizado até hoje. A Figura 8 apresenta o mecanismo simplificado de geopolimerização proposto por Glukhosvky e detalhado por Duxson et al. (2006), que basicamente divide o processo em três etapas: destruição-coagulação; coagulação-condensação; condensação-cristalização.

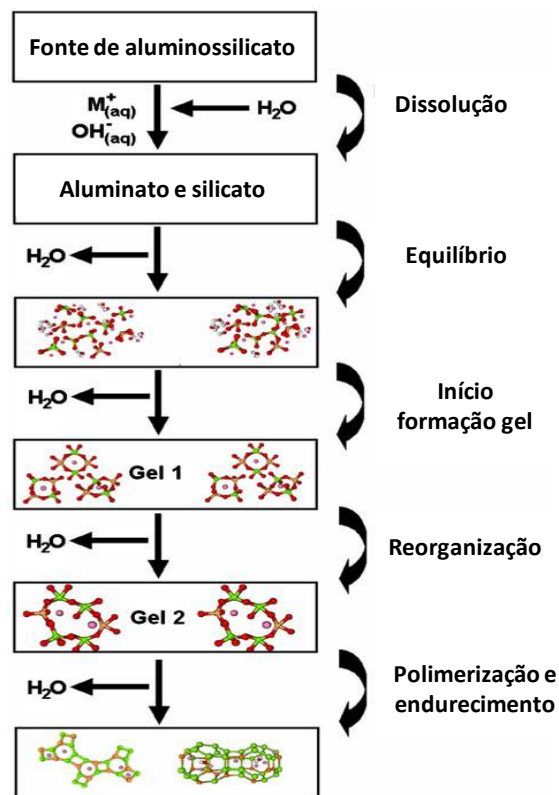


Figura 8 - Modelo de geopolimerização proposto por Glukhosky em 1959 (DUXSON et al., 2006)

O mecanismo de dissolução depende das características específicas da superfície do sólido e do grau de saturação da fase líquida (GARTNER e; MACPHEE, 2011), sendo que a dissolução de aluminossilicatos amorfos é rápida em pHs elevados e isso cria rapidamente uma solução supersaturada de aluminossilicatos (DUXSON et al., 2006). Durante a dissociação da sílica em um pH superior a 10, os íons monoméricos do silicato são parcialmente desprotonados e cargas negativas são formadas, consequentemente estas reagem com as cargas positivas dos metais alcalinos (SHARP, MACPHEE e GARTNER, 2010).

Segundo Melo (2011), a etapa de dissolução depende de alguns fatores que gerarão o equilíbrio do sistema e proporcionarão a continuidade das reações. Entre elas: a concentração alcalina; o cátion metálico alcalino usado na solução ativadora; a velocidade de mistura; o tempo de dissolução; o tamanho da partícula; área específica superficial e a composição das fontes de Al-Si. Da mesma forma o índice de amorfismo da fonte de aluminossilicato é importante para determinar a porcentagem de material que poderá ser dissolvido, assim como

para estimar sua parte não reativa, uma vez que esta não será dissolvida, mesmo em misturas com elevado pH.

Na solução, a presença de aluminossilicatos dissolvidos resultará na formação de um gel (gelificação), que posteriormente formará ligações em rede, e esse processo liberará a água que foi consumida durante a dissolução, a qual permanecerá nos poros deste gel (DUXSON et al., 2006). Segundo os autores, esse tipo de gel é normalmente referido como bifásico, uma vez que a água não é ligada estruturalmente ao ligante aluminossilicato. Complementando tal afirmação, o resultado da formação de ligações bi e tridimensionais via ligações de hidrogênio eliminam a água (SHARP, MACPHEE e GARTNER, 2010). Essas ligações são resultado da etapa de dissolução, onde surgem mecanismo de condensação entre as unidades monoméricas isoladas (Figura 9).

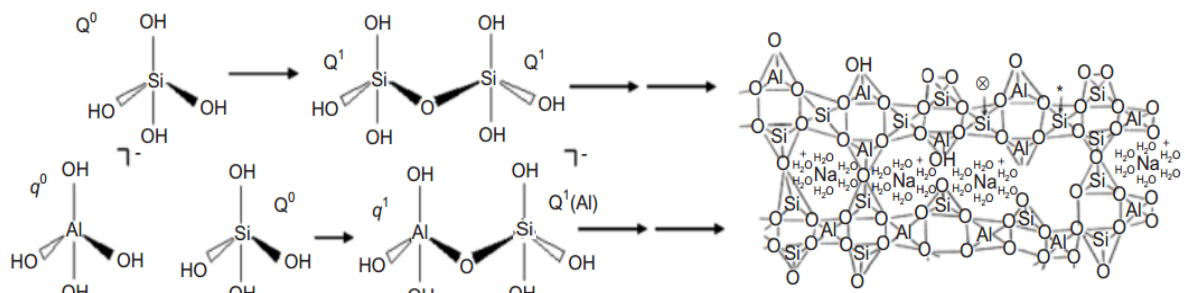


Figura 9 - Representação esquemática da condensação de espécies de silicato e aluminato monomérico (SHARP, MACPHEE e GARTNER, 2010)

Após a gelificação o sistema continua a se rearranjar e reorganizar, com o aumento da conectividade entre as ligações em rede, resultando em uma rede tridimensional (DUXSON et al., 2006). A reorganização estrutural da rede ocorre por reação contínua e expulsão da água nos poros maiores (DUXSON et al., 2005).

A etapa de solidificação, para a formação de produtos como zeólitas, ocorre a partir da evaporação da água. Já no gel geopolimérico pode ocorrer lixiviação e difusão entre as partículas e o gel por uma reação química (DUXSON et al., 2005). Os mesmos autores ainda comentam que o endurecimento só vai ocorrer quando o gel formado for pequeno e

completamente condensado, de modo que a porosidade vai se apresentar distribuída e uniforme.

2.2.1. Produtos de geopolimerização

Segundo Gartner e Macphee (2011), a principal fase dos ligantes álcali-ativados com baixo teor de Ca^{2+} é o gel de aluminossilicato alcalino hidratado, (N, K)-A-S-H, mal ordenado, mas baseado em ligações tridimensionais com enquadramento típicos das zeólitas. Com isso o primeiro gel formado é o N-A-S-H, com posterior formação de alguns tipos de zeólitas (Figura 10).

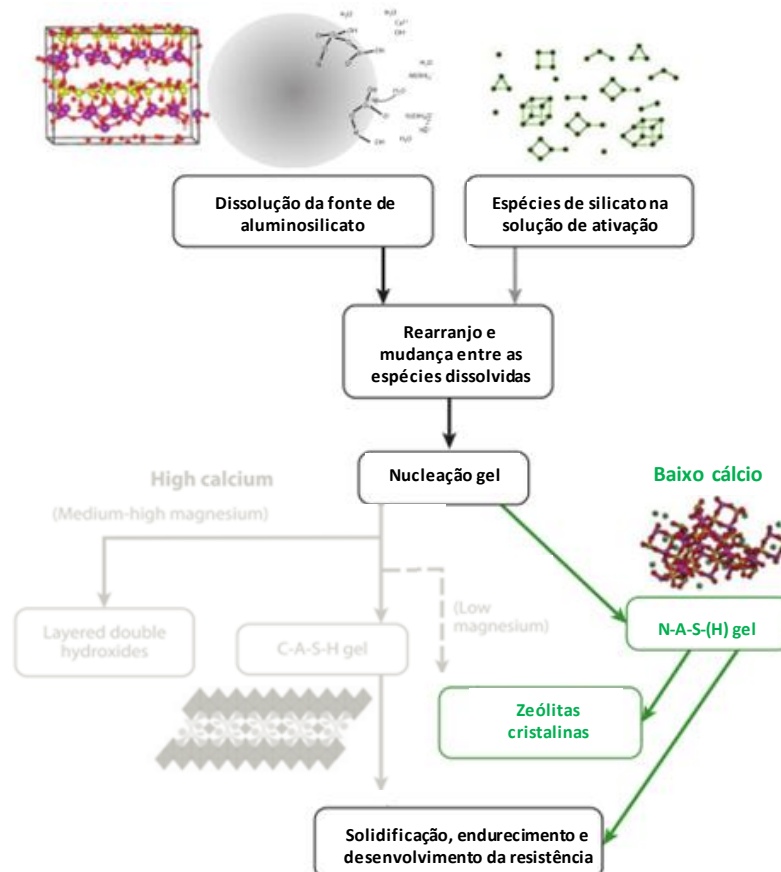


Figura 10 - Processo de reação e formação de produtos de geopolimerização (PROVIS e BERNAL, 2014b)

O termo **N-A-S-H** é a abreviação para o gel sódio aluminossilicato formado, sendo um produto de natureza amorfa ou semi-cristalina (FERNANDEZ-JIMENEZ e PALOMO, 2009).

O gel se apresenta na forma $M_2O.mAl_2O_3.nSiO_2$, onde normalmente m , que representa a parcela do álcali é aproximadamente 1 e n varia entre 2 e 6 (DAVIDOVITS, 1991). A água não é um componente estrutural importante no gel, por isso muitas vezes o mesmo é referido também como N-A-S-(H) (PROVIS e BERNAL, 2014).

No que diz respeito à presença do Si no gel, sabe-se que o mesmo é proveniente tanto da parcela de precursor, como do ativador, sendo que no uso de silicato, o Si é imediatamente incorporado ao gel devido a elevada solubilidade de sua fonte de origem. No entanto é o grau de polimerização da solução que é dependente da relação SiO_2/Na_2O (FERNANDEZ-JIMENEZ e PALOMO, 2009). Dessa forma, a presença de Si e Na são determinantes na formação do N-A-S-H.

As espécies dissolvidas interagem formando estruturas mais polimerizadas para precipitar como N-A-S-H quando o sistema atinge a saturação. A presença de sílica altamente polimerizada afeta a cinética de formação de gel N-A-S-H, retardando o grau de reação e a taxa de cristalização de zeólitas (FERNANDEZ-JIMENEZ e PALOMO, 2009).

As **zeólitas** apresentam uma estrutura muito próxima ao gel aluminossilicato gerado na geopolimerização, por isso o mesmo pode ser considerado como um precursor onde estas são hidrotermalmente geradas (PROVIS, LUKEY e VAN DEVENTER, 2005a). A formação de tal produto está relacionada tanto ao gel precursor anteriormente formado (N-A-S-H) como aos critérios de síntese utilizados na produção do geopolímero.

Apesar de os geopolímeros serem considerados amorfos, alguns estudos mostram que em certas condições a síntese do mesmo resulta na formação de zeólitas cristalinas ou nanocristalina. Em amostras sintetizadas sem a presença de sílica dissolvida a formação de zeólitas é abundante, já quando a concentração de sílica do ativador é superior, a presença de tais cristais é reduzida (LLOYD, 2009).

Outra questão importante relacionada à formação de zeólitas é o conteúdo de água no sistema e a temperatura de sintetização. As zeólitas são normalmente formadas para um elevado conteúdo de água em uma elevada temperatura, porém não se tem uma distinção clara perante as condições que cada um é gerado (PROVIS, LUKEY e VAN DEVENTER, 2005a).

Ainda sobre a temperatura na síntese de zeólitas, avaliando diferentes temperaturas de cura para geopolímeros, Lloyd (2009) observou uma maior velocidade de formação de zeólitas com incremento de temperatura. O autor ainda afirma que o produto será o mesmo independente da temperatura de síntese, tendo apenas uma mudança na sua velocidade de cristalização.

2.2.2. Fatores e relações importantes para geopolimerização

Nesse contexto, devido à importância da química do sistema, assim como as condições da cura, surgem alguns parâmetros que são determinantes na formação de um material de qualidade. Entre os principais estão as relações entre os óxidos, sendo estas representadas sempre na forma molar. Entre as mais importantes destaca-se a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, que relaciona os dois principais óxidos dos precursores, podendo ser acrescentado ao cálculo o SiO_2 proveniente do ativador. Também a relação $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (sendo M referente ao álcali utilizado como ativador) e $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que relacionam a parcela de álcali aos precursores.

A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é importante para determinar características como resistência mecânica e ao fogo. Como exemplo disso, Duxson et al. (2005) observaram na ativação do metacaulim com silicato de sódio que relações Si/Al inferiores a 1,4 geram pastas com grandes poros interconectados. Já amostras com relação superior a 1,65 apresentam uma porosidade com pequenos poros distribuídos.

O teor de tais óxidos também é determinante na formação do material. Um exemplo disso é o processo de despolimerização (DP) proposto para a ativação da escória de alto forno, que está diretamente relacionado com a química dos precursores (DUXSON e PROVIS, 2008). Aplicando a Eq. (1) pode se calcular a “facilidade” dos materiais precursores reagirem, onde um elevado DP indica maior reatividade das redes de silicato. Maiores teores de sílica geram um menor DP, que significa uma menor reatividade ou dificuldade destes materiais reagirem.

$$DP = \frac{n(\text{CaO}) - 2n(\text{MgO}) - n(\text{Al}_2\text{O}_3) - n(\text{SO}_3)}{n(\text{SiO}_2) - 2n(\text{MgO}) - 0.5n(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (\text{equação 1})$$

Com relação a maior reatividade de ligações Al-O-Si em relação a Si-O-Si, é importante considerar as propriedades ácido-base dos aluminatos e silicatos, onde a coordenação tetraédrica do Al^{3+} e do Si^{4+} tem raio de 0,39 e 0,26 respectivamente, o que indica maior acidez para Si^{4+} e conseqüentemente uma ligação mais forte para Si-O (GARTNER e

MACPHEE, 2011). Dessa forma, mesmo essa equação sendo para a escória de alto forno, ela serve como indicativo de reatividade dos precursores. Avaliando tal equação, se a mesma pode ser aplicada para outros materiais, uma maior presença de alumina pode proporcionar uma maior reatividade para as cinzas volantes classe F⁸ perante a classe C.

Além da relação molar SiO₂/Al₂O₃ intrínseca dos precursores, o aumento da mesma é possível a partir da adição de um silicato solúvel. A adição de tal material afeta a cinética das reações (RODRÍGUEZ, 2012), melhorando as propriedades físicas dos geopolímeros (DAVIDOVITS, 1991).

Outra relação importante é a Na₂O/SiO₂, uma vez que o grau de polimerização está conectado com a mesma, podendo estes materiais serem provenientes do precursor como em alguns casos do ativador. Criado et al. (2008), avaliando a relação SiO₂/Na₂O somente do ativador alcalino com adição de sílica solúvel para ativação de cinza volante, observaram a formação de geopolímeros a partir da variação da relação entre 0,19 e 1,17. Os autores constataram que com o aumento desta relação há variação de estruturas de silicato monomérico em dímeros, trímeros cíclico e linear, conseqüentemente um maior grau de polimerização. Analisando a variação dessa relação, Gao et al. (2014), utilizando metacaulim com ajuste do teor de SiO₂ com silicato de sódio, observaram uma menor quantidade de poros em pastas geopoliméricas, conseqüentemente uma maior resistência mecânica para a relação 0,75. Já Vargas et al. (2011) observaram na ativação de cinza volante com NaOH, que as relações Na₂O/SiO₂ de 0,2 e 0,4 apresentam uma diferença significativa perante a resistência à compressão. O segundo apresentou um fator de aumento de 10 vezes em amostras de argamassa curadas por 180 dias

A relação Na₂O/Al₂O₃ é similar à Na₂O/SiO₂, mas tem como parcela sólida a alumina, que normalmente é encontrada em precursores em menores teores que a sílica, esta relação tem grande importância nos geopolímeros por controlar algumas reações (DUXSON et al., 2006); (FERNANDEZ-JIMENEZ et al., 2006). Neste contexto, Rahier et al. (2007) observaram um maior calor de reação em pastas para a relação N/A = 1, da mesma forma um maior desempenho mecânico, podendo assim ser considerada a relação ideal. Essa relação também é utilizada por autores como Duxson et al. (2006) e Duxson et al. (2005). Outro fator

⁸ Do ponto de vista da composição mineralógica e propriedades, as cinzas volantes são divididas em duas categorias, que se distinguem principalmente pelo teor de cálcio. A cinza classe F contém mais de 70% de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, já a cinza classe C, contém menos de 50% de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, tipicamente 15 a 40% de CaO (ASTM c618).

importante de tal relação molar são os óxidos presentes no precursor. A carga negativa relacionada com a substituição de silício por alumínio tetraédrico é compensada pela presença de álcalis na estrutura. Provis et al. (2009) ainda comentam que a relação estequiométrica ($M+/Al = 1$, M= metal alcalino) apresenta as melhores propriedades perante ligações químicas. Com o excesso de álcalis há a presença de ligações falsas de hidrogênio associadas a algumas ligações, o que altera o balanço de cargas da estrutura.

A **cura** é um fator importante em geopolímeros, principalmente frente à temperatura e à umidade. O fator temperatura é importante para acelerar as reações de dissolução dos silicatos e aluminatos e conseqüentemente acelerar as etapas de incremento de resistência (RODRÍGUEZ, 2012). Como exemplo, Granizo, Palomo e Fernandez-Jimenez (2014) avaliaram a cura de geopolímeros baseados em metacaulim em temperaturas de 25 e 85 °C e observaram um maior grau de reação com o uso de elevada temperatura para as primeiras idades de cura. Da mesma forma, os autores verificaram que com o incremento de temperatura, há aumento de Si dissolvida no sistema, o que indica uma maior quantidade de ligações Si-O. Já Criado, Fernández-Jiménez e Palomo et al. (2010) analisaram a cura de cinza volante em 85°C em ambiente com umidade superior a 90% e com 40-50%, verificando um aumento da resistência mecânica de pastas superior a 3 vezes para o primeiro caso. Além disso, também observaram a produção de um material mais denso e compacto, onde o alto teor inicial de alumina ligou-se com a sílica, formando um material com boas propriedades mecânicas ao longo do tempo.

A **água** pode afetar o desempenho de forma positiva ou negativa, pois quando utilizadas em pequenas quantidades aumenta o poder de ativação dos precursores, auxiliando as etapas de policondensação e endurecimento. Entretanto teores muito reduzidos prejudicam a homogeneidade da mistura. Com teores elevados, cristais maiores são formados, o que implica uma menor resistência mecânica do material (BOCA SANTA, 2012). Apesar da água não apresentar uma importância estrutural, a mesma é fundamental para possibilitar a homogeneidade e trabalhabilidade da mistura.

2.3. MATÉRIAS PRIMAS

Como já apontado anteriormente nesta revisão, as matérias primas utilizadas em geopolímeros são basicamente fontes de aluminossilicato e um ativador alcalino. Esses aluminossilicatos

devem apresentar uma quantidade considerável de material amorfo, assim como uma dimensão granulométrica adequada. Já o ativador deve apresentar um pH elevado o suficiente para conseguir dissolver a parcela amorfa do precursor sólido. Entre os mais usuais destacam-se como precursores sólidos as escórias granuladas de alto-forno, as argilas calcinadas e as cinzas da queima do carvão mineral, e como ativadores, silicatos e hidróxidos, que podem ser utilizados separados ou combinados. O foco desta dissertação será a utilização de resíduos (cinza pesada, lodo de caulim calcinado e cinza de casca de arroz). Maiores informações sobre os demais precursores poderão ser encontradas em Provis e Deventer (2009); Shi, Krivenko e Roy (2006) e Duxson e Provis (2008).

2.3.1. Precursores

2.3.1.1. Argilas calcinadas

A utilização de argilas calcinadas como precursor em geopolímeros é realizada com sucesso (MACKENZIE, 2009; DUXSON, LUKEY e VAN DEVENTER, 2006). O material de mais elevada pureza é o caulim que poderá ser ativado termicamente para formar o metacaulim, sendo o mesmo utilizado em larga escala. Também podem ser utilizadas outras fontes provenientes de processos alternativos, como é o caso da produção de um material a base dos resíduos da indústria papelreira (GARCÍA et al., 2008). Estes resíduos apresentam um menor custo agregado e uma redução no impacto ambiental gerado. Com o objetivo de entender melhor estes materiais, será realizado uma revisão bibliográfica das principais características dos mesmos como matéria prima e quando da sua utilização em geopolímeros.

O caulim, que é o mais tradicional entre os utilizados, consiste em um minério a base de aluminossilicato hidratado, que se encontra muito próximo à superfície terrestre e é de grande importância para diversos setores da indústria. O Brasil representa 6,4% (2,2 Mt) da produção mundial, tendo como principais consumidores os setores de produção de papel e cerâmicas (DNPM, 2013a). Porém, para permitir a utilização desse material nessa indústria, a pureza do caulim deve ser superior a 90%, por isso muitas vezes são necessários processos complementares de beneficiamento. Nesse processo é gerado o caulim de elevada pureza e um resíduo à base de caulinita com algumas impurezas (BARATA e ANGÉLICA, 2012).

A partir do material com elevada pureza é produzido o **metacaulim**. O processo consiste na calcinação do mineral em uma faixa entre 500 e 850 °C, o qual proporciona a dextrificação da água presente na estrutura, transformando assim um material previamente cristalino em amorfo (BICH, AMBROISE e PÉRA, 2009; PROVIS e BERNAL, 2014). Atualmente é um dos precursores mais tradicionais utilizados em geopolímeros e apresenta uma elevada reatividade, sendo esta relacionada ao tamanho da partícula, pureza e cristalinidade do caulim utilizado (PROVIS e BERNAL, 2014).

Devido ao elevado custo associado à produção do metacaulim, e até mesmo pelo fato de o caulim já ser bastante utilizado em outras indústrias, surge a necessidade de buscar fontes alternativas para produzir um material com características similares. Nesse contexto surge o próprio resíduo gerado na produção do caulim puro.

Este lodo é obtido durante o processo de beneficiamento do caulim (quadros em azul da Figura 11) onde o material remanescente normalmente é tratado como resíduo, sendo destinado a lagoas de sedimentação (quadro vermelho da Figura 11). O material após seco de forma natural pela evaporação da água livre permanece armazenado, e com o tempo passa a integrar a paisagem, servindo como base para vegetação rasteira (Figura 11). No caso do lodo de caulim da região norte do país, até mesmo o resíduo apresenta uma pureza apropriada para possibilitar seu uso como material pozolânico (BARATA e ANGELICA, 2011), visto que o mesmo é proveniente de uma matriz caulínica de elevada pureza. Assim, esse lodo, quando calcinado em temperaturas adequadas, apresenta características muito similares ao metacaulim (SOUZA, 2003).

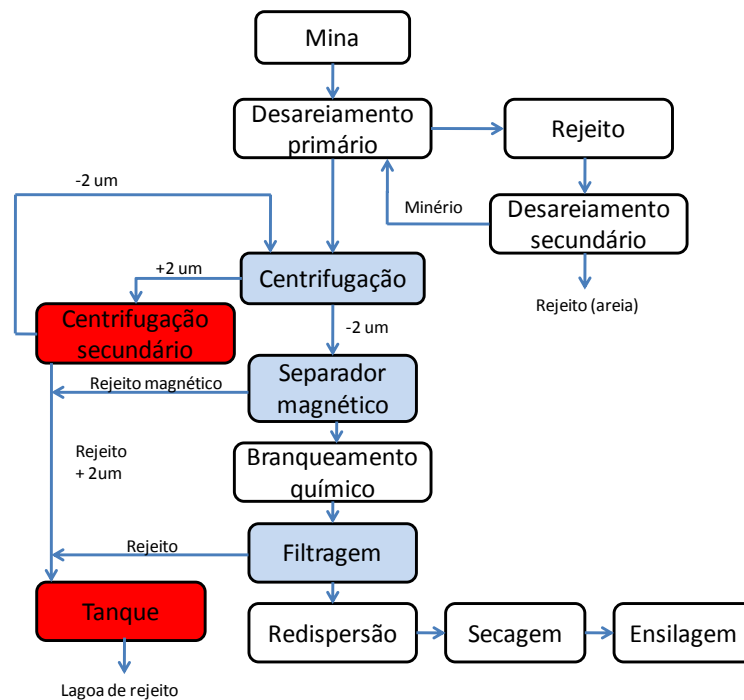


Figura 11 - Fluxograma do processo de beneficiamento de caulim (BARATA, 1998)



(a)

(b)

Figura 12 - Bacia de decantação do lodo de caulim (a) bombeamento do lodo para as lagoas (b) lagoa de decantação após secagem (BARATA, 1998)

Do total gerando, aproximadamente 26% é resíduo, o que representaria 0,55 Mt/ano, somado ao estoque acumulado superior a 10 Mt (BARATA e ANGÉLICA, 2012). O resíduo do beneficiamento do caulim apresenta em sua composição aproximadamente 92% de caulinita e teores de quartzo (dióxido de silício, SiO_2) e anatásio (óxido de titânio, TiO_2) como impurezas (BARATA e ANGÉLICA, 2012). A calcinação deste material possibilitaria a produção de

0,47 Mt/ano de um material com características similares ao metacaulim (BARATA e ANGÉLICA, 2011). Esse material já vem sendo estudado há alguns anos para a utilização como material pozolânico como adição em concretos de cimento Portland (BARATA, 1998; SOUZA, 2003). O primeiro autor avaliou a calcinação em temperaturas de 700 °C a 900 °C, e verificou que o intervalo entre 700 °C e 800 °C proporcionou uma maior reatividade ao material. Já Souza (2003) utilizou esse material calcinado a 750 °C como adição ao cimento Portland e obteve resultados satisfatórios. Posteriormente, Barata e Angélica (2011) avaliaram várias temperaturas de calcinação para lodos de diferentes empresas e observaram novamente que a mais adequada é a de 750 °C.

2.3.1.2. Álcali-ativação de argilas calcinadas

Sobre a utilização de metacaulim em geopolímeros, Duxson et al. (2006) afirmam que esse material pode ser empregado consistentemente, com propriedades previsíveis tanto durante a preparação do material, quanto no desenvolvimento de suas propriedades. A reatividade do material é relativa ao tamanho de partícula, com uma maior reatividade para menores dimensões. Isso deve ser realizado principalmente com o controle no processo de calcinação, moagem e da qualidade do mineral utilizado.

Um fator importante na utilização de metacaulim está relacionado à presença do alumínio em suas ligações atômicas. Duxson et al. (2006) comentam que a liberação de alumínio na solução pela fonte de aluminossilicato sólido controla a taxa, estequiometria e duração da reação. Outra característica desse material é sua elevada área superficial, o que conseqüentemente causa uma maior reatividade inicial, assim como uma maior quantidade de água necessária na mistura.

A velocidade de reação para formação dos produtos, assim como a natureza dos mesmos são dependentes do precursor utilizado, apresentando peculiaridades para cada material. Normalmente os geopolímeros à base de metacaulim apresentam as seguintes etapas (PROVIS, YONG e DUXSON, 2009):

- a) ataque alcalino na estrutura de metacaulim resultam na liberação de espécies de silicato e aluminato na solução;
- b) as interações entre as espécies dissolvidas e pelo silicato presente na solução ativadora, levam à formação de oligômeros de aluminossilicato;

- c) a dissolução prossegue até onde a dissolução do aluminato é suficientemente alta para desestabilizar a solução do silicato com consequente precipitação de espécies dissolvidas para início de formação do gel;
- d) o gel polimérico inicia seu desenvolvimento do ponto onde o material inicia a solidificação. O tempo necessário para isso depende em grande parte da concepção da mistura e da temperatura de cura, assim como a presença de outros contaminantes.

Por muitos anos pesquisadores propuseram modelos para geopolímeros à base de metacaulim, entre eles Davidovits (1991) propôs uma representação estrutural baseada em diferentes zeólitas, selecionadas de acordo com a relação Si/Al e pela espécie do cátion alcalino. No entanto, o pesquisador não indicou o papel da água ou como a desordem estrutural influencia na conectividade das ligações. Provis, Yong e Duxson (2009) acrescentam que a pesquisa realizada por Barbosa, Mackenzie e Thaumaturgo (2000) conquistaram avanços importantes neste tema. Os autores agregaram para o modelo estrutural proposto por Davidovits um diagrama estrutural relacionando à água com os cátions dos álcalis associados com a estrutura de aluminossilicato.

Pela dificuldade de uma representação confiável perante o método proposto, aqui são expostas algumas características que descrevem geopolímeros à base de metacaulim (PROVIS, YONG e DUXSON, 2009):

- a) a estrutura do gel é a de um aluminossilicato com equilíbrio de carga, com a ordem local fortemente similar ao observado em zeólitas e relacionados minerais aluminossilicatos;
- b) as características estruturais são determinadas pela relação Si/Al e pela natureza do cátion alcalino presente;
- c) cada ligação de alumínio tetraédrico é equilibrada pelo cátion de um metal alcalino. O cátion de metal alcalino não vai associar-se diretamente com o átomo do Al, e sim com um ou mais átomos de oxigênio em torno do alumínio;

- d) o gel formado em uma relação estequiométrica ($M^+/Al = 1$), quando bem curado, é predominantemente conectado e possui apenas algumas não-pontes de oxigênio, porém, se possuir excesso de álcalis ou se encontrar mal curado, ocorrerão sítios de “não-pontes” de oxigênio associados com algumas posições de enquadramento;
- e) a escassez de hidroxilas ligadas à estrutura significará que a água presente esta geralmente localizada nos poros, e estes poderão estar na escala de nanoporos até macroporos em proporções variáveis, dependendo da química e do histórico térmico da amostra;
- f) dentro da estrutura, $Al^{(IV)}-O-Al^{(IV)}$ a ligação é desfavorecida, a preferência é termodinâmica, onde sítios de Al tendem a ser cercados por vizinhos de Si em uma estrutura geopolimérica totalmente coordenada.

As principais características microestruturais da pasta são resistência mecânica, que está relacionada a sua composição, principalmente a relação Si/Al, que também é determinante para a porosidade da matriz ligante. Essa por sua vez é uma das características responsáveis por características que melhoram a durabilidade do geopolímero (DUXSON et al., 2005).

Para a ativação de metacaulim com solução de NaOH há a formação de estruturas predominantemente do tipo sodalita⁹ com algumas fazes zeolíticas. Já o uso de silicato apresenta certa similaridade, porém favorece a formação de uma menor quantidade de “n” nas ligações $Q^4(nAl)$. Com isso, sistemas de baixo Si favorecem a formação de zeolitas e as de alto Si são mais resistentes à cristalização, de modo que a adição de silicato proporciona um sistema mais homogêneo (PROVIS e BERNAL, 2014).

A relação SiO_2/Al_2O_3 do geopolímero produzido com metacaulim ou materiais similares é dependente da composição do precursor, onde o aumento dessa relação se dá com a adição de silicato de sódio. Já a relação Na_2O/SiO_2 pode ser ajustada com a adição de um ativador. Entre os trabalhos observados, várias são as relações Na_2O/SiO_2 estudadas. No trabalho de Gao et al., (2014) esse teor variou entre 0,5 e 1, obtendo-se um maior desempenho mecânico com 0,66, porém, é indicado para produção de cimentos geopoliméricos uma relação variando entre 0,21 e 0,36 (DAVIDOVITS 1985 apud VARGAS 2006).

⁹ Mineral a base de silicato de sódio com cloro ($Na_4Al_3(SiO_4)_3Cl$)

2.3.1.3. Cinzas da queima do carvão mineral

No processo de queima do carvão mineral, basicamente dois resíduos são formados. Um material leve, que se apresenta na forma de pó muito fino transportado pelos gases da combustão, denominado **cinza volante** ou leve. O outro que se apresenta de forma mais grosseira e não consegue ser transportado pelos gases, ficando assim depositado no fundo do forno, denominado **cinza pesada**. Ambos materiais são constituídos predominantemente por óxidos de silício (SiO_2) e de alumínio (Al_2O_3), sendo que os óxidos de ferro (Fe_2O_3) e cálcio (CaO) são dependentes do tipo de carvão.

A origem da matéria orgânica e as características físicas como pressão e temperatura durante a formação do carvão são determinantes para a qualidade do mesmo perante seu poder calorífico, o qual é inversamente proporcional ao percentual de geração de cinzas (*grade*). No caso do Brasil tem-se um percentual de aproximadamente 80% de geração de cinza volante e 20% de cinza pesada para o total de cinza, sendo isso dependente da cinza e do processo de combustão utilizado.

Perante a calcinação do carvão mineral dois processos se destacam. O primeiro está relacionado à combustão em leito de arraste, que é o sistema mais importante na região sul do Brasil, responsável por 95% da geração atual. O mesmo produz em torno de 75% de cinza volante (partículas muito finas) e 25% de cinza pesada (partículas grosseiras). O segundo processo é o de leito fluidizado onde a queima é feita em um processo contínuo. Esse processo proporciona um melhor aproveitamento do carvão e uma geração de cinzas diferenciada, podendo a parcela de cinza pesada ser na ordem de 5% (ROHDE et al., 2006). A composição de óxidos para ambos modos de combustão é muito similar, porém características físicas e de reatividade são relativas ao processo.

Segundo Vargas (2006), a cinza volante é constituída predominantemente por fases vítreas. Possuem também fases cristalinas em quantidades menores, principalmente quartzo, mulita, magnetita e hematita. O teor de fase vítrea atribui reatividade a cinza volante, onde a menor dimensão granulométrica e a maior área específica melhoram a eficiência do mesmo como material pozolânico (HOPPE, 2008).

Muitas vezes este material pode ter baixa reatividade, segundo Vargas (2006). Isso pode ser causado devido: (1) a camada superficial vítrea das esferas ser densa e quimicamente estável, a qual protege os constituintes internos, que são porosos, esponjosos, amorfos e reativos; (2) as ligações vítreas de sílica-alumina com elevada quantidade de Si e Al, e baixas quantidades de Ca, estão fixas, sendo que estas ligações deverão ser quebradas para a atividade ocorrer. Esses fatores também são válidos para a cinza pesada, no entanto, por apresentarem grãos mais grosseiros, necessitam também de processo de moagem para obtenção de uma partícula menor e mais reativa.

Outro fator determinado pela origem do carvão é a composição química das cinzas, sendo variável em diferentes locais do mundo. A Tabela 1 apresenta algumas composições para cinzas pesadas de diferentes origens. Em estudo realizado nas principais geradores de cinzas no Brasil, (ROHDE et al., 2006) identificaram a predominância de cinzas com teores de SiO₂ superiores a 60%, o que é similar aos de vários países, com exceção da Tailândia e Itália.

Tabela 1 - Composições de cinzas pesadas observadas por alguns pesquisadores pelo mundo

| Autor | Chindaprasirt et al. | Haq et al. | Xu et al. | Kim et al. | Rohde | Rohde | Rohde |
|--------------------------------|----------------------|------------|-----------|---------------|--|---|--|
| Origem | Tailândia | Itália | China | Coreia do sul | Usina termoeletrica de Charqueadas - Brasil - RS | Aracruz celulose S.A Guaíba - Brasil - RS | Usina termoeletrica Presidente Médici Candiota - Brasil - RS |
| Ano | 2009 | 2014 | 2010 | 2012 | 2006 | 2006 | 2006 |
| SiO ₂ | 38,8 | 46,2 | 61,17 | 58,3 | 63,3 | 62,5 | 66,7 |
| Al ₂ O ₃ | 21,3 | 27 | 26,78 | 22,2 | 24,5 | 24,6 | 19,2 |
| Fe ₂ O ₃ | 12,1 | 10,61 | 4,35 | 7,62 | 4,5 | 3,9 | 9 |
| CaO | 16,5 | 9,07 | 2,06 | 4,4 | 1,31 | 4,7 | 0,6 |
| TiO ₂ | 0,8 | 2,6 | 0,95 | - | 0,98 | 0,98 | 0,72 |
| K ₂ O | 2,5 | 1,41 | 1,54 | - | 1,6 | 1,1 | 1,2 |

2.3.1.4. Ativação de cinzas da queima do carvão mineral

O gel formado pela ativação de cinzas volantes com baixo teor de cálcio é muito similar ao obtido para o metacaulim, onde são formadas estruturas tetraedrais de N-A-S-(H) (PROVIS; BERNAL, 2014). Complementarmente os autores ainda afirmam que a estrutura de gel para cinza volante é predominantemente de natureza Q⁴ com distribuição de Q⁴(1Al), dependendo da relação Si/Al reativa da cinza, assim como o conteúdo de sílica do ativador. A maioria dos trabalhos realizados utiliza a cinza volante (CRIADO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2007; PALOMO, GRUTZECK e BLANCO, 1999), mas devido à semelhança desta com a cinza pesada, os produtos formados e reações existentes são muito similares.

Algumas diferenças na ativação de cinzas volantes e pesadas foram analisadas por Chindaprasirt et al. (2009), sendo os materiais originários da queima do carvão na Tailândia, as quais possuíam aproximadamente 60% de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, tanto para na parcela leve quanto na pesada. Os geopolímeros de cinzas volantes ativadas com hidróxido de sódio apresentaram uma melhor resistência mecânica (24~35 MPa) quando comparados às misturas com cinza pesada (9~18 MPa). Observando a microestrutura dos geopolímeros, os autores identificaram que para a cinza volante, boa parte do material não reagido era composto principalmente por grãos maiores. Para as misturas com cinza pesada foi constatada a presença de carvão, assim como partículas irregulares e porosas, o que provavelmente enfraqueceram a matriz geopolimérica.

Para a ativação da cinza volante Criado, Palomo e Fernandez-Jimenez (2005), utilizando uma cinza classe F, observaram um melhor resultado de resistência mecânica (~55 MPa) para ativação com NaOH em ambiente de elevada umidade. Já Silva et al. (2014) observaram para uma cinza volante classe F um melhor desempenho mecânico aos 90 dias (~18 MPa) para argamassa ativada com NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para uma relação C/S de 0,05, sendo a cura em 80 °C nas primeiras 24 horas.

Para a ativação de cinza pesada, Kim et al. (2012) obtiveram 52 MPa com hidróxido de sódio em uma concentração de 12 e 15 M aos 28 dias. A cura desses geopolímeros foi feita durante 48 h a 60 °C. Já Xu et al. (2010) usando cinza pesada proveniente da queima em leito fluidizado circulante, obtiveram um geopolímero com resistência de aproximadamente entre 21,7 e 32,7 MPa, usando silicato de sódio como ativador para uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 2,14 e 2,41. É importante observar que a composição da cinza pesada utilizada por Xu et al. (2010) é muito similar às cinzas geradas no Brasil, porém o tipo de combustão é diferente.

Utilizando cinza pesada brasileira proveniente da região sul, Boca Santa (2012) estudou algumas combinações com metacaulim variando as concentrações de ativadores. Segundo a autora o melhor desempenho foi obtido para misturas com uma relação 2:1 (cinza pesada: metacaulim) com uma concentração de NaOH de 15 mols/l.

Normalmente a cinza volante apresenta uma área superficial maior que a cinza pesada, assim como um índice de amorfismo superior, por isso é esperado uma maior facilidade na ativação da cinza volante. Em casos onde se deseja uma maior resistência mecânica, a cinza pesada

pode passar por um processo de beneficiamento como separação e moagem, o que aumentaria sua área específica, isso causaria um aumento de custo para o material, mas em determinadas circunstâncias poderia tornar seu uso viável. Outra alternativa seria beneficiá-la a partir da retirada de resíduos de carvão.

2.3.2. Ativadores

O ativador em geopolímero necessita de um componente alcalino na forma aquosa. Assim, os mais tradicionais são os hidróxidos (Na, Ca, K ...) e os silicatos (Na e K), podendo ainda utilizar carbonatos ou sulfatos (PROVIS e BERNAL, 2014). Usualmente se usa como ativadores a mescla entre silicatos (líquido ou sólido dissolvido em água) e hidróxidos (sólido com dissolução em água) (CRIADO, PALOMO e FERNANDEZ-JIMENEZ, 2005).

Para uma melhor compreensão dos materiais utilizados nessa pesquisa, serão descritos apenas hidróxido e silicatos a base de sódio. Maiores informações sobre os demais podem ser encontrados em Provis (2009), Ingram, Baza e Garci (2002), Bordar et. al (2011) e Aydin e Baradan (2014).

2.3.2.1. NaOH

O NaOH é a base de hidróxido mais utilizado em geopolímeros, sendo o mais barato e com maior disponibilidade, no entanto a natureza altamente corrosiva de tal material requer equipamentos apropriados para sua mistura (PROVIS, 2009). É produzido a partir da eletrólise aquosa do cloreto de sódio. Geopolímeros ativados com NaOH apresentam a tendência de formação de estruturas zeolíticas, que originalmente apresentam uma resistência inferior ao N-A-S-H formado e para alguns sistemas um decréscimo de resistência ao longo do tempo (PROVIS, LUKEY e VAN DEVENTER, 2005). Da mesma forma apresentam uma tendência de formação de eflorescência devido à baixa reatividade antes do endurecimento, o que leva a formação de uma solução rica em alcalis em uma matriz geopolimérica porosa (PROVIS e BERNAL, 2014).

2.3.2.2. Silicato de sódio

O silicato normalmente é produzido a partir da calcinação de um carbonato com uma fonte de sílica em uma temperatura entre 1400 e 1500 °C (FOLETTTO et al., 2006). Os mais tradicionais são os de sódio e potássio, porém o de sódio tem um processo de produção mais simplificado, e seu preço é reduzido, por isso é o mais utilizado.

O silicato de sódio é a combinação de SiO_2 , Na_2O e H_2O , sendo altamente solúvel em água quando originalmente no estado sólido. Representado quimicamente pela equação $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde a relação molar $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, é denominada módulo de sílica. Este módulo pode variar conforme as características necessárias para a composição de um determinado material. Quanto maior for o valor do pH da mistura, maior será sua viscosidade, sendo que este comportamento se obtém a partir de proporcionamentos com relações menores. A relação molar ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1$), representa a equação química básica, representada na Figura 13 pela linha vertical intermediária.

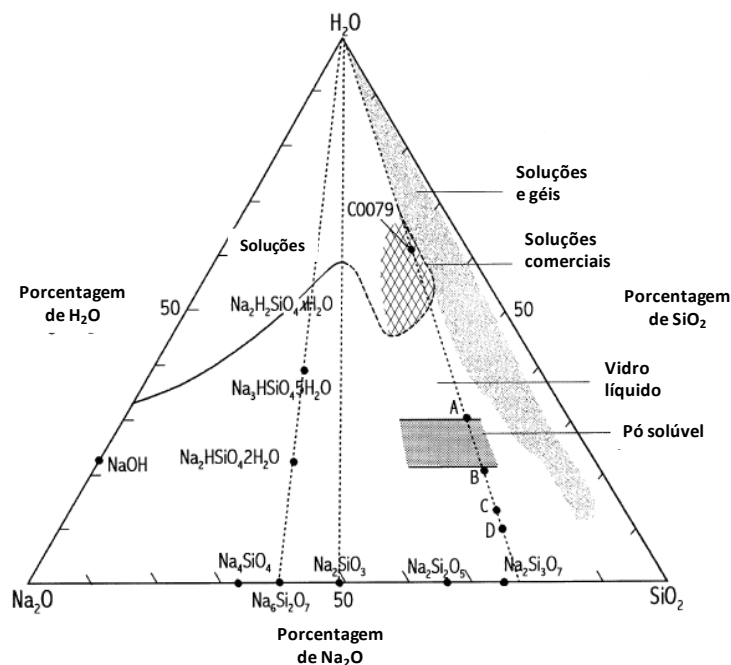


Figura 13 - Diagrama ternário de fases do silicato de sódio (INGRAM et al. 2002)

O ativador exerce uma influência importante no processo de geopolimerização. Para exemplificar esse processo com silicato e hidróxido, um modelo de dissolução e formação da fase hidratada é proposto na Figura 14 com base no estudo realizado por Lloyd et al. (2009). Os autores analisam o comportamento destes ativadores em uma mistura com cinza volante. Com isso, vê-se que na ativação com hidróxido há um período intermediário em que as partículas precisam iniciar a dissolução para que ocorram posteriores ligações. Já para o silicato, onde a sílica apresenta-se no estado dissolvido com algumas moléculas de silício prontas para fazer ligações, onde o aumento da resistência é conquistado mais rapidamente.

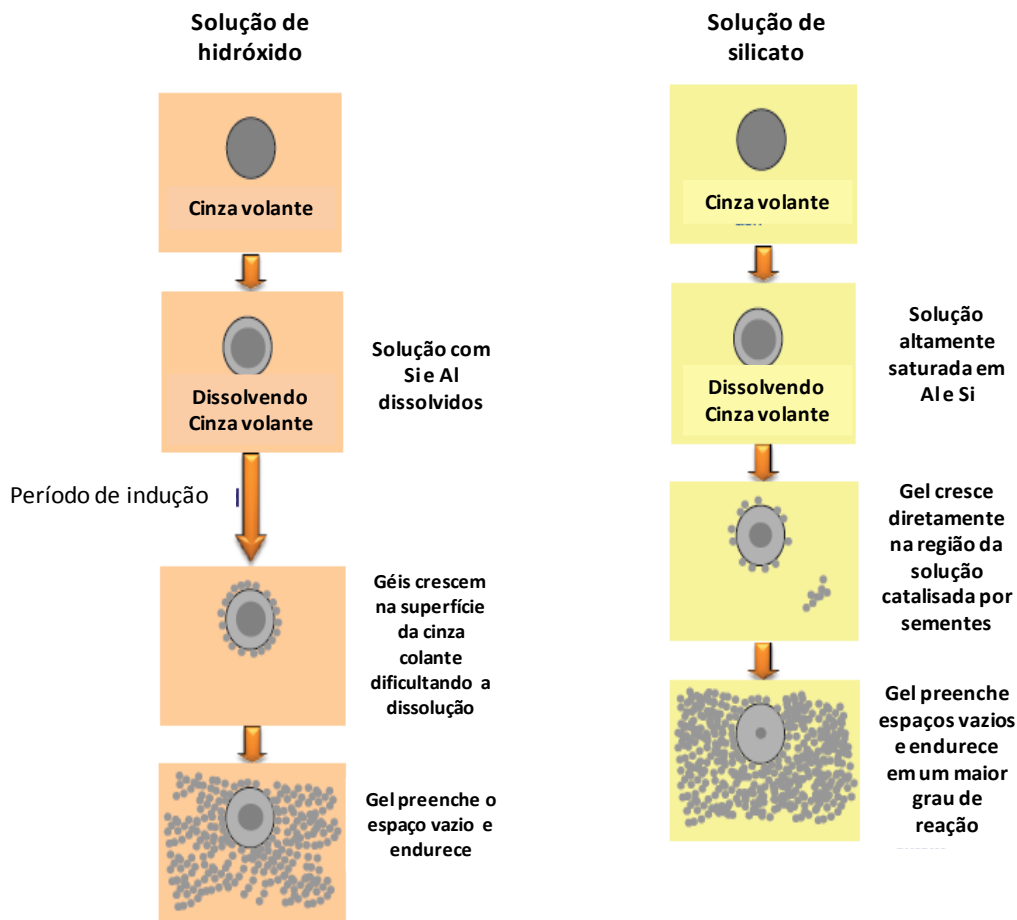


Figura 14 - Processo de ativação com hidróxido e silicato de sódio¹⁰

Segundo (DUXSON et al., 2006), baixos teores de sílica dissolvidos no silicato favorecem a formação de estruturas com alto grau de ordenação em curtos espaços de tempo. Os mesmos autores afirmam que a relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modifica de forma importante o grau de polimerização dos materiais dissolvidos em solução de silicato alcalino.

Um estudo comparativo para álcali-ativação do metacaulim com hidróxido de sódio e silicato de sódio foi realizado por Zhang et al. (2012) e Zhang et al. (2013), que concluíram que a relação Na/Al no processo de geopolimerização representa maior influência no desenvolvimento das reações do que a temperatura e a relação Si/Al . Também foi observado que o uso do silicato de sódio retorna maiores benefícios, uma vez que o mesmo proporciona

¹⁰ Notas de aula apresentadas na disciplina tópicos especiais em engenharia - Produção e caracterização de ligantes e materiais cimentícios de baixo impacto ambiental, ministrada no PPGEC/UFRGS em 2013/3.

melhoras no processo de geopolimerização e ajuda a formar uma pasta mais compacta, conferindo a esses materiais melhores propriedades mecânicas.

2.3.2.3. Silicato de sódio alternativo

Pelo melhor desempenho proporcionado pelo silicato, assim como pelo elevado custo energético e ambiental desses materiais produzidos de forma tradicional, ~300g de CO₂/kg (HEATH, PAINE e MCMANUS, 2014), surge a necessidade de desenvolver ativadores de base silicato de sódio alternativos. Para possibilitar a produção de tal material, com uma reduzida emissão de CO₂, é necessário testar um processo alternativo com menor custo energético utilizando materiais não convencionais de também reduzido impacto ambientais.

Em geopolímeros, o mais tradicional é utilizar o silicato produzido industrialmente, porém alguns trabalhos utilizam algumas fontes de sílica amorfa adicional, que na presença de uma solução alcalina apresentam elevada dissolução, formando um material similar ao silicato. Dessa forma, Živica (2006) sugere a utilização de uma solução de hidróxido em conjunto com a sílica ativa. O autor avaliou misturas com este ativador alternativo e escórias de alto forno, e observou uma melhora no desempenho mecânico quando comparado à ativação com apenas hidróxido de sódio e curados em temperatura ambiente, da mesma forma uma densificação da matriz ligante.

Outra fonte de sílica amorfa é encontrada em cinzas de casca de arroz, e essa possibilidade foi testada por Bernal et al. (2011). Os autores avaliaram um silicato de sódio comercial (SS), um ativador produzido com sílica ativa (SFA) e um baseado em cinza de casca de arroz (RHA) para combinações entre escória e metacaulim. Os autores observaram um bom desempenho mecânico para misturas com ativador alternativo a partir em cinza de casca de arroz, obtendo em algumas situações desempenho superior às encontradas em misturas produzidas com o silicato comercial (Figura 15).

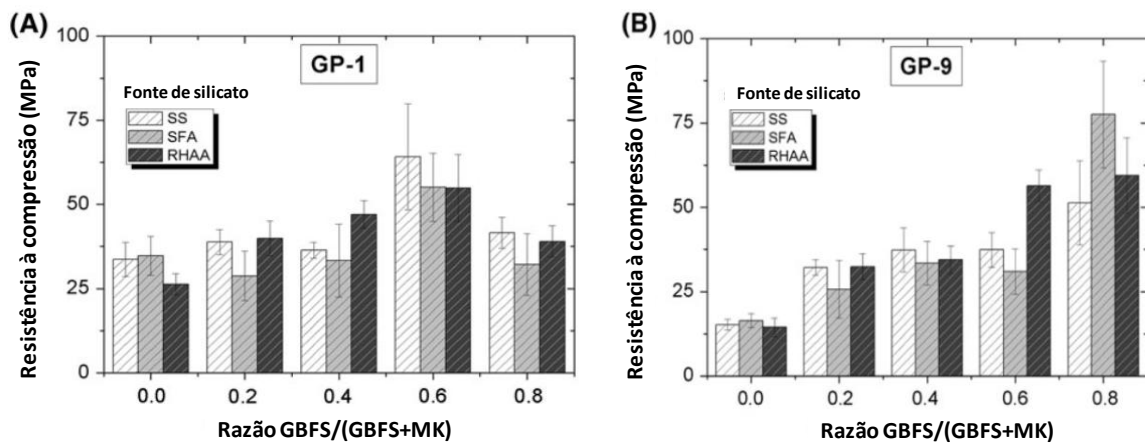


Figura 15 - Resistência à compressão da combinação entre escória granulada de alto forno (GBFS) e metacaulim (MK) com ativadores alternativos (SS – silicato de sódio, SFA – silicato a base de sílica ativa, RHAA – Silicato a base de cinza de casca de arroz) (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ (b) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8$ (BERNAL et al., 2011)

Para os dois casos relatados, ambos ativadores com incremento de sílica amorfa apresentam certa similaridade com o silicato de sódio comercial, visto que o elevado índice de amorfismo do material sólido permitiu uma maior velocidade de reação e formação de silicatos hidratados. Dessa forma, fica claro que é possível produzir um silicato alternativo que propicie tão boas propriedades ao geopolímero como com o silicato comercial.

Usando desse conhecimento, alguns pesquisadores já produziram esse material dissolvendo a sílica presente na cinza de casca de arroz. Kalapathy et al. (2000) primeiramente lavou a cinza de casca de arroz com solução de ácido clorídrico para retirar alguns minerais que também estão presentes como K, Na, Ca, Mg, Fe e Mg, com posterior dissolução da sílica amorfa em solução com NaOH, obtendo 91% de sílica dissolvida para a solução com 1 Mol de NaOH. Já Foletto et al. (2006), utilizando dissolução da sílica amorfa em solução aquosa com NaOH em diferentes temperaturas, observaram uma melhor desempenho, associado à conversão de sílica para situação em que a solução foi obtida entre as temperaturas de 100 e 200 °C em um tempo de mistura de 60 minutos. Porém, a situação ideal foi observada para a mistura em 200 °C durante um período de 30 minutos, chegando a valores superiores a 90% de dissolução da sílica amorfa, conforme mostra a Figura 16.

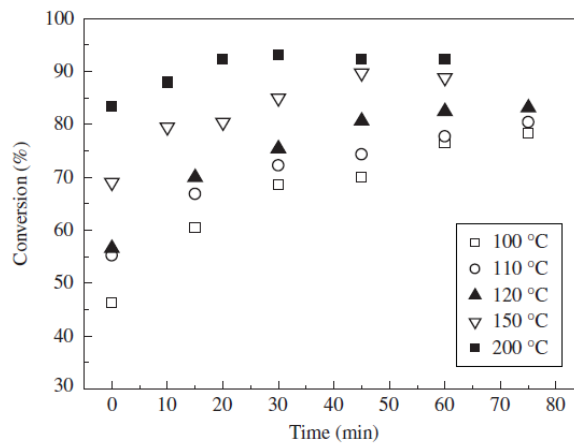


Figura 16 - Porcentagem de conversão da sílica amorfa em função do tempo e temperatura (FOLETTTO et al., 2006)

Neste contexto, este trabalho apresentará outra possibilidade de obtenção deste silicato a partir da dissolução da cinza de casca de arroz, visto este ser um resíduo de grande montante no sul do Brasil. Outro fator importante é a utilização de uma forma alternativa de obtenção, que possibilita um menor gasto energético, tornando-se uma possibilidade interessante testada neste trabalho.

2.4. LACUNAS DE CONHECIMENTO

Apesar da grande quantidade de pesquisas realizadas em todo o mundo, alguns aspectos carecem de uma melhor compreensão. Entre os principais, destacam-se a melhor compreensão do processo de geopolimerização e produtos formados a partir do uso de diferentes precursores. Da mesma forma a obtenção e conhecimento de geopolímeros produzidos a partir de diferentes fontes de ativação.

Perante os precursores, tem-se um amplo conhecimento para os materiais tradicionais com CV, MK e EGAF. Demais fontes de aluminossilicato, que normalmente apresentam uma maior quantidade de impurezas apresentam um processo de geopolimerização não totalmente compreendido, assim como seus produtos formados. Isso se deve principalmente às características de reatividade dos materiais e da presença de diferentes óxidos, que podem causar diferentes reações e produtos.

Outro fator importante está relacionado ao ativador alcalino. A maior quantidade de estudos se baseia na utilização de hidróxido e silicato de sódio, onde o silicato apresenta uma melhora de desempenho considerável. Apesar disso o mesmo necessita de um elevado consumo energético e representativa emissão de CO₂, o que justifica a produção de um silicato alternativo, mais barato e menos impactante ao meio ambiente. Entre as opções estudadas está a utilização de materiais ricos em sílica como cinza de casca de arroz e sílica ativa como incremento para a relação molar SiO₂/Al₂O₃. No entanto, não se tem um amplo conhecimento da parcela dissolvida nem das espécies de silicato formado, o que dificulta a compreensão dos produtos formados. As impurezas presentes nas fontes de sílica também é uma questão importante a ser estudada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Com o intuito de contribuir com a difusão do conhecimento de cimentos geopoliméricos a partir de resíduos de diferentes setores da indústria, planejou-se um programa experimental que respondesse algumas das dúvidas e lacunas existentes na literatura. Os principais aspectos avaliados estão relacionados com os produtos formados, microestrutura e resistência mecânica à compressão. Dois materiais provenientes de resíduos foram utilizados como precursores, sendo os mesmos avaliados separadamente e em composições binárias. Um terceiro resíduo foi utilizado como fonte complementar de sílica na produção de um ativador alternativo. O trabalho deu ênfase para a produção de pastas geopoliméricas, avaliando resistência à compressão e tendo a avaliação de microestrutura como análise complementar.

3.1. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Inicialmente será apresentada uma breve descrição dos métodos utilizados para caracterização dos materiais e dos geopolímeros produzidos, onde os equipamentos utilizados são apresentados. Já na parte de materiais é exposto o processo de beneficiamento ou produção, assim como a caracterização dos mesmos, sendo estes utilizados até o fim da pesquisa. A seguir é apresentada a execução do programa experimental que foi dividido em fases (descritas a seguir), sendo cada uma apresentada em um capítulo independente.

- Fase 1 – **Produção de geopolímeros à base de cinza pesada (CP) como precursor.** Nessa etapa foi utilizada a cinza pesada como precursor, sendo a ativação realizada com hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (SS). Sistemas geopoliméricos com diferentes teores e tipos de ativadores alcalinos foram produzidos com o objetivo de avaliar o efeito da concentração molar, assim como o efeito do conteúdo de silicatos solúveis nas misturas. Os materiais produzidos foram analisados mecanicamente a partir da determinação da resistência à compressão. Complementarmente se avaliou as principais características microestruturais dos produtos formados a partir das diferentes técnicas instrumentais com o objetivo de

entender o comportamento mecânico e o efeito dos diferentes critérios de síntese dos materiais produzidos;

- Fase 2 – **Produção de geopolímeros à base de lodo de caulim calcinado (LCC) como precursor.** Nessa etapa foi utilizado como precursor para a produção de geopolímeros o lodo de caulim calcinado, sendo sua ativação realizada com NaOH e SS. Da mesma forma que na fase anterior, ensaios de caracterização mecânica, física e microestrutural foram realizados;
- Fase 3 – **Produção de geopolímeros à base de sistemas binários com diferentes teores de LCC e CP como precursores.** Nessa etapa a ativação para diferentes relações entre precursores foi realizada com NaOH e SS em diferentes teores. Ensaios de caracterização mecânica e microestrutural também foram realizados para compreender os fenômenos para tais critérios de síntese;
- Fase 4 – **Produção e avaliação de um ativador alternativo baseado em um resíduo agroindustrial.** Com os resultados obtidos na fase 3, foi avaliada a utilização de um ativador alternativo de menor impacto ambiental, o qual é baseado na dissolução da sílica presente na cinza de casca de arroz (CCA) em uma solução de NaOH. As proporções de CCA e NaOH foram ajustadas para obter as condições de síntese anteriormente utilizadas para o silicato comercial. Os resultados de resistência à compressão e microestrutural foram realizados para uma possível comparação com os geopolímeros produzidos nas fases antecedentes.

A Figura 17 relaciona a atividade realizada em cada etapa com os materiais utilizados, assim como os principais ensaios e análises que foram realizados em cada fase. Os processos de beneficiamento aqui apresentados serão melhor detalhados ao longo do capítulo, da mesma forma os ensaios e análises realizados.

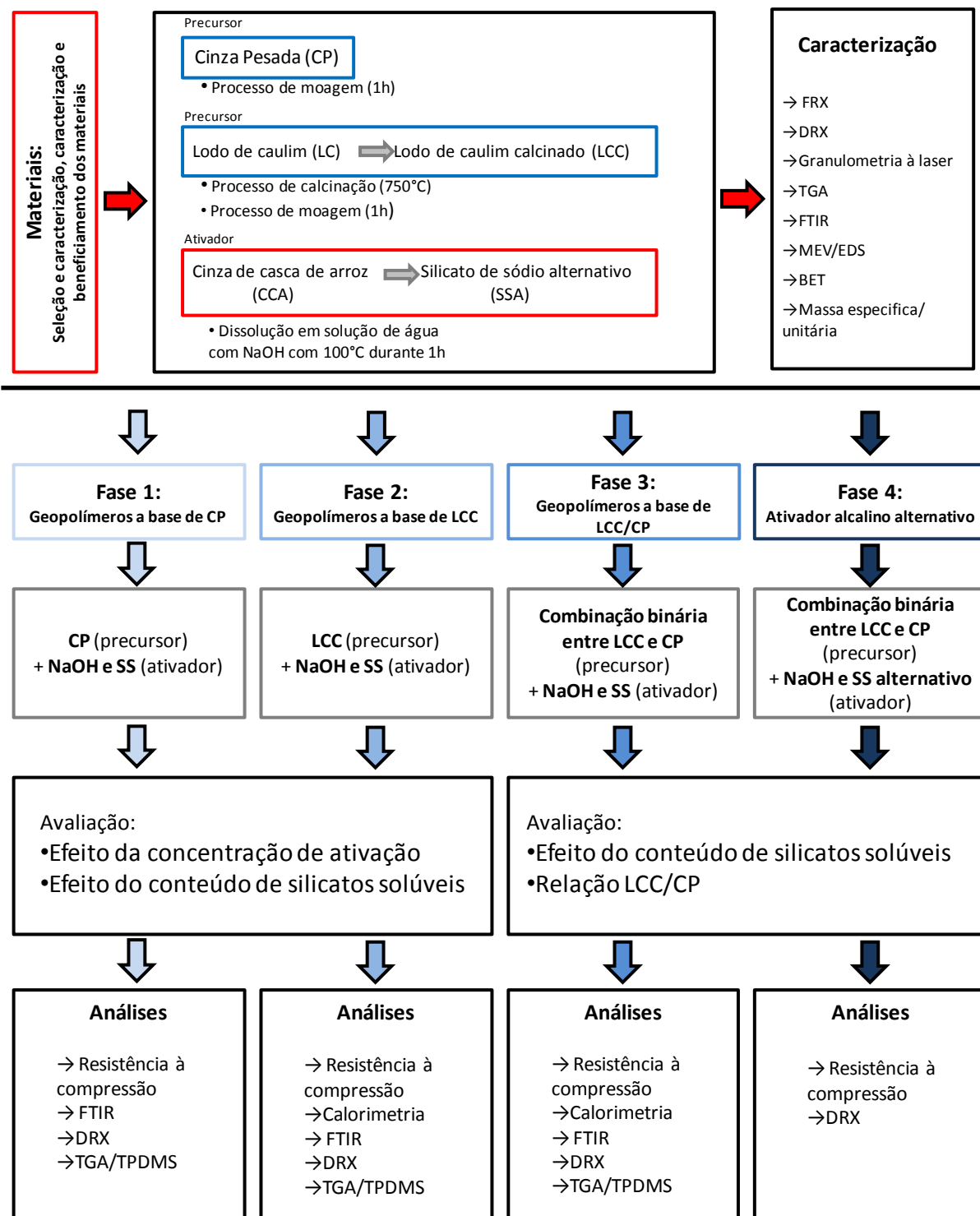


Figura 17 - Programa experimental geral

3.2. MÉTODOS

Os materiais provenientes de resíduos utilizados foram caracterizados a partir de análises químicas e de microestrutura a fim de compreender suas características, assim como

possibilitar o proporcionamento dos geopolímeros à base de tais materiais. A Tabela 2 apresenta as análises realizadas para a caracterização dos materiais. Algumas dessas análises também foram utilizadas para a caracterização dos geopolímeros produzidos.

Tabela 2 - ensaios de caracterização dos materiais e dos geopolímeros produzidos

| Técnica | Objetivo | Equipamento | Características |
|---|---|---|--|
| Fluorescência de raio-X (FRX) | Obtenção da composição de óxidos das matérias-primas. <i>Possibilita o cálculo das relações entre os materiais precursores e ativadores</i> | Shimadzu, modelo XRF1800 LACER/UFRGS | - |
| Difração de raio-X (DRX) | Análise cristalográfica qualitativa da matéria prima. <i>Permite a identificação dos compostos dos precursores e produtos formados nos geopolímeros.</i> | Philips X'Pert MPD Tubo PW 3373/00 detector PW 3011/10 LACER/UFRGS Siemens D5000 (Cu K α 1, $\lambda=1,54178\text{\AA}$) University of Sheffield | passo 0,02°, velocidade 0,5°/min 2 θ (5° a 75°) 2 θ (5° a 55°) |
| Granulometria à laser | Verificação do tamanho médio e distribuição granulométrica das partículas | Cilas, modelo Cilas 1180 Liquid LACER/UFRGS | Faixa de análise 0,04 a 2500 μm Dissolução em álcool isopropílico |
| Área superficial BET | Verificação da área superficial dos materiais | Nova Station A LACER/UFRGS | Atmosfera de nitrogênio |
| Calorimetria | Acompanhamento do fluxo de calor relacionado as reações exotérmicas para as diferentes etapas do processo de geopolimerização. <i>Permite a identificação dos picos de calor referentes as etapas de dissolução e polimerização</i> | Tam Air LAMTAC (UFRGS) | Temperatura da linha de base 25°C e 50°C com mistura interna de 2 min |
| Espectroscopia de infra vermelho com transformada de Fourier (FTIR) | Análise da natureza das ligações químicas entre os átomos constituintes da rede. <i>Permite a identificação das ligações químicas a partir dos níveis de energia .</i> | Perkin Elmer FTIR Spectrometer University of Sheffield | Banda de variação entre 400cm ⁻¹ a 4000cm ⁻¹ com preparação e medição mediante metodologia de pastilhas de KBr comprimidas |
| Análise termogravimétrica (TGA) | Análise da variação da perda de massa ao longo do incremento de temperatura. <i>Permite a identificação das picos de perda de massa, que podem ser relacionada há um específico elemento</i> | Shimadzu TA-60WS LACER/UFRGS Perkin Elmer TGA 4000 com espectrometro para análise de gases acoplado University of Sheffield | 10°C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de nitrogênio de 100ml/min. Temperatura entre 40°C e 1000°C comprimeira isoterma de 1h em 40°C |
| Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | Análise da morfologia das partículas e composição elementar. <i>Permite a análise pontual dos elementos</i> | (MEV/EDS)JSM 5800 (MEV) JMS 6060 CME/UFRGS | Voltagem 20 kV |

A seguir são descritos com mais detalhes as análises realizadas nos geopolímeros produzidos, a fim de facilitar a compreensão do método. Da mesma forma, são expostas informações necessárias de resultados obtidos por outros pesquisadores no uso de tais técnicas, as quais foram utilizadas na análise dos resultados.

3.2.1. Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado para possibilitar a caracterização mecânica dos geopolímeros produzidos. A Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 7215 (1996) indica o método de ensaio para a determinação da resistência à compressão com 3 corpos de prova cilíndricos de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura. Pela mesma considerar argamassa de cimento Portland e devido ao elevado consumo de material para o ensaio, optou-se por utilizar amostras em tamanho reduzido, por isso foi utilizado um corpo de prova cúbico de 2 cm de aresta. Metodologia similar já foi adotada por Costa (2013)¹¹ em sua pesquisa. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada combinação avaliada.

Para poder utilizar amostras em escala reduzida foi necessário primeiramente realizar um estudo sobre a quantidade de amostras necessárias para obter um resultado representativo. Esse estudo envolveu inicialmente etapas de moldagem e preparação das pastas, assim como avaliação das características do equipamento de ensaio. O equipamento utilizado foi uma prensa EMIC DL 20000, com uma célula de carga acoplada de 200 kN com precisão de 1 N, e com um deslocamento de 0,5 mm/min.

Para produção dos corpos de prova, utilizou-se uma fôrma de acrílico, onde a moldagem foi realizada em duas etapas. Inicialmente preencheu-se a fôrma até a metade, realizando o adensamento em mesa vibratória durante 20 segundos. Após o completo preenchimento das amostras a mesma foi adensada por mais 40 segundos. Os tempos de vibração foram definidos a partir de trabalhos preliminares. O processo de mistura foi realizado em argamassadeira de eixo vertical durante 7 minutos em velocidade lenta. Ao completar o procedimento de moldagem a fôrma foi envolvida em filme plástico e mantida em cura com umidade superior a 95%, à temperatura de 50°C. Após um dia nessa condição de cura, os corpos de provas foram armazenados em temperatura ambiente envolvidos em filme plástico.

¹¹ COSTA, E. B. Aproveitamento do resíduo de anodização do alumínio na produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico. Dissertação (Mestrado em engenharia Civil) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 160p. 2013.

3.2.2. Calorimetria isotérmica

Na calorimetria, a reação exotérmica proveniente das reações que ocorrem ao longo do processo de formação do geopolímero pode ser medida, permitindo assim a identificação das fases e também a mensuração do calor total gerado. O ensaio foi realizado em um microcalorímetro da marca Tam Air com misturador integrado, com uma temperatura de estabilização de 25 °C ou 50 °C. O ativador foi adicionado ao precursor, com o auxílio de uma seringa após estabilização da temperatura dos materiais e então foi iniciado o processo de mistura interna, o que possibilitou a medida do calor gerado desde a adição do ativador até a total estabilização da curva de calor. As misturas foram realizadas com os mesmos critérios de síntese determinados para os demais ensaios, sendo a mistura realizada com um total de 3g de precursor e com um tempo de mistura interna de 2 minutos. Após o ensaio, foi sempre verificada a homogeneidade da mistura, em situações em que a mesma não era identificada, o ensaio era repetido.

Segundo Provis (2006), os mais importantes resultados obtidos por meio da calorimetria se enquadram nas seguintes categorias: (a) determinação da relação entre grau de reação e propriedades físicas, e (b) elucidação dos mecanismos de reação. Segundo Zhang et al. (2012), a análise desse resultado com ensaios complementares como DRX, FTIR e MEV/EDS possibilitam uma análise mais consistente.

Em geopolímeros, quando é realizada a mistura interna, é possível acompanhar o fluxo de calor desde a adição do ativador, possibilitando observar a formação do primeiro pico de liberação de calor, que é característico da absorção da solução na superfície do material, que ocorre nos primeiros minutos (YAO et al., 2009). O segundo pico ocorre pela quebra das partículas do aluminossilicato e muitas vezes acontece em paralelo ao primeiro pico (ZHANG et al., 2013). Ambos são dependentes da quantidade de OH⁻ da mistura, o que pode ocasionar a formação de picos sobrepostos, aparentando apenas um.

Um terceiro pico é formado após a dissolução e quebra das partículas, onde as mesmas se reorganizam, iniciando o processo de geopolimerização (ZHANG et al., 2013). Yao et al. (2009) comentam que a geopolimerização para o metacaulim pode ser definido em três estágios: (a) desconstrução, (b) polimerização e (c) estabilização e reorganização, porém esses estágios podem ocorrer de forma separada ou sobreposta, dependendo dos critérios de

síntese. Zhang et al. (2013) propõe um esquema para a cinética das reações para a ativação do metacaulim com NaOH (Figura 18).

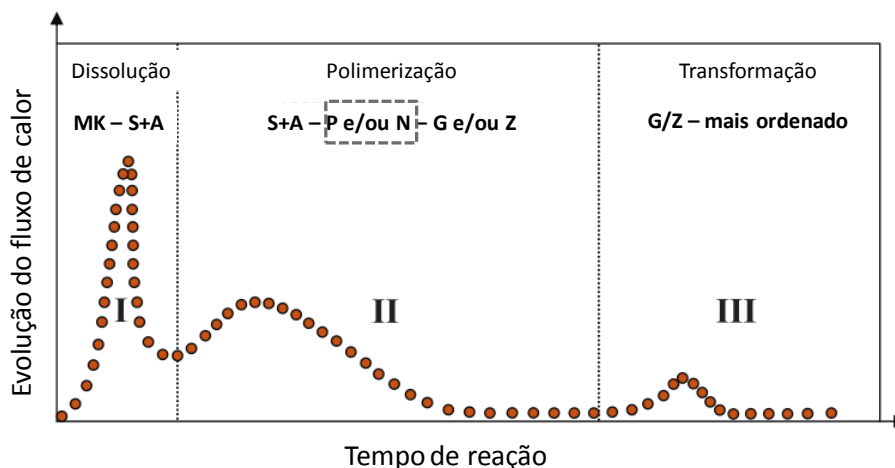


Figura 18 – Esquema da cinética de reação para geopolímeros a base de metacaulim ativado com NaOH por calorimetria isotérmica, MK – Metacaulim, S – SiO₂, A – Al₂O₃, P – fragmentos geopoliméricos, N – núcleos zeolíticos, G – Gel geopolimérico, Z – zeólitas (ZHANG et al., 2012)

Perante a ativação com NaOH tem-se o primeiro estágio relacionado à dissolução das partículas para formação de silicatos e aluminatos (primeiro pico). No segundo, a polimerização dos silicatos e aluminatos resulta na formação de fragmentos geopoliméricos (P) e núcleos zeolíticos (N). No estágio 3, se dá por completa a reorganização das moléculas, tendo a partir dos produtos dissolvidos a formação de gel geopolimérico (G) ou a formação de zeólitas (Z).

3.2.3. Difração de raio X (DRX)

A análise de difração de raio X possibilita a identificação da estrutura cristalina dos materiais, permitindo dessa forma a identificação dos minerais presentes em cada material a partir da sobreposição dos picos característicos. No entanto, materiais com estrutura amorfa não são facilmente identificados.

O ensaio de DRX foi realizado em diferentes equipamentos, por isso, em cada fase será explicitado qual equipamento foi utilizado, as especificações para cada um deles é apresentada na Tabela 2. Entretanto, algumas características são mantidas fixas. O ensaio é

realizado com o material em formato de pó, passante na peneira #200. A moagem tanto dos precursores como geopolímeros é realizada em cadinho e almofariz de porcelana.

Em geopolímeros a ativação de um precursor produz um material predominantemente vítreo ou nanocristalino que apresenta um halo amorfo característico entre 27 e 29°C (DUXSON et al., 2006). Dessa forma, a análise de DRX serve para complementar a identificação de algumas fases cristalinas formadas durante o processo de geopolimerização, assim como na identificação da transformação de um material levemente cristalino, como é o caso das zeólitas.

3.2.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) possibilita o conhecimento da variação de massa de um material ao longo do seu aquecimento, permitindo identificar quais as faixas de temperaturas que o material sofre alguma transformação. Já com a curva diferencial (DTG) é possível identificar as temperaturas onde ocorre a maior variação de massa, facilitando a identificação dos materiais liberados durante o processo.

Além da constatação da temperatura de perda de massa é importante identificar a origem da perda. Por isso, usa-se um espectrômetro de massa acoplado à TG para identificar os gases volatizados, permitindo assim identificar a perda de massa e associar a formação de algum produto específico.

A preparação do material para o ensaio é a mesma realizada para a DRX, sendo o material em pó passante na peneira #200. A quantidade de material utilizada para o ensaio é na ordem de décimos de mg.

Com o ensaio de TG é possível observar a perda de massa devido a desidratação da água absorvida, a qual é proporcional ao teor de água inicial da amostra, sendo que essa água continua a evaporar até 300°C (DUXSON, LUKEY e VAN DEVENTER, 2006). Os mesmos autores comentam que para temperaturas entre 300°C e 500°C a perda de massa é atribuída a desidroxilação da água presente nas ligações química.

Também é possível identificar a decomposição de fases com elevado teor de carbono, as quais ocorrem entre as temperaturas de 350°C e 800°C (BERNAL et al., 2013). Estas fases serão diretamente relacionadas ao tipo dos materiais precursores, aos critérios de síntese e quanto às condições de cura.

Para esse trabalho, nos gráficos referentes às análises de TGA e DTG, para facilitar a explicação dos fenômenos os gráficos são divididos em área como mostra a Figura 19, onde cada faixa apresenta alguns possíveis fenômenos. Como a perda de massa é variável para as diversas condições testadas não será atribuída a perda de um material específico para cada faixa de temperatura, sendo que essa representação será utilizada apenas para facilitar a compreensão.

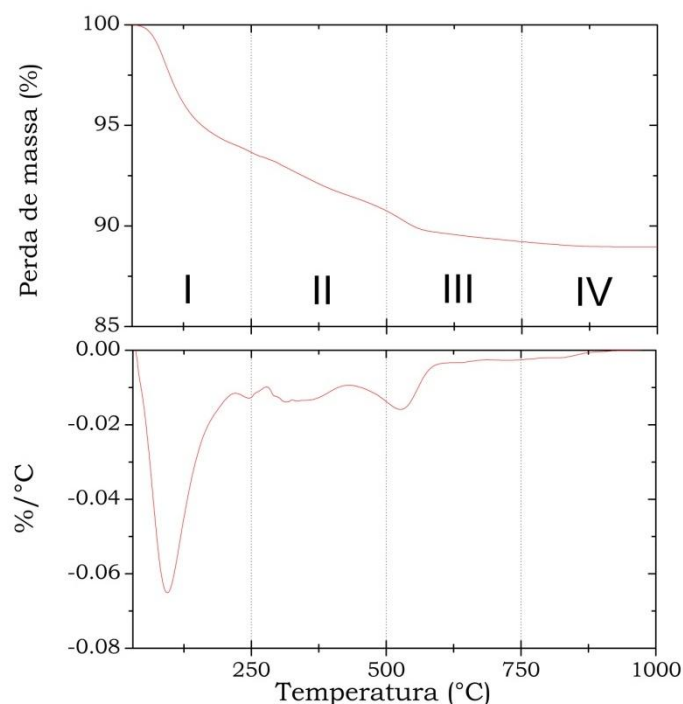


Figura 19 - Faixas de temperatura de uma TGA/DTG para um material genérico

3.2.5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, do inglês Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), é uma técnica de que se baseia no fato de que ligações químicas possuem uma frequência de vibração específica. Essa técnica é muito utilizada para verificar a transformação dos materiais ao longo de uma situação ou período específico, por meio da alteração dos níveis de frequência. Cada frequência de absorção presente em um espectro de infravermelho corresponde a uma frequência vibracional de uma parte de uma molécula da amostra (HAACK, 2010).

As ligações moleculares podem vibrar em seis modos: deformação axial simétrica, deformação axial assimétrica, deformação angular simétrica no plano, deformação angular simétrica fora do plano, deformação angular assimétrica no plano e deformação angular assimétrica fora do plano (HAACK, 2010).

Em geopolímeros essa técnica é muito utilizada por permitir a identificação do tipo de ligação relacionado a uma banda vibracional específica. Segundo Komnitsas e Zaharaki (2007) as bandas de absorção de infravermelho permitem a identificação de componente e estruturas moleculares específicas. A diferença de frequências de absorção entre os materiais possibilita a identificação das transformações que ocorrem durante a síntese. O ensaio também é realizado com o material em formato de pó, no entanto o mesmo é dissolvido em brometo de potássio (KBr). A análise é realizada em pastilhas do material.

Para facilitar a análise dos resultados a Tabela 3 apresenta dados obtidos por Yu et al. (1999), Panias et al. (2007), Garcia-Lodeiro et al. (2008), Garcia-Lodeiro et al (2010), Madejova e Komadel (2011), os quais auxiliarão durante a comparações das vibrações características para minerais e geopolímeros obtidas para os dados desse trabalho.

Tabela 3- Vibrações características para FTIR

| Número de onda (cm ⁻¹) | Atribuição |
|------------------------------------|--|
| 460 - 470 | Vibração de deformação angular Si-O-Si ou O-Si-O |
| 450 - 650 | Vibração de deformação Si-O-Si |
| 550 - 750 | Vibração de alongamento simétrica Si-O-Si ou Al-O-Si |
| 780 - 800 | Vibração de alongamento simétrica Si-O-Si |
| 990 - 1090 | Vibração de alongamento assimétrica Si-O-Si ou Al-O-Si |
| 1380 | Vibração de alongamento N-O |
| 1400 - 1450 | Vibração de alongamento C-O |
| 2300 - 3500 | Vibração de alongamento -OH, HOH |

3.2.6. Microscopia eletrônica de Vareadura (MEV/EDS)

A partir do conhecimento da morfologia dos precursores utilizados é possível identificar a morfologia dos materiais utilizados. A partir do conhecimento das partículas é possível identificar a necessidade de beneficiamento complementar, assim como o possível comportamento do mesmo devido suas características superficiais. Com a análise complementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), é possível ter o conhecimento da composição elementar de pontos específicos dos precursores utilizados.

Essa análise foi realizada apenas para os precursores. O material utilizado foi em formato de pó, com a mesma dimensão granulométrica utilizada para a produção dos geopolímeros.

3.3. MATERIAIS

O processo de beneficiamento ou produção dos materiais será aqui detalhado, juntamente com a caracterização dos mesmos, de modo que todas as etapas do processo fiquem explicitadas. Para melhor compreensão, os materiais foram divididos conforme sua utilização no geopolímeros: precursores e ativador.

3.3.1. Precursores

3.3.1.1. Cinza pesada (CP)

A CP utilizada foi obtida em uma indústria da região metropolitana de Porto Alegre, no estado do Rio Grande do Sul, onde o carvão é calcinado para geração de energia. O material é obtido a partir da queima tangencial do carvão mineral em câmara de combustão, sendo aproximadamente 15% do total de resíduos sólidos mensais gerados na queima do carvão, configurando 8,5 kt desse tipo de cinza.

O material obtido foi coletado em dois pontos diferentes da bacia de decantação, onde a cinza pesada é normalmente armazenada, com isso, quando recolhido no local apresentava-se no estado úmido. Primeiramente foi realizada sua secagem em estufa por 24 h em uma temperatura de 100 ± 5 °C. Na sequência foi feito o peneiramento do material em peneiras da série normal (Figura 20), a fim de obter sua curva granulométrica. O material passante pela peneira de abertura 0,15 mm foi caracterizado com auxílio de granulometria a laser.

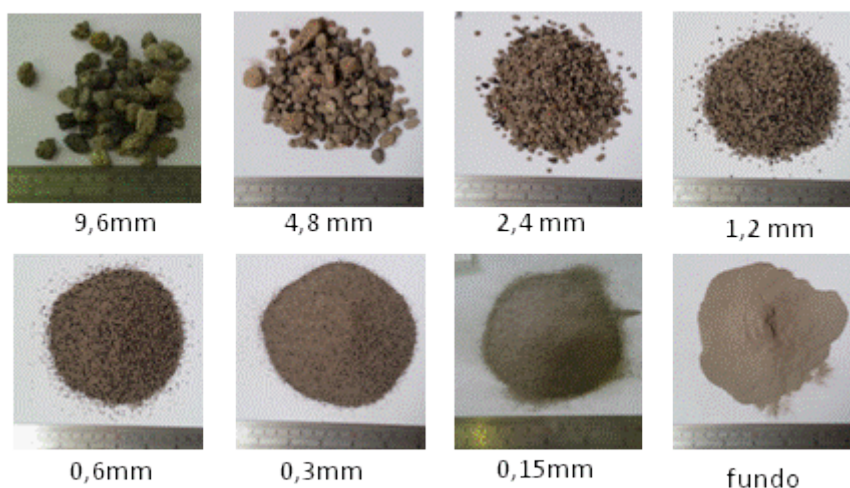


Figura 20 – CP retida nas diferentes peneiras da série normal

Observou-se ao longo do processo de peneiramento, a presença de impurezas, podendo esta ser carvão não totalmente queimado ou demais matérias orgânicas presentes no armazenamento. Para sequência do trabalho foi utilizado somente o material passante na peneira 0,3 mm, o que representa aproximadamente 80% do material seco, conforme mostra a Tabela 4. As frações mais grosseiras foram descartadas por apresentarem elevado teor de carvão não calcinado e material orgânico.

Tabela 4- Percentual de material retido nas peneiras da série normal

| Peneira abertura (mm) | Retido |
|--------------------------|--------|
| 4,75 | 1,07% |
| 2,36 | 2,33% |
| 1,18 | 4,41% |
| 0,6 | 5,18% |
| 0,297 | 5,25% |
| 0,15 | 12,26% |
| fundo | 69,50% |

Após este peneiramento inicial o material foi submetido à moagem em moinho bolas, com uma relação 1/10 (material/bolas metálicas inferiores a 1 cm), para diferentes períodos, obtendo-se assim as curvas granulométricas da Figura 21. Observou-se a redução do tamanho de partícula com o aumento do tempo de moagem. A partir disso foi definido para prosseguimento do trabalho o tempo de moagem de 60 min, por este conferir um diâmetro médio razoável (inferior a 20 μm) com um tempo de beneficiamento não muito elevado.

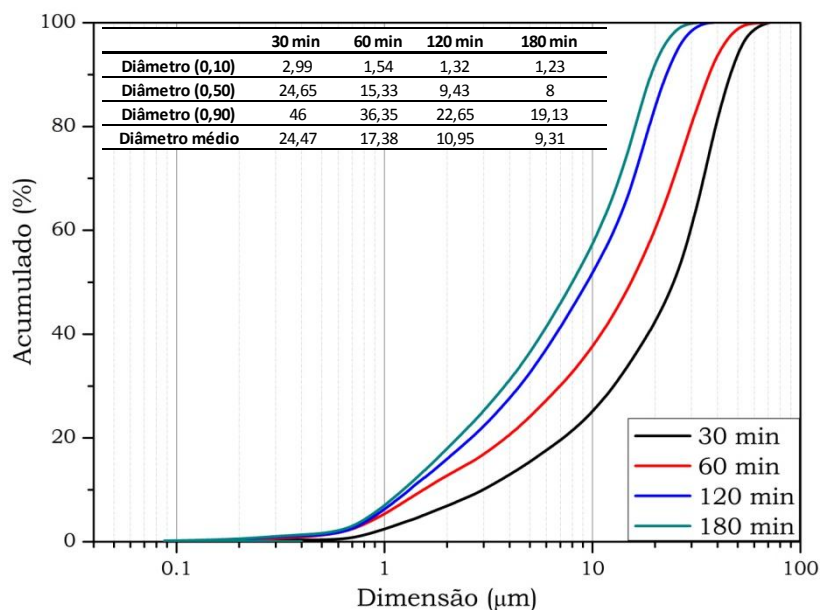


Figura 21 - Curva granulométrica da cinza pesada

A Figura 22 apresenta o difratograma da CP, tendo como minerais constituintes a mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$; powder diffraction file (PDF) # 01-083-1881), o quartzo (SiO_2 ; PDF # 00-046-1045) e a hematita (Fe_2O_3 ; PDF # 01-079-0007). Originalmente as cinzas da queima de carvão não apresentam características de amorfismo tão acentuadas como outras pozolanas (por exemplo, sílica ativa, metacaulim, entre outras), no entanto apresentam um halo amorfo que lhe confere reatividade. A presença de estruturas cristalinas em outras cinzas pesadas já foi reportada amplamente por outros pesquisadores (CHINDAPRASIRT et al., 2009; UL HAQ, PADMANABHAN e LICCIULLI, 2014). Da mesma forma, pela FRX (Tabela 5) observa-se um elevado teor de sílica, alumina e ferrita, sendo semelhante ao presente na cinza volante, como já observado por Vargas (2006).

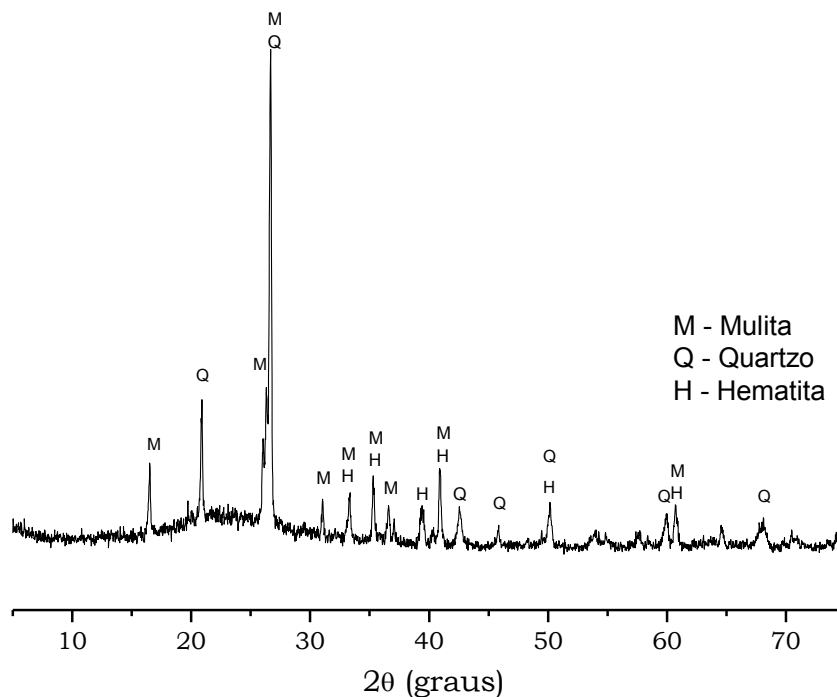


Figura 22 - Difratograma da cinza pesada

Tabela 5 – Composição química de óxidos da cinza pesada (% em massa)

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | K ₂ O | TiO ₂ | SO ₃ | MgO | P ₂ O ₅ | ZrO ₂ | MnO | PF |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|------------------|-----------------|------|-------------------------------|------------------|------|------|
| 62,90 | 18,21 | 8,99 | 2,58 | 2,02 | 1,67 | 0,56 | 0,23 | 0,20 | 0,18 | 0,08 | 2,15 |

Com relação as suas características morfológicas (Figura 23), observa-se a predominância de grãos com formas irregulares. Também é possível observar na Figura 23b, a presença de uma plenosfera irregular com cenosferas preenchendo seu interior.

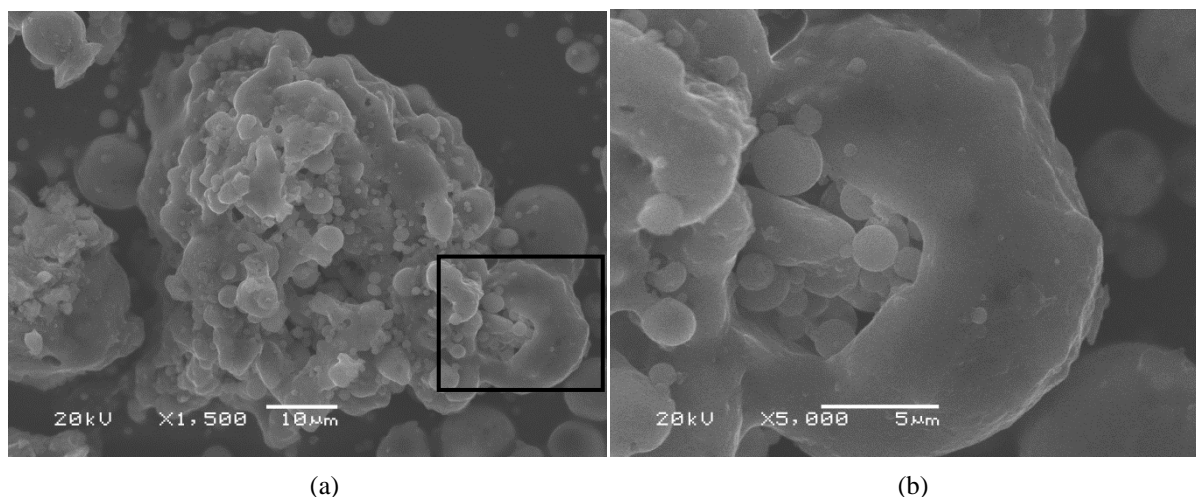


Figura 23 - MEV de uma partícula de cinza pesada pós moagem (a) magnificação 1500X (b) magnificação 5000X

Demais características físicas da cinza pesada são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Características físicas da cinza pesada

| | | | |
|--------------------------------|---|-------|-----------------------|
| | Diâmetro a 10% | 1,54 | |
| Granulometria(μm) | Diâmetro a 50% | 15,33 | Granulometria à laser |
| | Diâmetro a 90% | 36,35 | |
| | Diâmetro médio | 17,38 | |
| | Massa unitária (g/cm^3) | 0,81 | NBR NM 45 - 2006 |
| | Massa específica (g/cm^3) | 2,3 | NBR NM 23 - 2001 |
| | Superfície específica (m^2/g) | 5,21 | BET |

Com isso, sobre a cinza pesada é possível observar que a mesma apresenta elevados teores de sílica e alumina, porém com baixo índice de amorfismo, assim como um diâmetro médio próximo a 17 μm , e uma área superficial por BET de 5 m^2/g .

3.3.1.2. Lodo de caulim calcinado

Esse material foi obtido por meio do beneficiamento do lodo de caulim (LC) proveniente do estado do Pará, onde se tem a maior reserva de caulim do Brasil. Esse material encontrava-se no estado seco em forma de torrões e foi utilizado para a produção do lodo de caulim calcinado (LCC), com características similares ao metacaulim (Figura 24a). Com o intuito de incrementar seu grau de reatividade, o lodo de caulim foi submetido a um processo de calcinação com posterior moagem como recomendado por (SOUZA, 2003; BARATA e ANGÉLICA, 2012)

Em seu trabalho, (SOUZA, 2003) observou que a calcinação do material em estado grosseiro não apresentava uma queima homogênea, por isso, o autor fez uma etapa prévia de moagem e pré peneiramento para o diâmetro de 2,4 mm. O autor observou que apesar da melhora no processo de calcinação, a dimensão granulométrica ficou aquém do esperado. Seguindo essa lógica, para este trabalho optou-se por realizar o pré peneiramento com a peneira de malha 0,6 mm (Figura 24b).



Figura 24 - (a) Estado natural do lodo de beneficiamento de caulim, (b) material pré-peneirado 0,6mm

O processo de beneficiamento do caulim passou por algumas etapas (Figura 25), iniciando com o processo de pré moagem, calcinação, e moagem final para ajustar a granulometria, onde o melhor tempo de moagem para as condições impostas foi testado. Com base em trabalhos realizados por outros autores (Barata, 1998 e Souza, 2003), o lodo de caulim foi calcinado a 750 °C durante o período de uma hora. Os dados apontados pelos autores foram corroborados a partir da realização de uma análise termogravimétrica (TGA) no resíduo utilizado nesta pesquisa. Com esta análise pode-se observar a variação de massa ao longo de um aquecimento contínuo onde foi possível identificar etapas importantes de alteração física ou química do material. Na Figura 26 observa-se, ao longo do aquecimento até 1000 °C, uma variação representativa entre 450 e 550 °C, que é atribuída a mudança de fase causada pela desidroxilação da caulinita (PTÁCEK et al., 2011), sendo esta referente à destruição do arranjo cristalino. Da mesma forma, observa-se uma redução de massa de aproximadamente 17%, o que vai de acordo com os trabalhos anteriores citados. Para temperaturas superiores a 950 °C ocorre a recristalização devido ao pico exotérmico identificado na curva DTG

(PTÁCEK et al., 2011), por isso a temperatura de 750 °C está em uma faixa que assegura a desidroxilação e formação de material amorfo.

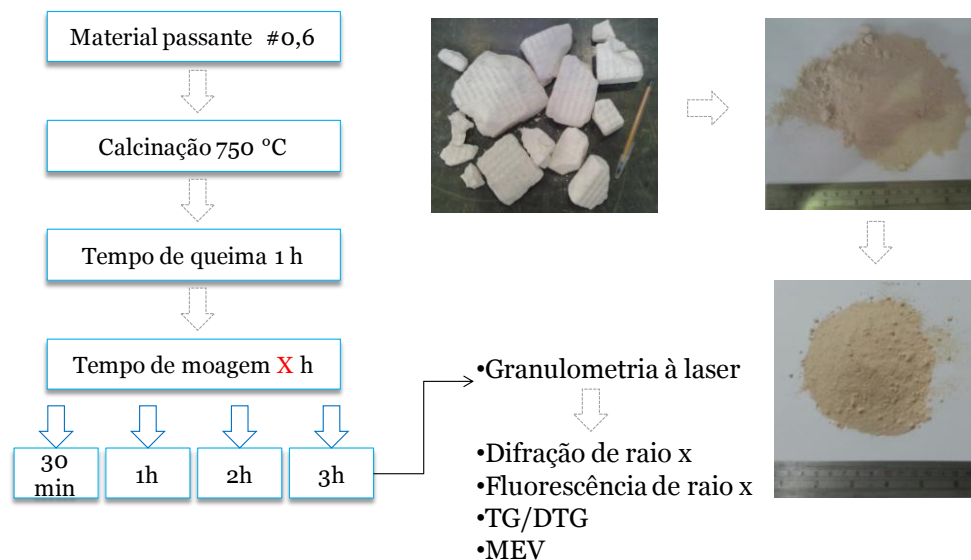


Figura 25 - Processo de obtenção do LCC

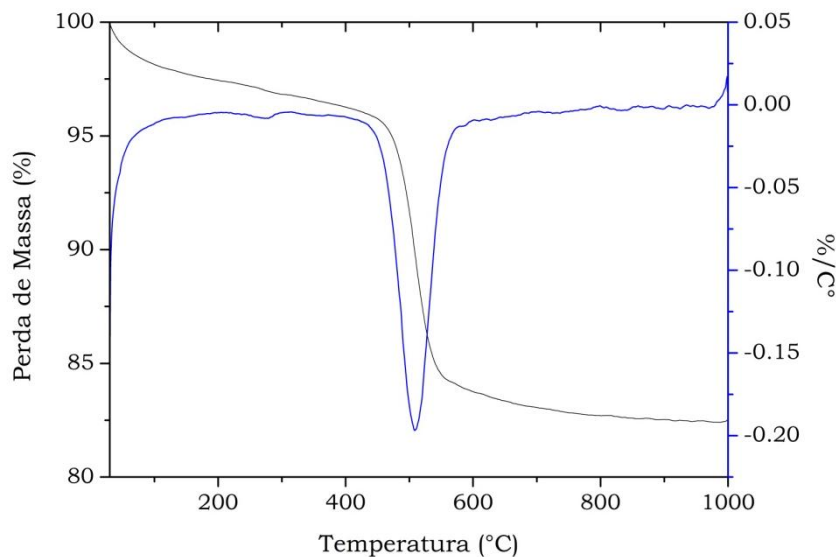


Figura 26 - TGA e DTG do lodo de caulim

Após sua calcinação foi realizado um estudo de moagem em moinho de bolas, verificando o melhor tempo para a obtenção da menor fração de resíduo. Alguns períodos de moagem, como mostrados na Figura 25, foram testados. A Figura 27 ilustra as curvas granulométricas obtidas após o processo de moagem (mesmo moinhos de bolas da CP).

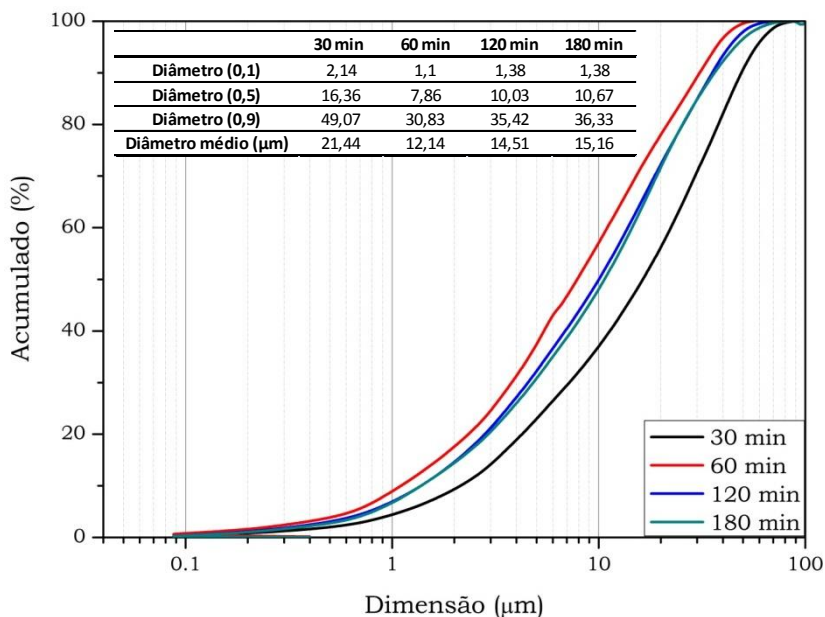


Figura 27 - Curvas granulométricas para diferentes tempos de moagem do LCC

Observa-se que o tempo de moagem de 60 minutos apresentou as melhores características perante a granulometria do material, pois gerou partículas com dimensão média inferior às demais, até mesmo as que eram moídas por tempos mais elevados. Esse possível comportamento é justificado por uma aglomeração do material para um tempo muito elevado de moagem, o mesmo já foi constatado por Souza (2003). Na revisão bibliográfica foi mencionada a dimensão granulométrica de 5 µm, no entanto essa não foi obtida, dessa forma se deu sequência ao trabalho com o obtido durante o beneficiamento proposto. Demais características físicas desse material são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Características físicas do LCC

| | | | |
|---|----------------|--------|-----------------------|
| Granulometria(μm) | Diâmetro a 10% | 1,1 | Granulometria à laser |
| | Diâmetro a 50% | 7,86 | |
| | Diâmetro a 90% | 30,83 | |
| | Diâmetro médio | 12,14 | |
| Massa unitária (g/cm^3) | | 0,46 | NBR NM 45 - 2006 |
| Massa específica (g/cm^3) | | 2,57 | NBR NM 23 - 2001 |
| Superfície específica (m^2/g) | | 19,735 | BET |

A Tabela 8 mostra a composição química de óxidos do material obtida e determinada por fluorescência de raios-X para o LC e para o LCC. Já a Figura 28 apresenta os difratogramas para ambos materiais, onde é possível observar a transformação estrutural do material.

Tabela 8 - Composição química de óxidos LC e do LCC

| Óxidos | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | CaO | ZrO ₂ | PF |
|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------|------------------|-------|
| LC | 52,39 | 29,76 | 1,86 | 1,42 | 0,30 | 0,14 | 0,07 | 0,04 | 14,03 |
| LCC | 59,53 | 32,93 | 2,69 | 2 | 0,37 | 0,13 | 0,17 | 0,05 | 2,03 |

Pela caracterização química e mineralógica do LC e LCC, observa-se a predominância de SiO₂ e Al₂O₃ nas formas de caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄; PDF # 01-078-2109), anatásio (TiO₂; PDF # 00-021-1272) e quartzo (SiO₂; PDF # 01-088-2302), o que vai de acordo com o observado por Barata (2012), em material de mesma procedência. Visualmente observa-se a transformação do material com estrutura cristalina para amorfa, resultado da dexidroxilação da caulinita.

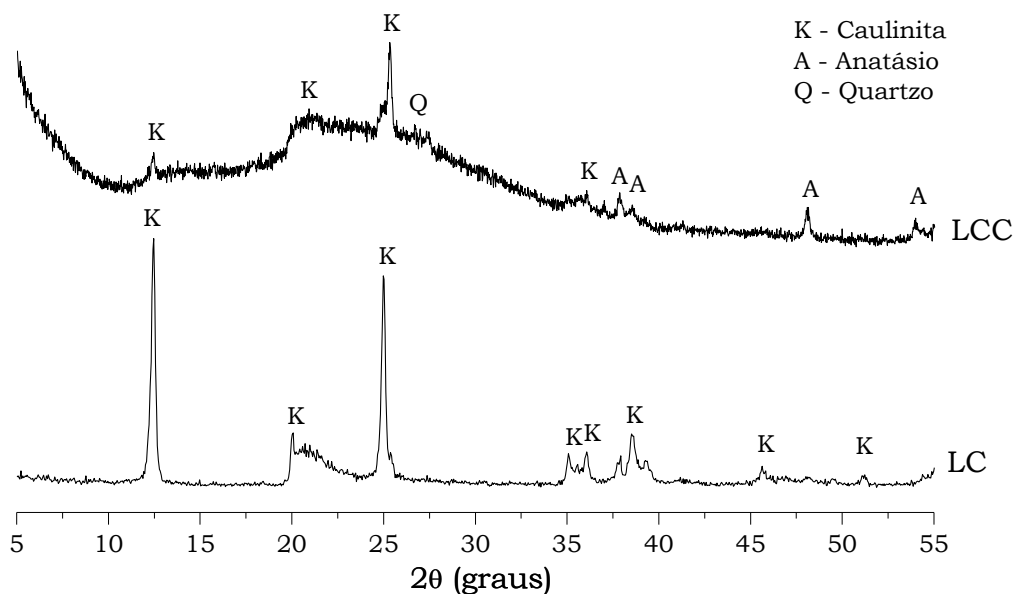


Figura 28 - Difratoograma de raio X do LC e do LCC

A partir das imagens de MEV da Figura 29, observa-se para o LC, partículas em formato hexagonal, as quais são características de partículas de caulim. Após a calcinação, observa-se a desestruturação das partículas hexagonais, com a formação de partículas com menores dimensões.

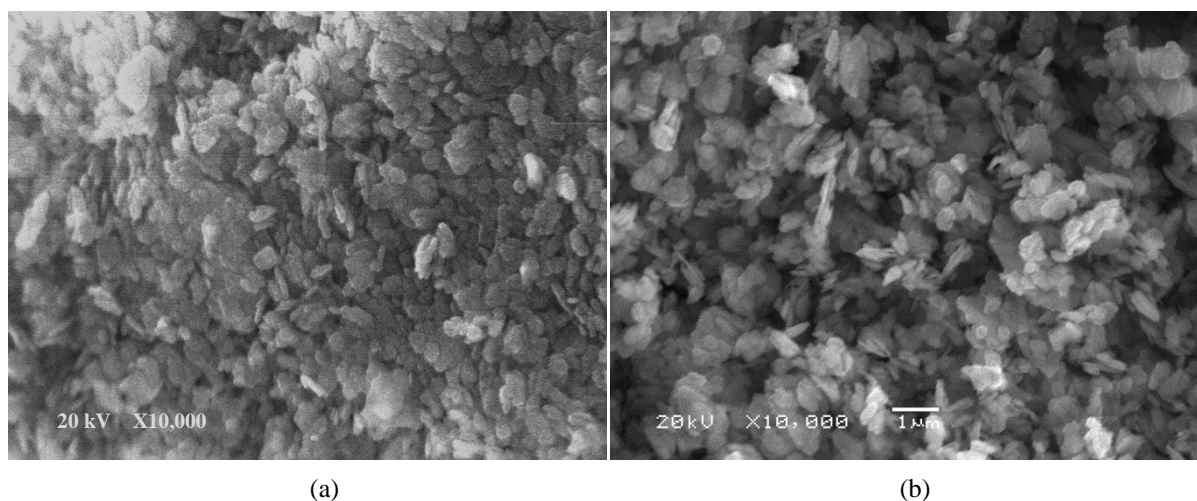


Figura 29 - Imagem de MEV por elétrons secundários para visualização da morfologia dos materiais (a) LC, magnificação de 10.000X, (b) LCC, magnificação de 10.000X

A partir do beneficiamento pode-se afirmar que o LCC apresenta-se predominantemente no estado amorfo, com alguns picos cristalinos na forma de caulinita e anatásio. O diâmetro

médio de partícula foi de aproximadamente 12 μm , com uma área específica de aproximadamente 20 m^2/g , o que o torna um material apropriado para ser utilizado como precursor em geopolímero com uma potencial reatividade elevada devido estas características.

3.3.2. Ativadores alcalinos

Como ativador utilizou-se o **NaOH** e com o propósito de melhorar as condições de ativação, assim como o desempenho mecânico do material, foram utilizadas **fontes de silicatos solúveis**.

3.3.2.1. Hidróxido de sódio (NaOH)

O hidróxido de sódio utilizado foi o da marca Nuclear P.A. com 99% de pureza.

3.3.2.2. Silicato de sódio comercial

Foi utilizado um silicato de sódio (SS) da marca Sigma-Aldrich com 10,6% de Na_2O ; 26,5% de SiO_2 e 62,9% de H_2O com densidade de 1,39g/ml.

3.3.2.3. Silicato de sódio alternativo

Neste trabalho, a cinza de casca de arroz, obtida já na forma calcinada e moída, foi utilizada como fonte de sílica amorfa para a produção de um **silicato de sódio alternativo** (SSA). Para confirmar que esse material poderia ser utilizado para esse propósito, a identificação de algumas características como sua estrutura amorfa e composição química de óxidos foi necessária (Figura 30 e Tabela 9).

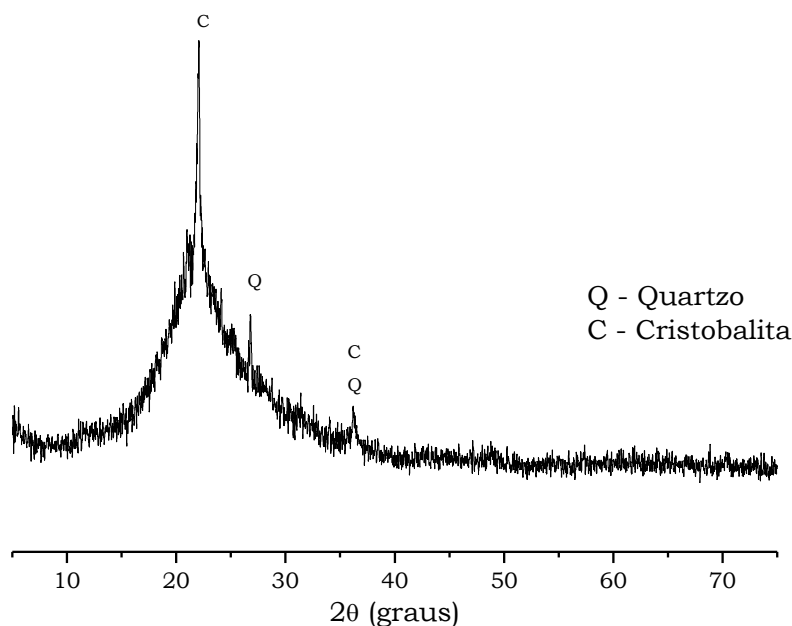


Figura 30 - Difratograma da CCA

Tabela 9 - Composição química de óxidos da CCA (% em massa)

| SiO ₂ | K ₂ O | CaO | P ₂ O ₅ | MnO | Al ₂ O ₃ | SO ₃ | MgO | Fe ₂ O ₃ | Rb ₂ O | PF |
|------------------|------------------|------|-------------------------------|------|--------------------------------|-----------------|------|--------------------------------|-------------------|------|
| 92,47 | 1,98 | 0,55 | 0,45 | 0,33 | 0,21 | 0,14 | 0,12 | 0,09 | 0,02 | 3,65 |

A partir destas análises, pode-se observar que o material é predominantemente amorfo, com um pronunciado halo amorfo entre 15 e 35 graus, com picos cristalinos característicos do quartzo (SiO₂, PDF # 01-082-0511) e da cristobalita (SiO₂, PDF # 01-082-0512). Já no ensaio de fluorescência de raio-X, verifica-se um teor de sílica de 92,5%, o que vai de acordo com os valores encontrados por outros pesquisadores (FOLETTTO et al., 2006; BERNAL et al., 2011).

Para a granulometria das partículas (Tabela 10), observa-se que 50% do material tem um diâmetro inferior a 7,33 µm, com uma dimensão média de 9,87 µm, sendo uma dimensão adequada para o uso que será dado. Com isso, não foi necessário processo complementar de moagem.

Tabela 10 - Características físicas da CCA

| | | | |
|---|----------------|-------|-----------------------|
| Granulometria(μm) | Diâmetro a 10% | 2,13 | Granulometria à laser |
| | Diâmetro a 50% | 7,33 | |
| | Diâmetro a 90% | 21,82 | |
| | Diâmetro médio | 9,87 | |
| Massa unitária (g/cm^3) | | 0,38 | NBR NM 45 - 2006 |
| Massa específica (g/cm^3) | | 2,18 | NBR NM 23 - 2001 |
| Superfície específica (m^2/g) | | 9,82 | BET |

Após a caracterização, observou-se que a CCA apresenta as características necessárias para ser utilizada como fonte de sílica para a produção de silicato, por apresentar elevado teor de sílica principalmente na fase amorfa. Dessa forma foi possível iniciar o processo de produção do silicato de sódio alternativo.

Com isso, utilizando alguns parâmetros definidos pelas patentes e pelos trabalhos anteriormente descritos, o tempo de mistura, temperatura e teores foram definidos e iniciou-se a produção do material.

O processo de produção desse silicato consistiu na mistura entre CCA, NaOH e água em um agitador magnético com placa aquecedora com uma temperatura de 100 °C durante 60 minutos, o que possibilitou a dissolução das partículas amorfas. Para evitar a perda de água por evaporação foi utilizado um sistema de refluxo. Após completar a mistura, o material foi filtrado com auxílio de filtro quantitativo e bomba a vácuo, de modo a garantir que toda a parte não reativa durante o processo de dissolução da mistura tenha sido removida. O material filtrado apresentou apenas uma solução contendo H_2O , Na_2O e o SiO_2 dissolvido da CCA. As misturas foram realizadas no laboratório de materiais e tecnologia do ambiente construído (LAMTAC-NORIE) da UFRGS.

Os silicatos de sódio comerciais encontrados no mercado brasileiro possuem relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1 a 3,6. O que foi utilizado nesse trabalho apresenta uma relação de 2,6, por isso essa foi a relação referência a ser obtida. Para obter as relações $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ requeridas, a quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) foi variada, sendo o teor de CCA e a quantidade de água mantidos constantes. Foram realizadas algumas misturas até se obter uma composição próxima à comercial disponível.

Após o material ser agitado no tempo especificado, o mesmo foi colocado em repouso até atingir a temperatura ambiente. Este procedimento facilitou a decantação do percentual que não foi dissolvido, permitindo a posterior filtragem. Depois de concluída essa etapa, o material sólido restante foi seco em estufa a 105 °C, o que permitiu quantificar o percentual de dissolução da sílica, assim como calcular os teores do material produzido. Na Figura 31 é ilustrado o processo de fabricação do silicato de sódio alternativo a partir de cinza de casca de arroz.

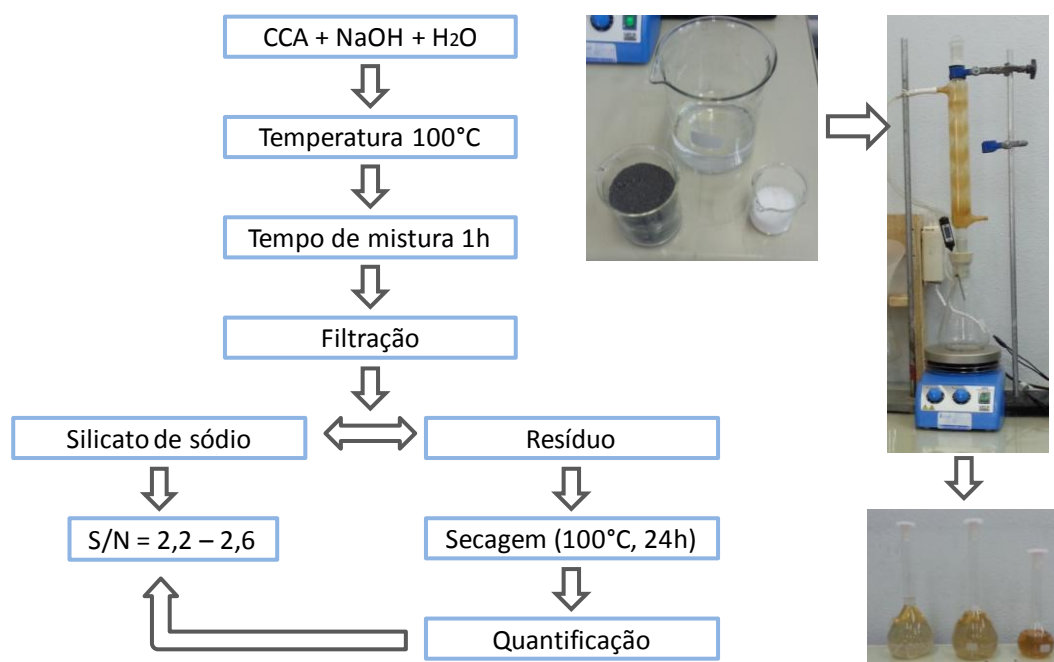


Figura 31 - Obtenção do silicato de sódio alternativo

Após a quantificação do resíduo sólido restante e do produto total formado, calculou-se primeiramente a concentração molar de Na₂O e SiO₂ no silicato para posterior cálculo da relação SiO₂/Na₂O. Dentre as possibilidades testadas, a que apresentou o valor mais próximo ao esperado foi de 100 g de CCA, 50 g de NaOH e 290 g de água. Para a temperatura e tempo pré-determinados, obteve-se uma dissolução de sílica de aproximadamente 79% e uma relação molar SiO₂/Na₂O de 2,25.

Finalizado este processo e sabendo-se a quantidade de material que não foi dissolvido, calculou-se o percentual de dissolução, onde soluções com valor diferente de 79±2% foram descartadas. Além do cálculo aproximado a partir do material remanescente, foi feita uma

análise de **pH**, **características físicas** e **composição química teórica do material** que podem ser visualizadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Características do silicato de sódio alternativo

| | |
|-----------------------------|-------|
| Densidade g/cm ³ | 1,398 |
| pH | 11,38 |
| Composição de óxidos (%) | |
| SiO₂ | 19,17 |
| Na₂O | 8,8 |
| H₂O | 70,57 |

4. FASE 1: GEOPOLÍMEROS À BASE DE CINZA PESADA COMO PRECURSOR

4.1. INTRODUÇÃO

A cinza pesada (CP) é um material que tem uma composição de óxidos similar à cinza volante (CV), sendo esta última amplamente utilizada como fonte de aluminossilicato (precursor) para a produção de geopolímeros. No contexto brasileiro a CV já vem sendo utilizado em grande parte como adição no cimento Portland. Por sua vez a CP ainda depositada em sua totalidade em aterros ou cavas, apresenta um grande potencial de utilização. Mesmo com um reduzido grau de amorfismo, bem como por possuir grãos mais grosseiros, acredita-se na possibilidade de ativação do mesmo a partir dos critérios de síntese adotados.

Tendo como base a ativação da CV, onde se possui um maior referencial, alguns critérios de síntese como uma concentração de ativação entre 10 e 15% de Na₂O em relação a cinza volante, ou com uma relação Na₂O/SiO₂ entre 0,2 e 0,4 são utilizados (VARGAS, 2006 e CHINDASPRASIRT et al., 2009). Da mesma forma, o incremento do teor de SiO₂ a partir da adição de silicatos solúveis contribui com o desempenho mecânico do material.

Para ativação de CP, Kim et al. (2012) obtiveram o melhor resultado para ativação hidróxido de sódio em uma concentração de 12 e 15 mol/l com 48h de cura a 60 °C, sendo 15mol/l a relação utilizada também por Boca Santa (2012). Já Chindasprasirt et al. (2009) indicam a relação molar Na₂O/SiO₂ entre 0,15 e 0,26. Originalmente a cinza pesada apresenta uma parcela de sílica não reativa, dessa forma, o valor encontrado na análise química não corresponde ao total da parcela amorfa. A relação real entre Na₂O/SiO₂ é relativa ao índice de amorfismo de cada cinza, assim cada material apresenta sua relação ideal e pode ser um pouco diferente do indicado para a cinza volante. No entanto, a relação total entre óxidos é utilizada para determinação dos critérios de síntese, onde não há diferenciação entre parcela amorfa e cristalina.

Apesar de não apresentar uma reatividade muito elevada, a cinza pesada possui uma quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 na fase vítrea. Com isso, o principal produto de geopolimerização de materiais a base de cinza pesada é o N-A-S-H, formado a partir do rearranjo dos silicatos e aluminatos após o processo de dissolução, podendo ainda apresentar fases com estruturas zeolíticas. Outro composto formado após o processo de geopolimerização a partir do sódio remanescente na mistura são produtos da família carbonatos. Esses são formados pelo intemperismo do material em contato com o ambiente, o que já foi observado por alguns pesquisadores como Boonserm et al. (2012), Vargas (2006) e García Lodeiro et al. (2010).

Com isso, sabendo da disponibilidade de tal material, e tendo a possibilidade de obter um novo ligante a partir do mesmo, o objetivo desse capítulo é avaliar os critérios de síntese para a ativação da cinza pesada, acompanhando as características mecânicas e microestruturais para as diferentes condições de ativação ao longo do tempo de cura.

4.2. MÉTODO UTILIZADO

Alguns critérios de síntese foram estabelecidos a fim de proporcionar um melhor entendimento sobre esse material. Para ativação da CP com silicato e hidróxido de sódio como ativadores, diferentes relações ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) foram testadas.

A partir da composição química de óxidos da cinza pesada (Tabela 5, pág. 72), foi realizado o estudo do efeito da incorporação de silicato de sódio solúvel a partir da relação molar total $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para valores compreendidos entre 5,9 e 7. Cabe ressaltar que o sistema com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,9 corresponde a utilização de um ativador alcalino baseado exclusivamente em NaOH. Já a relação com valor de 7 é obtido a partir da adição de silicato. A parcela de ativador é representada pela relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, que foi variável com valores compreendidos entre 0,15 e 0,3, cujo ajuste foi feito mediante a incorporação de NaOH. O valor da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ é diferente do indicado pela relação bibliográfica, onde tem-se valores inferiores. Essa escolha se deve a menor quantidade de ativador para relações molares inferiores e por acreditar que a parcela reativa de SiO_2 da CP é inferior a CV, onde os valores de referência foram obtidos. A relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é resultado das duas relações molares anteriormente estabelecidas.

Devido às características morfológicas, granulométricas e de área superficial da cinza pesada, esse material não necessita de elevado teor de água para possibilitar uma boa trabalhabilidade, da mesma forma não apresenta aglomeração entre grãos. Perante análises preliminares foi definida uma relação água/ligante de 0,35, sendo somente considerada a água livre e presente no ativador alcalino. O ligante compreende a parcela de precursor somado à parte anidra do ativador.

Para esse material adotou-se uma cura térmica de 50 °C em ambiente fechado com umidade superior a 95% durante 24 h. Diversos trabalhos indicam a necessidade de cura térmica (40-80 °C) nas primeiras idades de geopolímeros de CV (VARGAS, 2006 e KIM et al., 2012), onde a temperatura de 50 °C foi escolhida por ser um valor intermediário. Posteriormente mais 48 horas em 50 °C com cura seca para umidade inferior a 50%, essa etapa foi adotada para possibilitar a secagem da água livre, devido a grande quantidade da mesma, o que dificulta o endurecimento. Após esse período de cura os corpos de prova permaneceram em temperatura ambiente até a data de ruptura. O ensaio de resistência à compressão foi realizado aos 3, 7, 28 e 90 dias e as análises complementares para 3, 7 e 28 dias. A Figura 32 apresenta todas as relações molares e análises utilizadas para o material em questão.

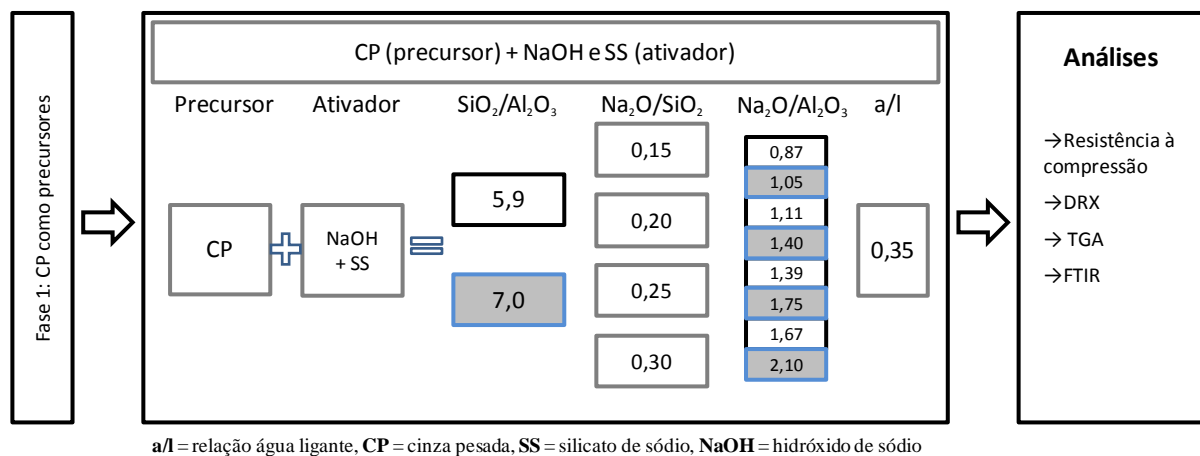


Figura 32 - Programa experimental da fase um

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido a grande quantidade de combinações realizadas, optou-se por fazer a análise de resistência à compressão para todos os sistemas apresentados no programa experimental da Figura 32. Já a análise microestrutural foi realizada para as relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,9 e 7 para uma relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,20, com o intuito de justificar o comportamento mecânico observado. A escolha se deu por esse ser um valor intermediário e com baixa quantidade de ativador necessário.

4.3.1. Resistência à compressão

Os resultados são apresentados na Figura 33 para todas as combinações propostas no programa experimental da fase 1.

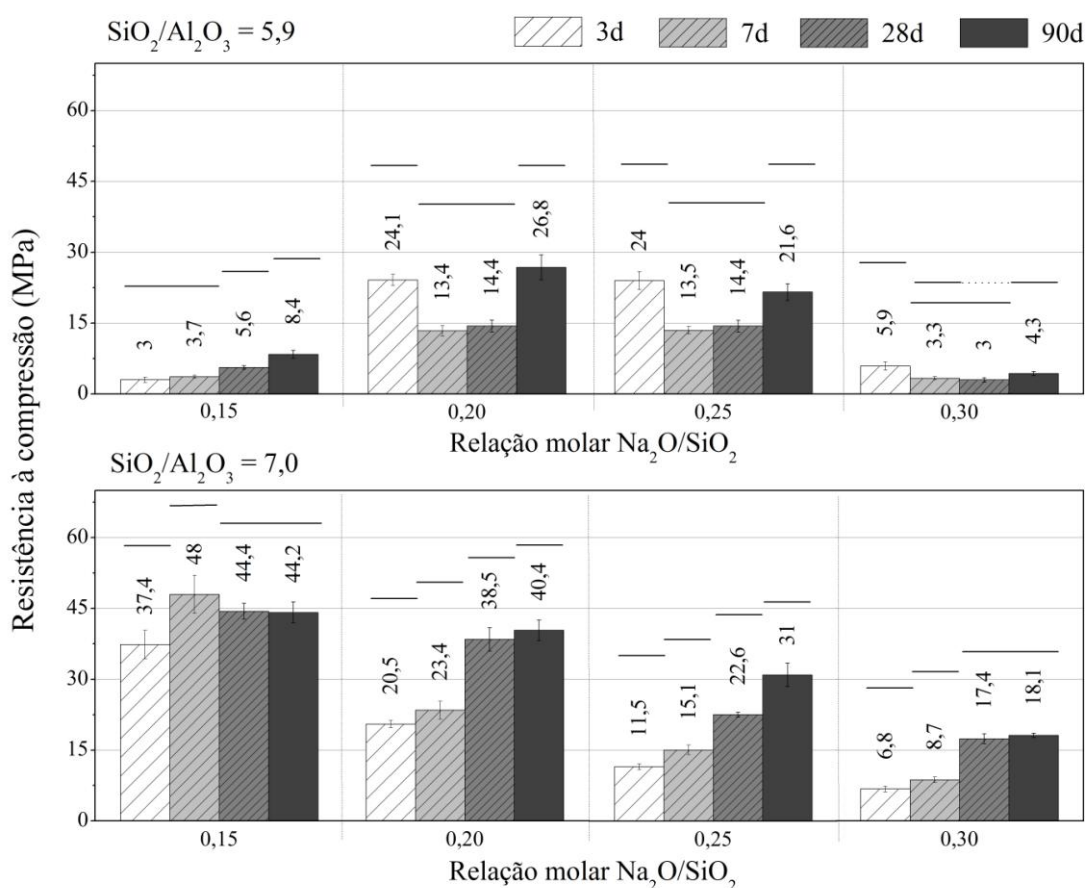


Figura 33 - Resultados de resistência à compressão para as combinações de geopolímeros à base de CP como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e para diferentes idades de cura

Para uma melhor compreensão matemática, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) (Tabela 12). Observa-se para essa análise que todas as relações testadas são significativas, da mesma forma as interações entre elas. Com isso é possível afirmar que geopolímeros com silicato de sódio como ativador apresentam uma melhor resistência quando comparados aos ativados com hidróxido de sódio. As melhores relações são $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,20 com NaOH e 0,15 com SS, onde há diferença entre os tempos de cura. No próprio gráfico de resistência à compressão é apresentada uma análise de média para cada combinação em relação ao tempo de cura.

Tabela 12 - Análise de variância para a ativação da CP

| Fonte | SQ | ngl | MQ | Teste F | Prob | Significância |
|--|--------|-------|--------|---------|------|---------------|
| Ativador | 8748,6 | 1,0 | 8748,6 | 3465,1 | 0,00 | S |
| Relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | 7045,8 | 3,0 | 2348,6 | 930,2 | 0,00 | S |
| Tempo de cura | 1664,9 | 3,0 | 555,0 | 219,8 | 0,00 | S |
| Iteração Ativador*Relação N/S | 7443,8 | 3,0 | 2481,3 | 982,8 | 0,00 | S |
| Iteração Ativador*Tempo de cura | 1547,6 | 3,0 | 515,9 | 204,3 | 0,00 | S |
| Iteração Relação N/S*Tempo de cura | 739,4 | 9,0 | 82,2 | 32,5 | 0,00 | S |
| Ativador*Relação N/S*Tempo de cura | 642,5 | 9,0 | 71,4 | 28,3 | 0,00 | S |
| erro | 318,1 | 126,0 | 2,5 | | | |
| Total | | 157 | | | | |

SQ= Soma quadrática nGL= Número de graus de liberdade MQ= Média quadrática

Perante o aumento da **relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$** , observa-se um aumento de aproximadamente 1,8 vezes na resistência à compressão quando são comparados os melhores valores obtidos. Isso se deve à adição de uma fonte adicional de SiO_2 que contribui ao incremento de ligações com o Al-O gerado pela dissolução do precursor. Zhang et al. (2013) atribuem este incremento significativo ao grau de reticulação (grau de amorfismo) da estrutura, dessa forma a adição de um maior teor de silicato de sódio proporciona a formação de uma matriz mais compacta e resistente.

Relacionado ao **tempo de cura**, é importante observar que para a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais baixa (5,9) há a redução de resistência em relação aos 3 e 28 dias de cura, com posterior ganho de resistência aos 90 dias. Para a relação com adição de silicato de sódio, há um aumento de aproximadamente 100% entre 3 e 28 dias de cura, com incremento ainda maior para 90 dias de cura, exceto para a combinação com o teores mais baixos de Na_2O , onde os valores de resistência são próximos.

Já para a **relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$** , para os geopolímeros a base de NaOH se observa um incremento de mais de 4 vezes com o aumento da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,15 para 0,20. Não obstante, o consecutivo incremento na concentração de ativação conduz a um decréscimo do desempenho mecânico como consequência de um excesso de componentes alcalinos. Alcalinidade além do necessário pode contribuir para redissolver os produtos recentemente formados e com isso afetar o comportamento mecânico do material. As relações $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ compreendidas entre 0,2 e 0,25 alcançaram a maior resistência mecânica com um máximo de 26,8 MPa na idade de 90 dias de cura.

Já **para a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$** , o aumento da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ocasiona uma redução de resistência mecânica pela mesma razão, excesso de álcalis, apresentando o melhor resultado para a relação 0,15 com 48 MPa aos 7 dias de cura. A necessidade de baixos teores de sódio para obter elevados valores de resistência à compressão é positiva por reduzir a necessidade de ativadores.

De modo geral, observa-se que o **melhor resultado** de resistência à compressão foi obtido para uma relação molar **$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,15**, que é uma relação com reduzido teor de ativador. Para a relação molar **$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 7**, obtida a partir da adição de silicato de sódio como ativador, se obteve valores próximos a 48 MPa aos 7 dias de cura. Relacionando os resultados obtidos com trabalhos anteriores, observa-se um valor consistente com a revisão bibliográfica, em misturas similares, sendo os maiores valores próximos a 50 MPa (UL HAQ, PADMANABHAN e LICCIULLI, 2014 e XU et al., 2010), assim como os valores mais baixos 10-20 MPa (CHINDAPRASIRT et al., 2009). É importante ressaltar que o resultado obtido é muito dependente dos critérios de síntese utilizados, possibilitando assim uma gama de valores de resistências à compressão.

Como a relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi variável para cada combinação, e sendo a mesma conhecida, é possível relacioná-la com o desenvolvimento da resistência mecânica. Observa-se que o melhor resultado obtido utilizando somente NaOH como ativador foi para uma relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,11 e com a adição de silicato de sódio com N/A de 1,05, de modo que o teor de ativador ideal está para uma relação N/A muito próxima de 1. Os resultados obtidos vão de acordo com trabalhos anteriores que indicam esse valor como o que proporciona uma melhor dissolução e posterior densificação da matriz (PROVIS, YONG e DUXSON, 2009; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2006).

4.3.2. DRX

Como análise complementar, pela análise de DRX do precursor e da pasta geopolimérica produzida, (Figura 34) observa-se no espectro do precursor a presença de minerais como mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; PDF # 01-083-1881), quartzo (SiO_2 ; PDF # 00-046-1045) e hematita (Fe_2O_3 ; PDF # 01-079-0007), minerais característicos da cinza pesada. Este resultado está de acordo com o já observado por outros pesquisadores (GEETHA e RAMAMURTHY, 2013). Esses minerais permanecem visíveis nas misturas de geopolímeros por se apresentarem na forma cristalina não reativa não tendo sido dissolvidos perante as condições de ativação aqui utilizadas.

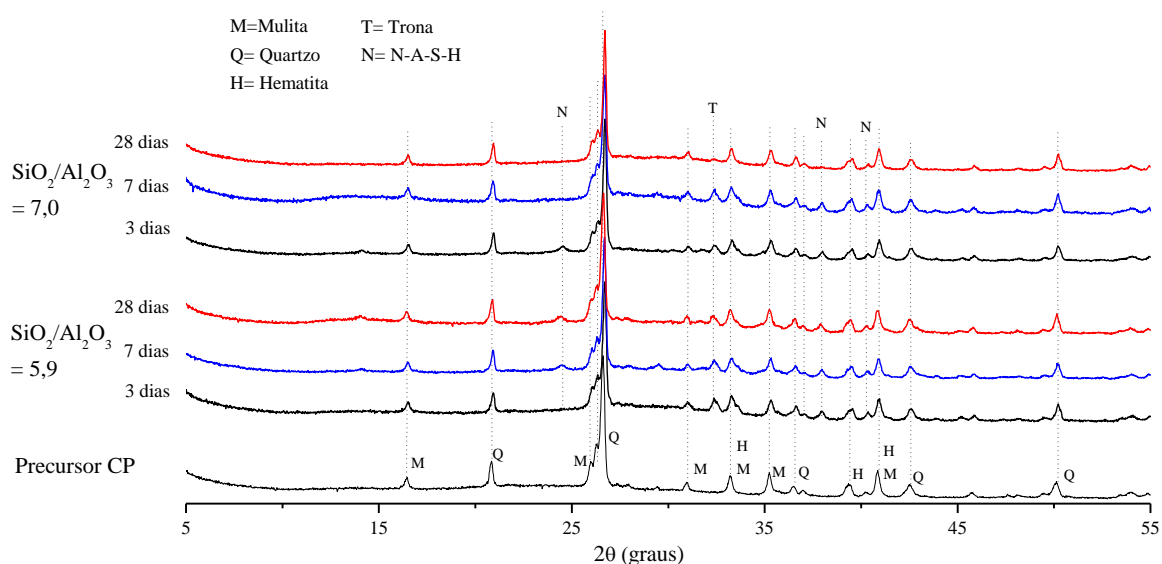


Figura 34 - DRX para as combinações de geopolímeros à base de CP como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5,9 e 7,0 para diferentes idades de cura

Observa-se que após a ativação do precursor também ocorre a formação do aluminossilicato de sódio ($\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$; N-A-S-H PDF# 01-072-2329) para praticamente todas as condições impostas. Esse é o principal produto formado responsável pela resistência mecânica dos geopolímeros e é característico por apresentar uma rede de ligações tridimensionais. Esses compostos também já foram observados na ativação de cinzas volantes (RODRÍGUEZ et al., 2013a). Já o Trona ($\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-029-1447) é formado pela carbonatação da amostra, a partir do sódio remanescente na amostra. O mesmo já foi observado na ativação de cinza volante para condições de cura similares por Silva et al. (2014).

4.3.3. TGA

Para os resultados da análise termogravimétrica (Figura 35), observa-se para os geopolímeros à base de NaOH como ativador, uma perda de massa na ordem dos 12%. A perda mais expressiva é observada até os 200 °C, característica da perda de água livre nos poros e adsorvida pelos produtos de geopolimerização, onde ao longo do tempo de cura a água livre nos poros é reduzida. Já a perda de massa entre 250 °C e 500 °C é proveniente da desidroxilação dos produtos formados, nesse caso o N-A-S-H, o que vai de acordo com o previamente identificado na análise de DRX, assim como em trabalhos anteriores (UL HAQ, PADMANABHAN e LICCIULLI, 2014; LI et al., 2012).

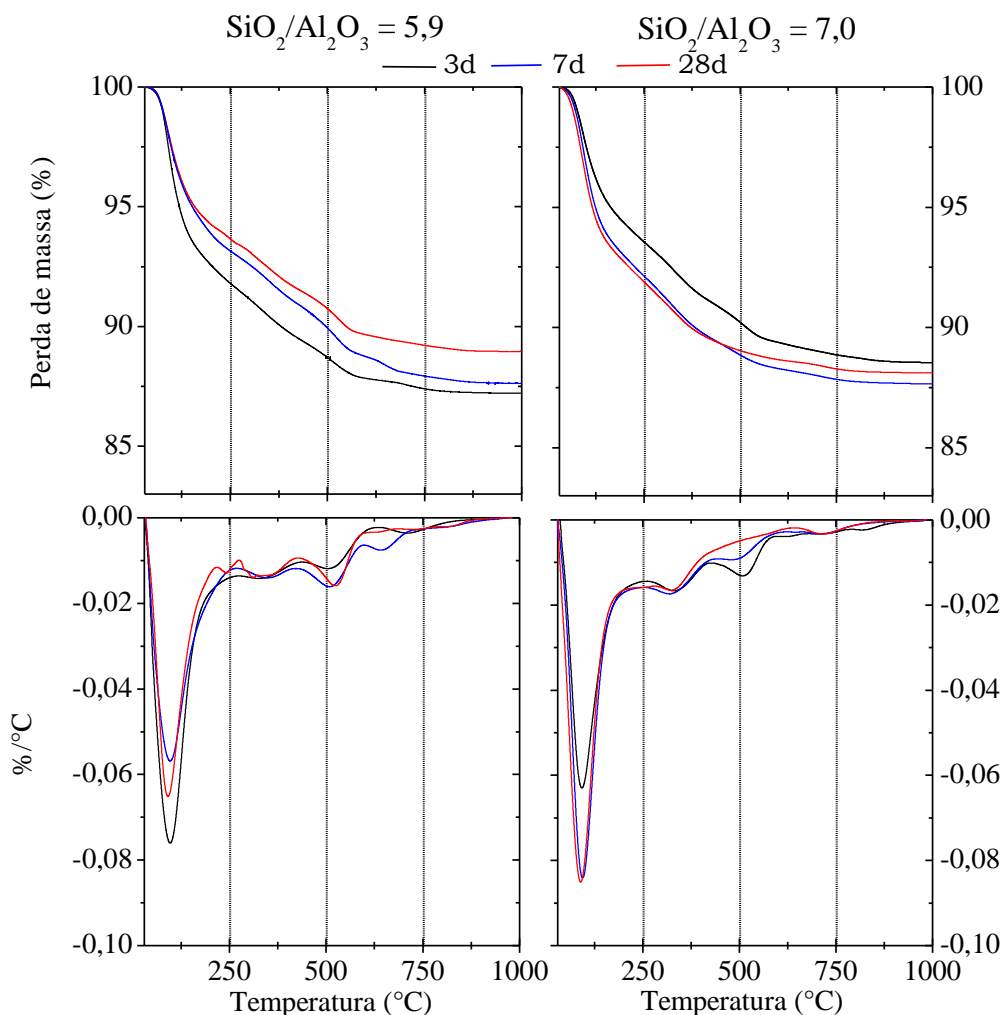


Figura 35 - TGA/DTG para as combinações de geopolímeros à base de CP como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5,9 e 7,0 para diferentes idades de cura

Para o geopolímero à base de NaOH (A. 5,9) a maior perda de massa está relacionada à primeira idade de cura, indicando um maior percentual de água adsorvida e conseqüentemente uma maior formação de N-A-S-H. Uma menor perda de massa para idades posteriores pode estar relacionada à perda de água durante o processo de cura, uma vez que a mesma foi realizada em condições ambiente.

Para os geopolímeros à base de SS como ativador (B. 7,0), observa-se primeiramente uma maior perda de massa inicial para a idade de 28 dias de cura, onde tal perda está relacionada à redução da água livre nos poros. Uma maior redução de massa até os 500 °C para os materiais com maior tempo de cura indica uma maior quantidade de água na estrutura, ou seja, uma maior formação de N-A-S-H. Da mesma forma observa-se uma redução de perda de massa após 500 °C, o que é visível pela constância da curva, indicando a menor quantidade de formação de outro produto além de N-A-S-H.

A maior perda de massa relacionada às temperaturas entre 0 e 500 °C para os geopolímeros com adição de silicato de sódio é um indicativo da maior formação de N-A-S-H. A maior quantidade desse produto já foi observada no ensaio de resistência à compressão, onde a maior quantidade de gel proporciona um melhor comportamento mecânico.

Na Figura 36 são apresentados os resultados obtidos na espectroscopia de massas acoplada a análise termogravimétrica. O equipamento foi ajustado para identificação de gases correspondentes à água e ao CO₂. Para cada um dos sistemas se observou uma ampla liberação de água para temperaturas compreendidas entre 0 e 250 °C, o que é coerente com o encontrado nos resultados da TGA. Um sinal de baixa intensidade é identificado entre 300 e 500 °C e é atribuído à água com maior energia de ligação aos produtos de reação.

Perante a perda de massa relacionada ao CO₂, observa-se que a mesma ocorre em maior intensidade no intervalo entre 250 e 750 °C, tendo a maior perda para uma temperatura próxima a 500 °C, podendo esse CO₂ ser relacionado ao composto trona, sendo este carbonato já identificado na análise de DRX. Ainda observa-se que para a ativação com NaOH há um maior teor de formação de carbonatos ao longo do tempo de cura.

Também é observado que os sistemas geopoliméricos produzidos com a adição de silicato de sódio apresentam uma menor liberação de CO₂, o que indica a menor formação de carbonatos. A adição de silicato de sódio propicia uma melhor polimerização de modo que haja a formação de estruturas Q³ e Q⁴ (BERNAL et al., 2013), que conferem ao material uma

maior formação tridimensional, conseqüentemente um melhor aprisionamento do Na. Com isso, a adição de silicato de sódio indica uma maior formação de N-A-S-H com uma menor presença de materiais à base de carbonatos. Da mesma forma, uma maior susceptibilidade para os sistemas à base de NaOH para carbonatação.

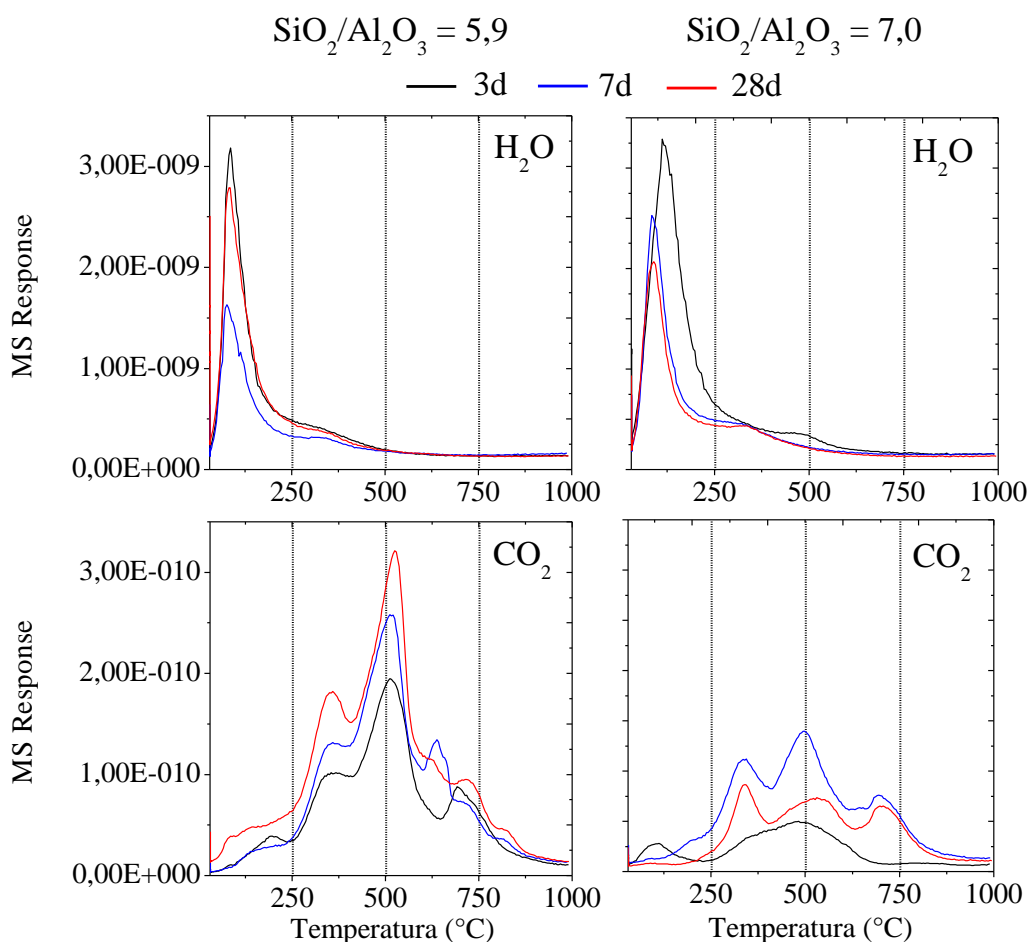


Figura 36 - Análise de emissão de gases durante o ensaio de termogravimetria para as combinações de geopolímeros a base de CP como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5,9 e 7,0 para diferentes idades de cura

4.3.4. FTIR

Na **análise de FTIR** é apresentada a curva entre 1800 e 400 cm^{-1} (Figura 37). Para a cinza pesada como precursor, o pico localizado em 1084 cm^{-1} é característico da vibração de alongamento assimétrico das ligações Si-O-Si e/ou Al-O-Si (PANIAS, GIANNOPOULOU e PERRAKI, 2007 e CRIADO et al., 2008). Já o pico encontrado em 460 cm^{-1} , está relacionada

a vibração de deformação angular da ligação Si-O-Si (YU et al., 1999), onde pode ser atribuída ao tetraedro SiO₂.

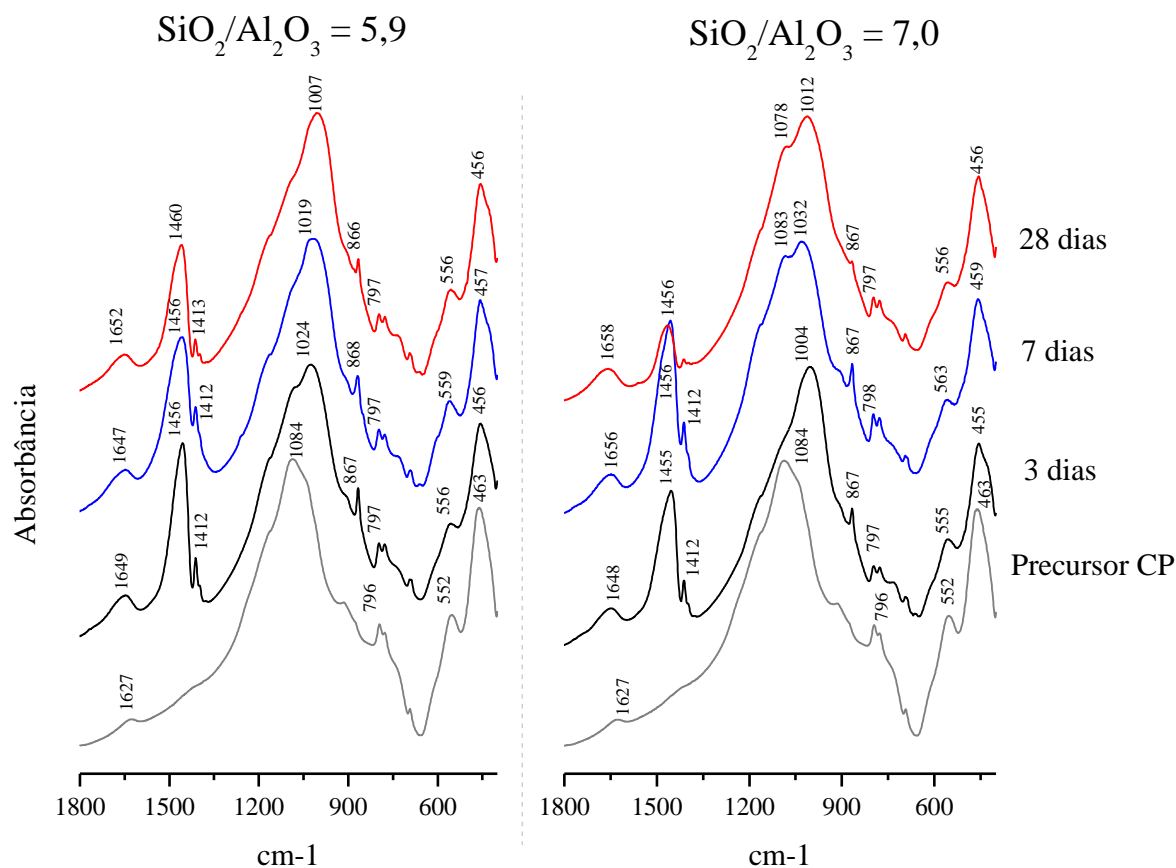


Figura 37 - FTIR para as combinações de geopolímeros a base de CP como precursor com diferentes relações SiO₂/Al₂O₃ 5,9 e 7,0 para diferentes idades de cura

A presença de quartzo na cinza pesada é observada tanto no espectro do precursor quanto para os geopolímeros formados, uma vez que estes não são dissolvidos. Os picos tradicionais para tal óxido foram encontrados em 1084 cm⁻¹, 796 cm⁻¹, 552 cm⁻¹ e 463 cm⁻¹, o que está de acordo com Criado et al., (2007). Já para a fase mulita, também observada no precursor, tem-se o pico localizado entre 560-550 cm⁻¹ (CRIADO et al., 2007), onde há a vibração simétrica de Si-O-Si e Al-O-Si, ligação característica de tal óxido.

Após o processo de geopolimerização ocorre um rearranjo estrutural que pode ser observado a partir da mudança dos picos, sendo que o pico de 1084 cm⁻¹ sofre um deslocamento e fica entre a faixa de 1004 cm⁻¹ e 1032 cm⁻¹. Segundo Garcia-Lodeiro (2008) essa transformação evidencia a formação do gel N-A-S-H, sendo essa faixa característica das ligações Si-O-Si e

Si-O-Al (XU et al., 2010). Para o sistema com adição de silicato de sódio, observa-se também que ao longo do tempo, a alta concentração de SiO₂ no sistema promove a formação de um gel rico em ligações Si-O-Si, formando um pico próximo a 1084 cm⁻¹. Essa maior quantidade de ligações entre Si fica evidente no ensaio de resistência à compressão, onde a adição de silicato de sódio proporcionou os melhores resultados.

Lee e Deventer (2003) observaram para a ativação da cinza volante a alteração do pico localizado próximo a 792 cm⁻¹ para frequências mais baixas e atribuíram à transformação de material amorfo em semi cristalino. Nesse caso não se observa tal transformação para a cinza pesada, de modo que tal pico representa um material cristalino não reativo durante o processo de geopolimerização, indicando uma menor reatividade da CP. O mesmo é observado para 552 cm⁻¹.

O pico localizado próximo a 1600 cm⁻¹ é característico da deformação angular da ligação H-O-H (SILVA et al., 2014). Observa-se o aumento da intensidade desse pico após o processo de geopolimerização, indicativo da presença de água na estrutura, onde o mesmo apresenta uma maior intensidade a partir da adição de silicato de sódio. Observa-se também que ao longo do tempo, o pico próximo a 1000 cm⁻¹ transforma-se em dois picos, de modo que há uma alteração na estrutura, possivelmente devido ao rearranjo de algumas ligações Al-O em Si-O.

É observada também a formação de uma banda próxima a 1455 cm⁻¹, que é característica da deformação vibracional da ligação C-O, o que indica a formação de carbonato, e que está de acordo com o observado na DRX e TGA (formação de trona (Na₃H(CO₃)₂.2H₂O)). O mesmo já foi observado por García Lodeiro et al. (2010) e Ul Haq, Padmanabhan e Licciulli (2014).

4.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAPÍTULO

Sobre a ativação da cinza pesada para os ativadores e critérios de síntese testados nesse capítulo é possível fazer as seguintes considerações:

Sobre a resistência à compressão, apesar das características que conferem uma baixa reatividade ao material, é possível produzir sistemas cimentícios a partir de sua ativação alcalina com resistências compreendidas entre 3 e 48 MPa. Um ajuste nas condições de ativação, assim como um correto procedimento de cura, permite obter materiais com elevada

resistência mecânica à compressão, como indica os 48 MPa aos 7 dias de cura, sendo este resultado obtido com a adição de silicato de sódio, que potencialmente pode ser utilizado na fabricação de produtos com menor impacto ambiental.

Perante os compostos formados, observou-se a fase N-A-S-H em sua maioria, a partir do halo amorfo observado na DRX e pelas perdas de massa da TGA para temperaturas entre 0 e 500 °C e pelos picos formados no FTIR. Da mesma forma observou-se a formação de carbonatos provenientes do intemperismo da amostra em contato com o meio ambiente. Perante os diferentes ativadores utilizados, observou-se uma maior formação de N-A-S-H para combinações com SS e uma maior presença de carbonatos com o uso de apenas NaOH na ativação.

5. FASE 2: GEOPOLÍMEROS A BASE DE LODO DE CAULIM CALCINADO COMO PRECURSOR

5.1. INTRODUÇÃO

O metacaulim vem sendo o precursor mais utilizado na produção de geopolímeros devido sua composição química baseada em SiO_2 e Al_2O_3 e baixo conteúdo de outros elementos, o que proporciona a formação de um material homogêneo. Todavia a utilização de metacaulim em grande escala é limitada devido o uso de caulim para diversas outras utilizações. Dessa forma é necessário buscar formas alternativas de obtenção deste material. Isso possibilita a utilização do lodo de caulim, um resíduo proveniente do beneficiamento do mesmo, e que atualmente não é utilizada de maneira satisfatória por apresentar uma pequena contaminação por quartzo e anatásio, conferindo uma baixa pureza a esse material.

Por isso, esse capítulo é referente à ativação do lodo de caulim calcinado (LCC), produzido e caracterizado na seção 3.3.1.2 da pag 73, com silicato de sódio (SS) e NaOH. A base da referência será para materiais de elevada pureza, no caso o metacaulim puro, além disso, o material proveniente de resíduo e testado aqui não foi ainda avaliado perante essa utilização.

O LCC é constituído predominantemente pelos óxidos de silício e alumínio e visivelmente amorfo, como já observado na caracterização do material apresentada no capítulo 3. Como principais critérios de síntese tem-se a relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, onde perante a revisão bibliográfica essa relação pode variar entre 0,2 e 1, sendo a indicação de Davidovits (1985 apud VARGAS 2006) entre 0,21 e 0,36. Outra relação molar importante é a que relaciona a parcela de ativadores alcalinos à alumina, onde Duxson et al. (2006) indicam que a melhor relação molar é $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$.

Devido a presença de SiO_2 e Al_2O_3 como principais óxidos do metacaulim, o principal produto de reação após a geopolimerização é um gel aluminossilicato, referido pela comunidade científica como N-A-S-H. O alumínio e silício estão presentes em coordenação tetraédrica (principalmente em ambiente Q^4nAl). Da mesma forma, alguns autores

identificaram a formação de estruturas zeolíticas de reduzido ordenamento estrutural (ou de curto alcance), e a formação desses produtos é dependente de algumas condições de reação como temperatura, álcali cátion, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e água (DUXSON et al., 2006).

5.2. MÉTODO UTILIZADO

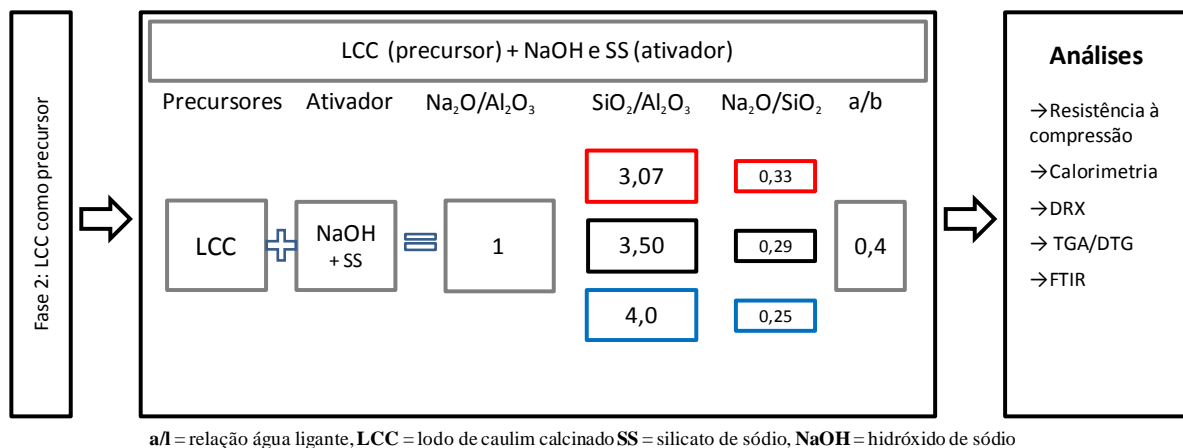
O objetivo desta fase do trabalho foi avaliar a variação entre alguns teores da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir da adição de silicato de sódio. Para possibilitar tais análises, ensaios de microestrutura como DRX, TGA e FTIR foram realizados, a fim de conhecer os produtos formados para os diferentes critérios de síntese e para os diferentes tempos de cura. Avaliou-se também o calor liberado durante as reações de geopolimerização do material por calorimetria e sua resistência à compressão.

A relação molar relacionada ao ativador $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi fixada em 1, sendo ajustado esse valor para cada mistura com a adição de NaOH. Dessa forma, a relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ é variável entre 0,25 e 0,33 valores que estão coerentes com o indicado pela bibliografia.

A partir dos dados de fluorescência de raios X (Tabela 8 pag. 77), observa-se que a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do precursor é igual a 3,1. Para manter essa relação, foi produzido um geopolímero utilizando como ativador uma solução com hidróxido de sódio (NaOH). A partir da incorporação da solução de silicato de sódio, ajustou-se a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variando entre 3,5 e 4.

O conteúdo de água nos sistemas produzidos foi ajustado a um valor água/ligante de 0,40, onde a água corresponde à água livre e o ligante ao precursor mais a parcela anidra do ativador. Como já é característico do metacaulim ou similares, devido sua área superficial elevada, há uma maior demanda de água na mistura (PROVIS, YONG e DUXSON, 2009).

Utilizou-se cura térmica de 50 °C com umidade de 95% durante 24 h. Após o período de cura inicial, os corpos de prova foram envolvidos em filme plástico e armazenados em um recipiente hermeticamente fechado e deixados em cura ambiente. Determinou-se a resistência à compressão em amostras com 1, 3, 7, 28 e 90 dias. Complementarmente se determinou as características microestruturais para diferentes idades de cura com a utilização de diferentes técnicas instrumentais como DRX, TGA e FTIR, como é mostrado na Figura 38.



a/l = relação água ligante, LCC = lodo de caulim calcinado SS = silicato de sódio, NaOH = hidróxido de sódio

Figura 38- Programa experimental para geopolímeros a base de LCC como precursor

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.3.1. Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão são apresentados na Figura 39, sendo estes graficados frente às relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (variando entre 3,1 e 4), para os diferentes tempos de cura.

Além dos resultados apresentados na Figura 39, é feita uma análise estatística de variância a fim de possibilitar uma maior consistência matemática aos valores obtidos, avaliando assim a significância dos fatores testados (Tabela 13). Uma análise comparativa de médias já é apresentada no mesmo gráfico, onde é avaliado o tempo de cura para as diferentes relações molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas.

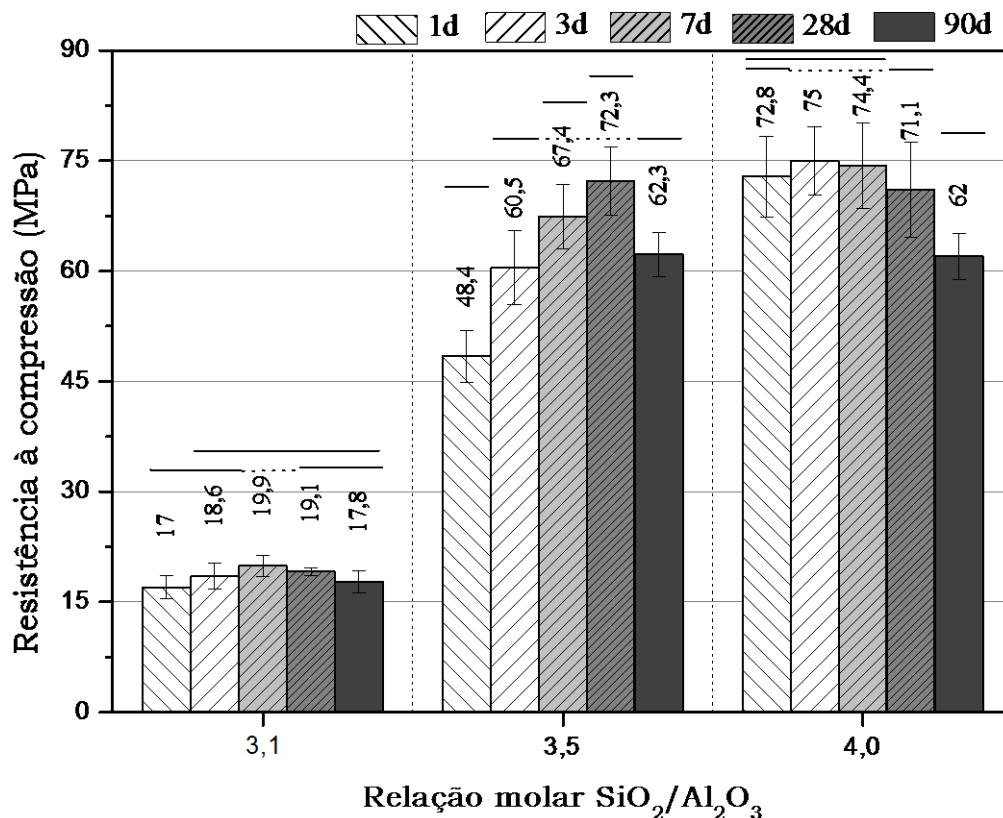


Figura 39 - Resistência à compressão entre 1 e 90 dias para o LCC como precursor

Tabela 13 - Análise de variância para geopolímeros a base de LCC como precursor

| Fonte | SQ | ngl | MQ | Teste F | Prob | Significância |
|--|---------|-----|---------|---------|------|---------------|
| Relação molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 36656,8 | 2 | 18328,4 | 1249,2 | 0,0% | S |
| Tempo de cura | 767,8 | 4 | 192,0 | 13,1 | 0,0% | S |
| Iteração S/A * Tempo cura | 1289,0 | 8 | 161,1 | 11,0 | 0,0% | S |
| erro | 792,3 | 54 | 14,7 | | | |
| Total | | 68 | | | | |

SQ= Soma quadrática nGL= Número de graus de liberdade MQ= Média quadrática

A partir da análise de variância é possível constatar que há diferença significativa para os diferentes teores SiO₂/Al₂O₃. Da mesma forma observa-se diferença significativa dos resultados frente ao tempo de cura, assim como a interação entre os dois fatores, onde se pode dizer que as relações SiO₂/Al₂O₃ são significativamente diferentes ao longo do tempo.

Sobre os resultados de resistência à compressão observa-se primeiramente o desenvolvimento da resistência pelo incremento da **relação molar SiO₂/Al₂O₃**, com o uso de silicato de sódio, em relação a ativação para o sistema baseado em NaOH como ativador. Um aumento de

aproximadamente 3,8 vezes em relação à combinação que utilizou apenas o NaOH como ativador foi observado. Isso ocorre justamente pela adição de silicato de sódio propiciar uma maior facilidade no processo de geopolimerização, além da formação de uma matriz mais compacta. Isso já foi observado por diversos autores, entre eles ZHANG et al. (2013).

Já relacionado ao **tempo de cura**, observa-se que para as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,1 e 4,0. Apesar de apresentarem uma diferença significativa, não oferecem um incremento de resistência muito expressivo ao longo do tempo, sendo similares os resultados para 1 e 28 dias. Já para a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,5 observa-se um incremento de resistência ao longo do tempo até os 28 dias, podendo-se dizer que o processo de geopolimerização continua acontecendo ao longo do tempo. Este comportamento é resultado da menor quantidade de silicato de sódio utilizada na mistura, tornando o processo de geopolimerização mais lento.

Outra observação importante foi a constatação da perda de resistência mecânica para idades posteriores aos 28 dias de cura, sendo que este comportamento foi observado nas combinações com adição de silicato de sódio. Esse fenômeno já foi relatado por Lloyd (2009) na ativação do metacaulim. Nesse caso o autor observou reduções de aproximadamente 15% da resistência de pastas durante um ano de cura a 23 °C, e associou tal redução a maior formação da zeólita Na-P1.

A formação de produtos que conferem características de resistência, assim como a redução de desempenho mecânico serão melhores avaliados a partir de técnicas complementares de caracterização microestrutural.

5.3.2. Calorimetria isotérmica

Foi realizada uma análise do calor liberado pelas reações de geopolimerização ao longo do processo de cura das misturas por calorimetria. Com isso se buscou identificar a cinética das reações envolvidas durante a ativação com os critérios de síntese adotados a partir das reações exotérmicas.

Foi avaliado o processo de liberação de calor do geopolímero para a temperatura de cura utilizada no estudo (50 °C), com o objetivo de identificar a cinética de reações durante a geopolimerização. Também foi avaliada a influência da temperatura de cura no processo de

geopolimerização, realizando assim um estudo de calorimetria isotérmica para temperatura ambiente (25 °C). A calorimetria de ambas as condições de cura é apresentada na Figura 40.

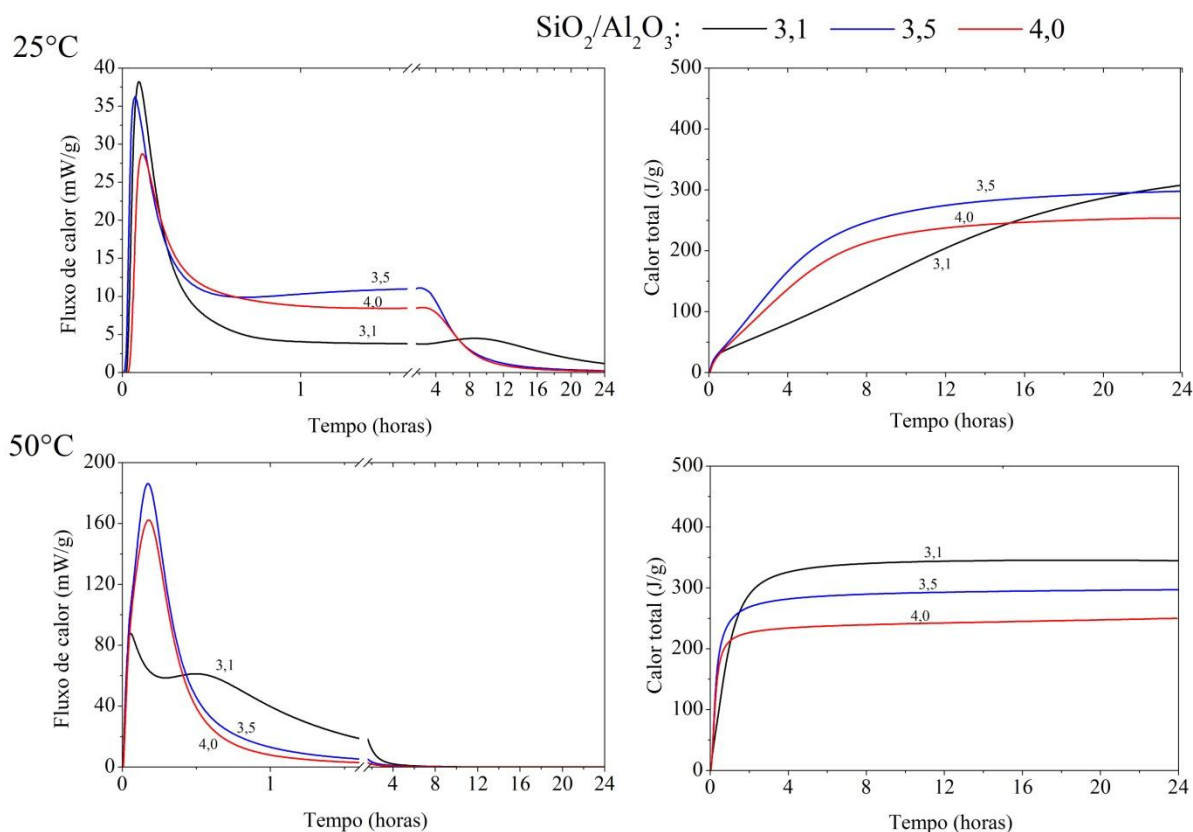


Figura 40 - Calorimetria para as combinações realizadas em 25°C e 50°C

Para 50°C, o sistema $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,1$ apresenta dois picos exotérmicos em ~ 3 min e ~ 30 min. O primeiro com um valor máximo de 90 mW/g relacionado à dissolução do precursor e o segundo pico com ~ 70 mW/g. O segundo corresponde à polimerização dos monômeros formando aluminossilicatos oligômeros, com posterior polimerização no produto geopolimérico (PROVIS; VAN DEVENTER, 2007). Sistemas geopoliméricos com a adição de silicatos solúveis ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$ e 4,0) geram um incremento do fluxo de calor formando apenas um pico com alta intensidade (~ 180 mW/g). Nesse caso, a dissolução e polimerização dos sistemas a base de silicato de sódio ocorrem de forma simultânea, apresentando uma dissolução mais rápida que para sistemas geopoliméricos a base de NaOH. A presença de sílica monomérica ($\text{Si}(\text{OH})_4$) presente no ativador possibilita uma maior alcalinidade, acelerando a cinética das reações (PROVIS e VAN DEVENTER, 2007). A presença de silicatos solúveis aumenta a cinética da formação da estrutura de

aluminossilicatos tridimensionais que também contribui para um melhor desempenho mecânico.

Mesmo apresentando um menor fluxo de calor, os geopolímeros à base de NaOH como ativador apresentam um calor acumulado superior aos demais de ~350 J/g com adição de SS. Nos geopolímeros a base de NaOH o precursor é dissolvido de forma mais lenta quando comparado com os geopolímeros com SS. Os resultados obtidos nesse trabalho são inferiores ao observado por Zhang et al. (2013), que identificaram um calor total de 656 J/g em 24 horas de cura em 40°C. Da mesma forma Muniz-Villarreal et al. (2011) observaram um calor de 1415 J/g para uma cura de 50°C em 24 horas. Essa diferença indica uma forte relação entre o tipo e a concentração do ativador.

Comparando os dados de calorimetria para as temperaturas de 25°C e 50°C, é visível o maior fluxo de calor para temperaturas elevadas, da mesma forma uma aceleração nos processos de dissolução e geopolimerização. A maior velocidade de reação é evidente pela sobreposição dos picos de dissolução e geopolimerização. Para a temperatura de 25°C (Figura 40a), observa-se a formação de dois picos bem definidos, onde o primeiro pico é característico do processo de dissolução e o segundo do processo de reorganização e geopolimerização. Tais fenômenos já foram observados em trabalhos anteriores (ZHANG et al., 2012; ZHANG et al., 2013).

Relacionado ao calor total gerado nas primeiras 24 horas, observa-se uma similaridade entre as duas diferentes temperaturas de cura, porém para a temperatura de 25°C é visível um crescimento, de modo que ainda há incremento de calor após 24 horas. Ao longo do tempo o calor total gerado na temperatura mais baixa irá estabilizar e se tornar muito similar ao observado para a temperatura mais alta.

5.3.3. DRX

A análise de microestrutura dos geopolímeros produzidos iniciou-se com a difração de raio-X (DRX), onde foi avaliado o precursor juntamente com os produtos formados após sua ativação (Figura 41). De forma geral, observa-se a permanência de alguns picos presentes nos precursores, sendo eles referentes aos materiais cristalinos que não reagiram e permanecem com sua forma estrutural original (caulinita e anatásio). Da mesma forma é visível a formação de um halo amorfo localizado entre os ângulos de 27 a 33°, característico para a

formação de gel na fase amorfa (PROVIS, 2013). O mesmo já foi também observado por Zhang et al. (2012) e Yan et al. (2012), onde técnicas mais avançadas que a de DRX proporcionam uma melhor compreensão, uma vez que esses géis se apresentam na forma amorfa.

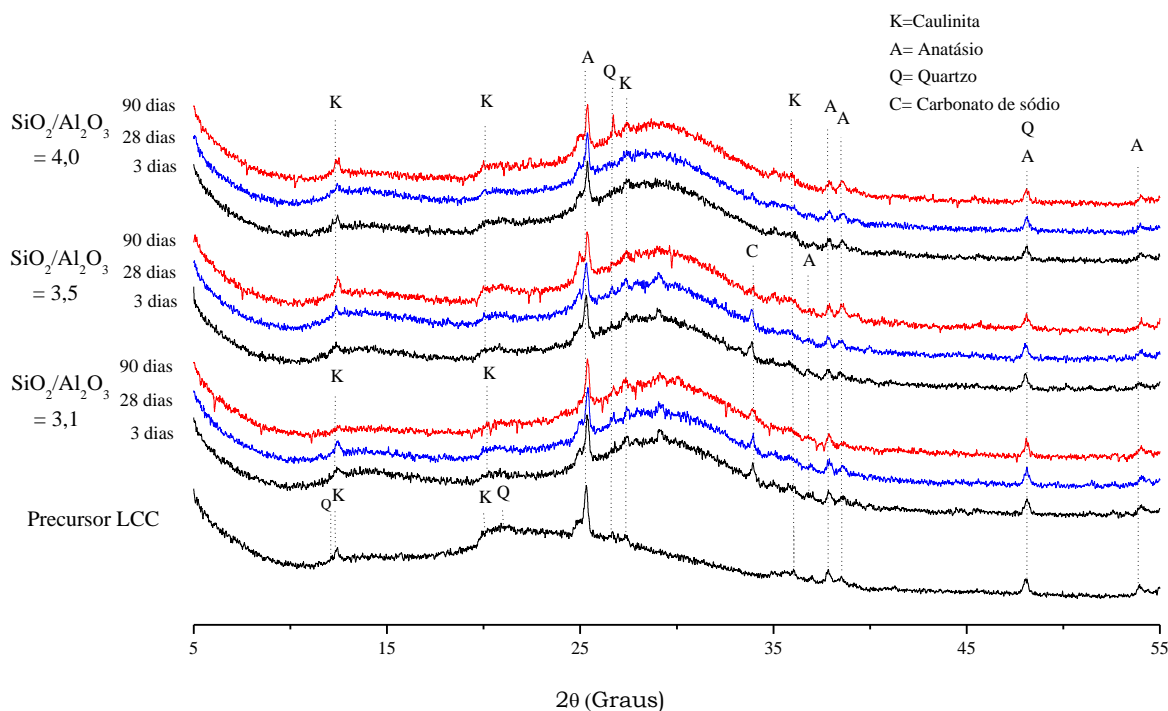


Figura 41 - DRX para as combinações de geopolímeros à base de LCC como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A. 3,1; B. 3,5 e C. 4,0 para diferentes idades de cura

A caulinita presente no precursor, $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$, PDF# 01-075-1593), apesar de apresentar pequenos picos na forma cristalina também apresenta certa reatividade uma vez que observou-se a redução de intensidade de alguns picos, indicando certa reação para alguns critérios de síntese. O Anatásio (TiO_2 , PDF# 00-021-1272) e o quartzo (SiO_2 , PDF # 01-088-2302), que são impurezas do precursor, permaneceram em seu formato cristalino mesmo após ativação do LCC.

Nos geopolímeros à base de NaOH como ativador, a caulinita é dissolvida para elevados tempos de cura, o que é coerente com a baixa reatividade das argilas não desidroxiladas, onde é necessária uma elevada temperatura e um processo hidrotérmico para completar a dissolução (MACKENZIE, 2009). Apesar da não identificação na DRX, é possível a formação de zeólitas no formato amorfo para os sistemas à base de NaOH. A disponibilidade

de silício durante a geopolimerização determina o caminho para conversão de zeólitas. Na sintetização de geopolímeros à base de NaOH, para o LCC como precursor a disponibilidade de Si e a participação de Al é aumentada durante o processo de geopolimerização. Como o conteúdo das partículas é rico em sílica, a alumina dissolvida reage rapidamente com a sílica liberada durante a dissolução (HAJIMOHAMMADI, PROVIS e VAN DEVENTER, 2011). A presença de sílica no ativador alcalino (geopolímeros com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4) reduz a cristalização de estruturas zeolíticas com ordenamento de longo alcance. O carbonato de sódio (Na_2CO_3), PDF # 00-01-1166) também foi identificado em algumas amostras e são formados pelo contato entre o CO_2 e uma estrutura porosa rica em sódio.

5.3.4. TGA

A partir das curvas de TGA (Figura 42) é possível observar, para as **diferentes relações** $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que há uma perda de massa muito próxima entre elas. Com a análise diferencial, observa-se um pico mais acentuado para maiores teores de relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 0 e 250 °C, e isso está relacionado a maior quantidade de água nos poros e adsorvida na estrutura (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006). Uma perda nessa temperatura também pode estar relacionada a alguns produtos de reação presente em zeólitas (RODRÍGUEZ et al., 2013a). Já parte da perda de água para temperaturas entre 300 °C e 500 °C é característica da desidroxilação das ligações do grupo silanol (DUXSON, LUKEY e VAN DEVENTER, 2006), da mesma forma alguns carbonatos formados. Na Figura 42, um leve pico é visível próximo a 500 °C e a maior perda de água está relacionado ao geopolímero com maior tempo de cura. A presença de água fortemente adsorvida ou estrutural indica uma maior densificação da matriz, o que confere uma maior resistência mecânica ao material.

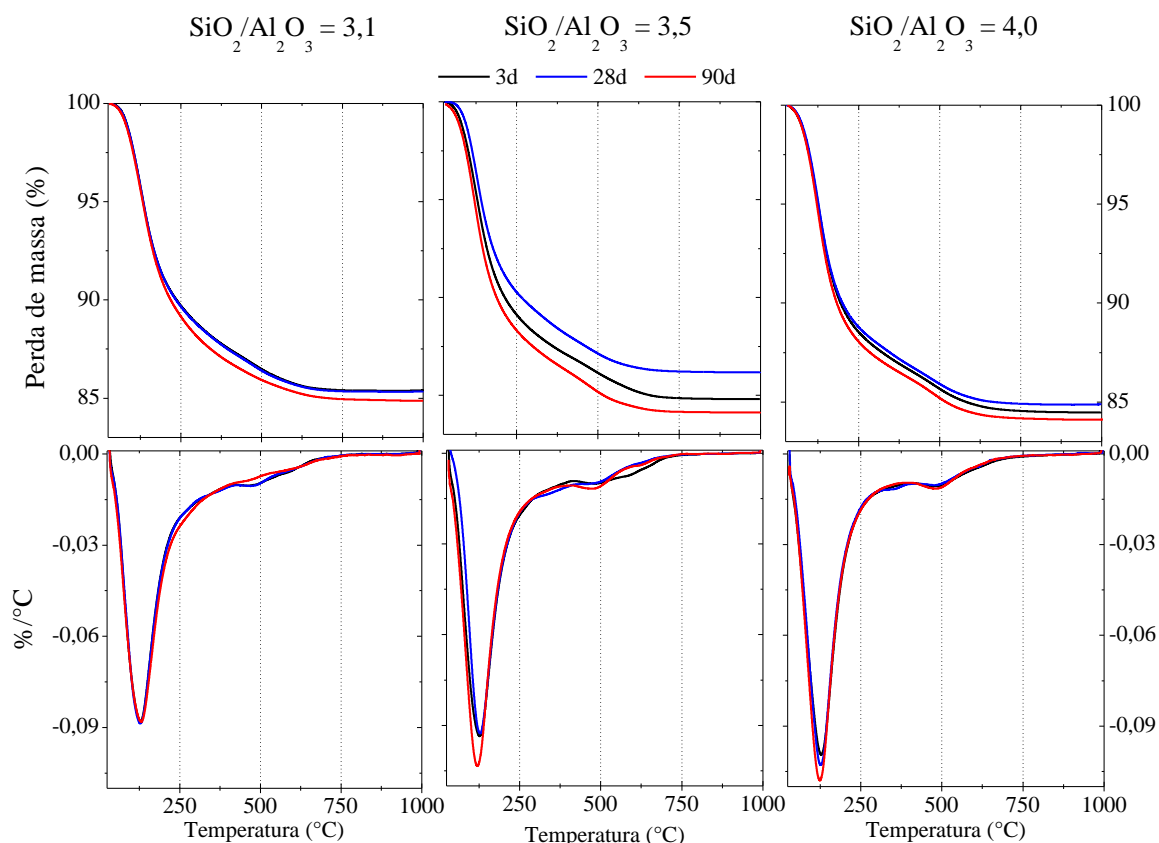


Figura 42 - TGA para as combinações de geopolímeros a base de LCC como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A. 3,1; B. 3,5 e C. 4,0 para diferentes idades de cura

Para o sistema geopolimérico com uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de **3,1**, no gráfico de DTG (Figura 43) um grande pico que é formado na região até 200 °C e está relacionado à perda de água adsorvida na estrutura. O ombro formado próximo aos 500 °C está relacionado à água intermolecular, o que indica a formação de silicatos e aluminatos hidratados ou zeólitas. Para os diferentes tempos de cura não se observa uma diferença muito acentuada. Relacionado à liberação de CO_2 , primeiro observa-se a formação de um pico intenso próximo a 100 °C, onde o mesmo é mais visível para idades de cura superiores. Esse pico está relacionado à descarbonatação do trona, uma vez que algumas estruturas carbonáticas são decompostas para temperaturas entre 57 °C e 160 °C (GARTNER e WITKAMP, 2002). Para a faixa entre 300 °C e 700 °C é possível a perda da parte remanescente do trona, assim como carbonato de sódio encontrado na DRX.

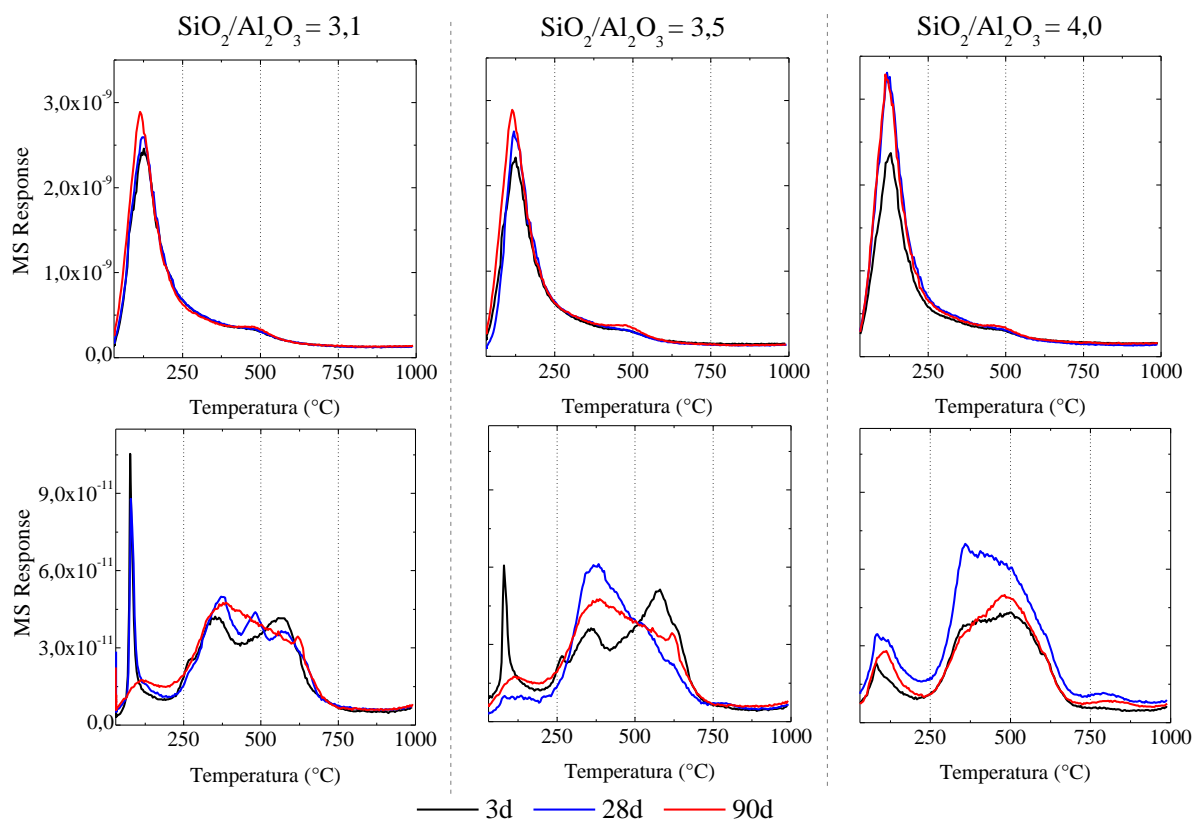


Figura 43 - Análise de emissão de gases durante o ensaio de termogravimetria para as combinações de geopolímeros a base de LCC como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A. 3,1; B. 3,5 e C. 4,0 para diferentes idades de cura

Para o sistema geopolimérico com uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,5, observa-se uma diferença significativa na perda de CO_2 perante o tempo de cura, onde maiores períodos apresentam uma maior quantidade de gás liberado. Além do pico próximo aos 150 °C, um leve pico está relacionado a perda de água em 500 °C (Figura 43), o que indica uma maior presença de água dentro da estrutura molecular do produto formado. Esta maior presença de água indica a formação de material amorfo como o N-A-S-H. Já para a perda de CO_2 , observa-se a formação de diferentes tipos de produtos, sendo o primeiro pico relacionado à trona, assim como outros carbonatos para temperaturas superiores.

O geopolímero com maior teor de SS ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,0) exibe o maior conteúdo de água adsorvida nos poros e conseqüentemente uma maior quantidade de gel aluminossilicato quando comparado aos demais. A quantidade de água ligada é similar para os tempos de cura superiores. A maior parte da água é presente em grandes poros e uma pequena quantidade pode existir na forma do grupo hidroxila na ligação com Si e Al que pode ser liberada em

elevadas temperaturas. Com isso, essa é a combinação que apresenta uma maior formação de N-A-S-H. Perante a formação de produtos carbonáticos, o pico inicial anteriormente atribuído à trona apresenta uma menor intensidade.

A maior quantidade de água atribuída à formação de gel N-A-S-H a partir da adição de SS é coerente com o observado na resistência à compressão. Os maiores valores de resistência foram obtidos para os maiores teores de adição de SS.

5.3.5. FTIR

A fim de identificar algumas características que não são visíveis nos demais ensaios, foi analisada a ligação molecular a partir da análise de FTIR. A Figura 44 apresenta o espectro obtido em tal análise.

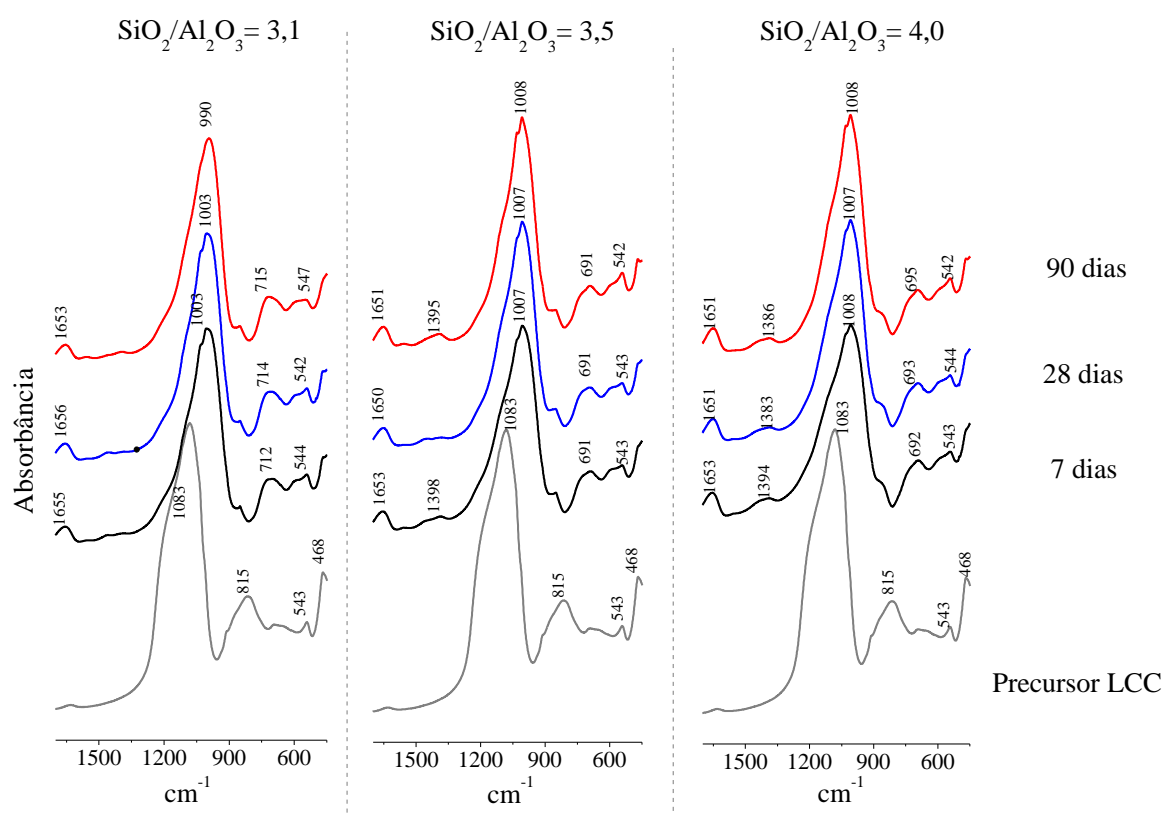


Figura 44 - FTIR para as combinações de geopolímeros a base de LCC como precursor com diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A.3,1; B.3,5 e C.4,0 para diferentes idades de cura

Para o **LCC como precursor**, o pico localizado em 1083 cm^{-1} é característico da vibração de alongamento assimétrico das ligações Si-O-Si e Al-O-Si, o que já foi observado para a cinza

pesada no capítulo anterior, e indica a presença de aluminossilicatos amorfos. Para 468 cm^{-1} , referente à vibração de deformação angular da ligação Si-O-Si, indicando a presença de sílica (YU et al., 1999), onde pode ser atribuída ao tetraedro SiO_2 , porém esse pico é reduzido após a ativação, o que indica a reação de um material amorfo. O pico em 815 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de alongamento assimétrico de uma estrutura amorfa de SiO_2 com a ligação Si-O-Si (TORRES, 2005). Já o pico em 543 cm^{-1} pode ser atribuído a ligação Si-O-Si para a formação de material cristalino, possivelmente o quartzo.

É visível a mudança estrutural pela alteração do posicionamento e pela formação de novos picos, onde se observa a formação de um próximo a 1650 cm^{-1} que está relacionado à vibração de alongamento da ligação O-H indicando a presença de água na estrutura. Maiores teores de adição de silicato proporcionam a formação de um pico mais intenso, indicando a formação de N-A-S-H em maior quantidade. Já o pico formado entre 1383 cm^{-1} e 1399 cm^{-1} , pode ser atribuído a vibração de deformação da ligação C-O (GARCÍA LODEIRO et al., 2010) indicando a formação de carbonato de sódio. Em amostras com maiores teores de silicato, o que corrobora com o observado na análise de DRX.

Os picos entre 990 cm^{-1} e 1003 cm^{-1} da amostra **A. 3,1** e entre 1007 cm^{-1} e 1008 cm^{-1} das amostras **B. 3,5** e **C. 4,0** são característicos da vibração de alongamento assimétrico da ligação Si-O-(Si ou Al). As ligações entre Si e Al estão em formato tetraédrico e indicam a formação de N-A-S-H (BERNAL et al., 2011). E os picos localizados entre 712 cm^{-1} a 715 cm^{-1} de **A. 3,1** e 691 cm^{-1} a 695 cm^{-1} de **B. 3,5** e **C. 4,0** podem ser atribuídos a vibração de alongamento simétrico da ligação Si-O-(Si ou Al) (PANIAS, GIANNOPOULOU e PERRAKI, 2007). Esse último indica a formação de material amorfo ou semi cristalino.

5.3.6. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM ARGAMASSAS

Pelos ensaios microestruturais não se observou alterações representativas nas amostras que possam ser relacionados à perda de resistência (item 5.3.1). Desta forma, se sugerem duas possíveis explicações que são cogitadas na literatura: (1) a ocorrência de transformação estrutural da parcela amorfa, onde as técnicas convencionais de caracterização não foram suficientes para identificar. Outra justificativa (2) poderia estar relacionada à ocorrência de um fenômeno físico, como por exemplo a retração das pastas.

A transformação do gel aluminossilicato em zeólitas pode ser uma possível causa de tal redução de desempenho mecânico. Segundo Lloyd (2009) como os cristais das zeólitas possuem crescimento superior às partículas coloidais do gel e estão mais concentradas dentro da rede de ligações, estes conduzem a uma densificação local com formação de poros maiores, conferindo ao material uma menor resistência mecânica. Essa é uma consideração viável apenas para o geopolímero a base de NaOH como ativador, uma vez que a adição de SS diminui consideravelmente a formação de zeólitas. No entanto, observou-se redução de resistência justamente para a adição de SS.

Outra possibilidades é a ocorrência de retração associada a perda de água do material. De certa forma dois tipos de água podem estar presentes, a água livre, proveniente da reações de polimerização e endurecimento, que possivelmente não causa dano mecânico. E uma água ligada estruturalmente, mesmo esta sendo em baixo teor em geopolímeros, pode possibilitar a quebra de algumas ligações. Apesar da perda de água se uma grande possibilidade de ocorrência a mesma não deveria causar danos na resistência.

Segundo Kuenzel et al. (2014), a adição de algum filler ou areia pode reduzir consideravelmente a retração por dois motivos. O primeiro está relacionado ao aumento da viscosidade da pasta, assim como uma mesma quantidade de água para um maior volume de material, o que reduz o percentual total de água. O segundo relacionado à retração linear, e isso ocorre porque a areia limita tal fenômeno formando uma rede de suporte com um volume fixo.

Tendo os resultados de resistência à compressão anteriores como base, foi produzida uma argamassa no traço 1:3 (**geopolímero com relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$** : areia) e avaliado perante comportamento mecânico (FROENER et al., 2015¹²) (Figura 45). Observou-se que não há redução de resistência mecânica a partir da utilização do mesmo, uma vez que a resistência aos 120 dias foi superior às demais. Esses resultados vão de acordo com o observado por Kuenzel et al. (2014), indicando a ocorrência de perda de resistência apenas para pastas.

¹² FROENER et al. **Análise do ciclo de vida de argamassa geopoliméricas com base em lodo de caulim calcinado e cinza pesada**. Trabalho realizado na disciplina de Tópicos Especiais em Engenharia 2014/2 – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014 (em vias de publicação).

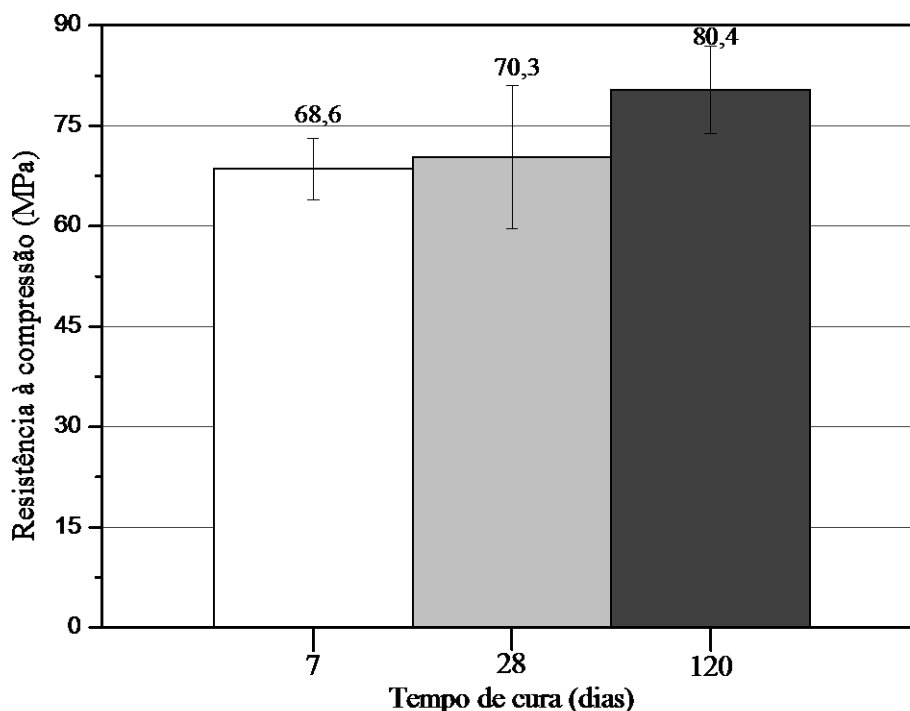


Figura 45 - Resistência à compressão da argamassa geopolimérica avaliada (FROENER, 2015)

Tendo as duas considerações possíveis propostas pela literatura e com os dados obtidos, a redução de resistência não é mais observada, no entanto ainda não há uma compreensão satisfatória de tal fenômeno. Apesar dos resultados obtidos, análises complementares são necessária para compreender melhor tal comportamento.

5.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAPÍTULO

De forma geral, a utilização do lodo de caulim calcinado como precursor para a produção de pastas geopoliméricas proporcionou uma **resistência à compressão** elevada para determinados critérios de síntese. Valores de até 75 MPa foram obtidos, sendo que para maiores teores de Na_2O no ativador é possível obter tal resistência com apenas uma hora de cura, o que o torna um ligante de alta resistência inicial. Uma elevada faixa de resistências pode ser obtida a partir da variação dos critérios de síntese. Para argamassa, a partir da adição de areia na pasta geopolimérica, o fenômeno de redução de resistência não é observado.

Perante os **produtos formados**, pela análise da microestrutura observou-se a formação de produto de geopolimerização como N-A-S-H, assim como a presença carbonato de sódio

proveniente da reação do sódio livre com o meio ambiente. A partir da DRX foi observada a formação principalmente de um halo amorfo, e com as análises complementares como TGA e FTIR confirmam a presença dos produtos formados. Maiores teores de silicato de sódio propiciaram maior formação de N-A-S-H, corroborando os dados obtidos para resistência à compressão.

Com os resultados obtidos, observa-se que é possível utilizar o LCC como precursor para geopolímeros, permitindo a valorização de tal resíduo como precursor para a produção de uma pasta geopolimérica para diferentes classes de resistência mecânica.

6. FASE 3: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS BINÁRIOS A BASE DE LCC/CP COMO PRECURSORES

6.1. INTRODUÇÃO

A partir de combinações binárias é possível agregar características de dois materiais para produzir uma matriz com melhores propriedades. Normalmente essas combinações são realizadas para produzir materiais com características especiais, ou para viabilizar a utilização de algum material “menos nobre” ou com características específicas. Escórias granuladas de alto forno/cinzas volante, por exemplo, são combinações entre precursores já bastante estudadas (BERNAL et al., 2013; VAN DEVENTER, PROVIS e DUXSON, 2012).

A partir da realização das fases anteriores percebeu-se que o LCC possui elevada reatividade e conseqüentemente as reações ocorrem rapidamente, o que lhe confere alta ganho de resistência inicial, porém necessita de uma quantidade maior de ativador. Já a CP apresenta uma menor reatividade quando comparada ao LCC, a partir da DRX, assim como propicia reações mais lenta. Desta forma, vislumbra-se que a combinação destes materiais gerará bons resultados. Alguns exemplos de combinação de materiais são apresentadas nos trabalhos de Boca Santa et al. (2013), onde foi utilizada a combinação entre cinza pesada e um material similar ao metacaulim produzido com os resíduos da indústria papeleira da região sul do Brasil. Já Boonserm et al. (2012) utilizaram combinações entre cinza volante e cinza pesada.

Em combinações binárias, a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é dependente das combinações de precursores utilizadas, da mesma forma que a parcela de ativador. Para este trabalho utilizou-se tanto o hidróxido, como silicato solúvel para as misturas, tendo como base os geopolímeros produzidos nos capítulos anteriores. Os produtos da reação também são dependentes das combinações utilizadas e dos critérios de síntese.

6.2. MÉTODO UTILIZADO

Inicialmente foram preparadas misturas com relações (LCC/(LCC+CP)) de 0,75 e 0,50. Devido a CP apresentar maiores teores de SiO₂ que o LCC, há um maior incremento do teor de sílica para as combinações com a adição de CP.

A concentração de ativação foi ajustada com base na relação molar Na₂O/Al₂O₃ de 1. Da mesma forma que os capítulos anteriores, avaliou se o efeito da incorporação de silicatos solúveis a partir de um ajuste da relação molar total SiO₂/Al₂O₃ com valores compreendidos entre 3,5 e 5,0. Esses valores foram ajustados tendo em conta as diferentes relações LCC/CP.

Os diferentes teores entre silicato e NaOH permitiram a variação da relação SiO₂/Al₂O₃, que foi alterada a partir do incremento de teores de 0,50, com a adição de silicato de sódio. A relação SiO₂/Na₂O foi variável, apresentando um teor maior para precursores com maior teor de LCC, uma vez que a relação Na₂O/Al₂O₃ foi fixa.

A relação água/ligante foi fixada em 0,40, sendo o valor já utilizado em geopolímeros à base de LCC como precursor. Foi utilizada cura térmica de 50 °C em ambiente fechado com umidade superior a 95% durante 24 h. Na sequência, foram armazenados em temperatura ambiente. O ensaio de resistência à compressão foi realizado em diferentes idades de cura para melhor compreensão dos resultados obtidos perante as diferentes técnicas de microestrutura. O procedimento experimental dessa etapa é apresentado na Figura 46.

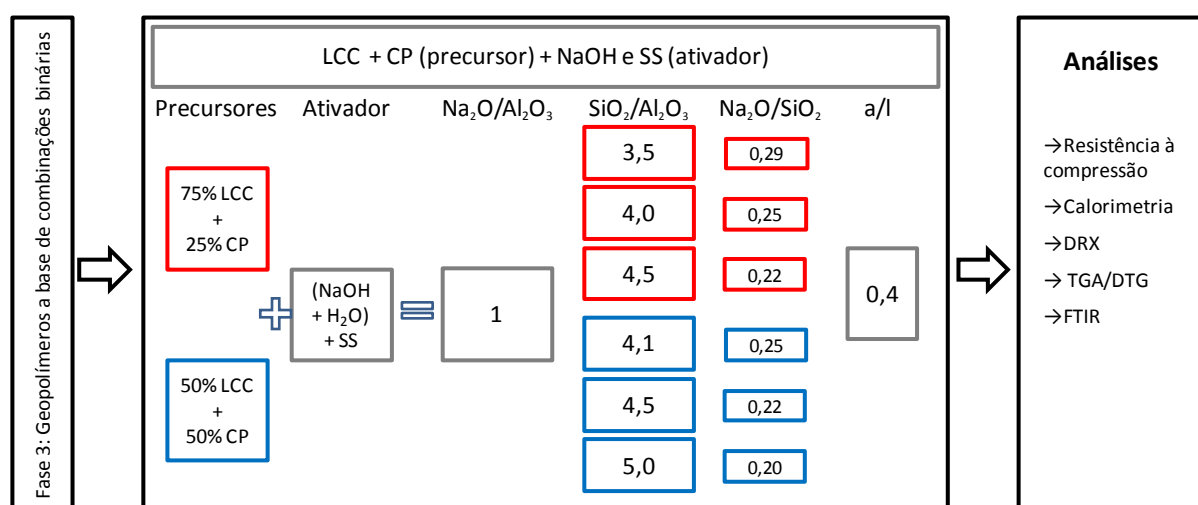


Figura 46 - Programa experimental para a produção de geopolímeros à base de combinações binárias entre LCC e CP

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.3.1. Resistência à compressão

A Figura 47 apresenta os resultados de resistência à compressão. Para auxiliar na compreensão dos resultados, foi feita uma análise de variância (Tabela 14), onde os fatores LCC/CP, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e tempo de cura são avaliados. Para a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, por ser variada para diferentes relações de precursores, optou-se por fazer a análise relacionando o incremento de SiO_2 relativo a adição de SS. Uma análise comparativa de médias entre os tempos de cura para cada combinação é apresentada no gráfico de resistência.

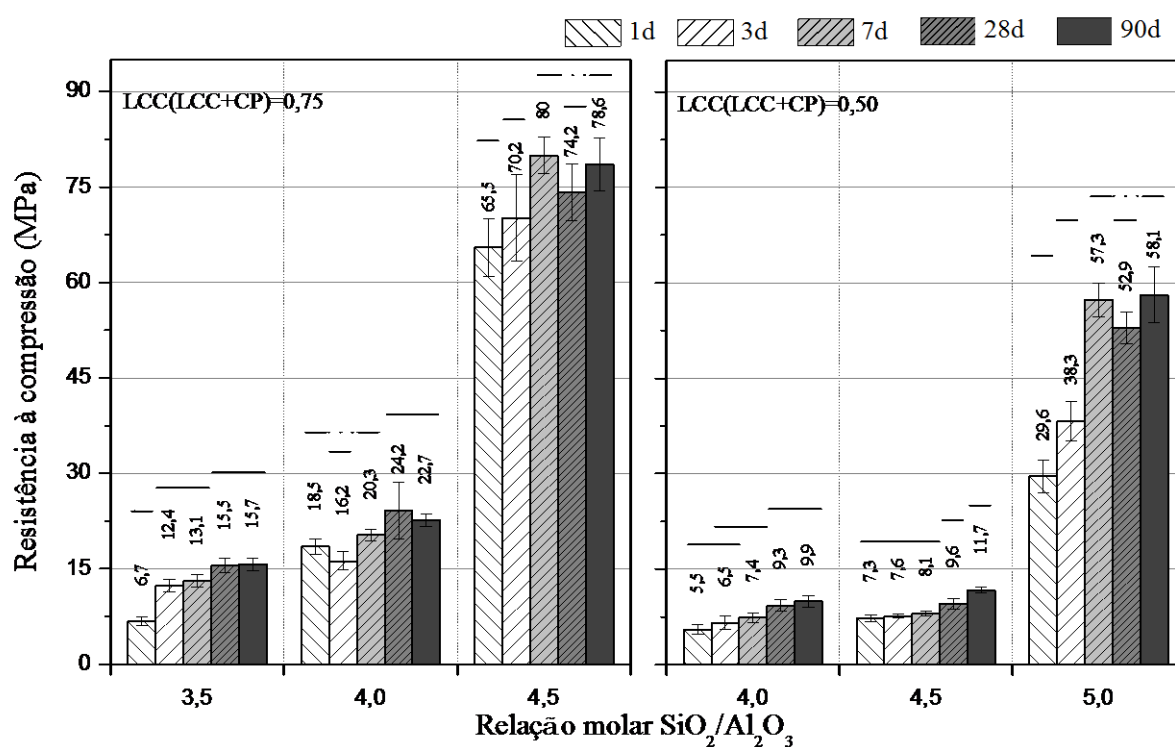


Figura 47 - Resultados de resistência à compressão das combinações binárias de LCC e CP para a ativação com SS

Tabela 14 - Análise de variância para a ativação de combinações binárias de LCC e CP com NaOH e SS

| Fonte | SQ | ngl | MQ | Teste F | Prob | Significância |
|--|---------|-----|---------|---------|------|---------------|
| Teor de adição de SS | 75349,0 | 2 | 37674,5 | 5932,0 | 0,0% | S |
| Tempo de cura | 2378,6 | 4 | 594,7 | 93,6 | 0,0% | S |
| Varição precursores | 7422,6 | 1 | 7422,6 | 1168,7 | 0,0% | S |
| Iteração +SS*Tempo cura | 1505,7 | 8 | 188,2 | 29,6 | 0,0% | S |
| Iteração +SS*Variação Precursor | 2952,0 | 2 | 1476,0 | 232,4 | 0,0% | S |
| Iteração Tempo cura*Variação Precursor | 66,1 | 4 | 16,5 | 2,6 | 4,0% | S |
| .+SS*Tempo cura*Variação precursor | 498,9 | 8 | 62,4 | 9,8 | 0,0% | S |
| erro | 736,9 | 116 | 6,4 | | | |
| Total | | 145 | | | | |

SQ= Soma quadrática nGL= Número de graus de liberdade MQ= Média quadrática

Pela análise de variância, observa-se que todos os fatores são significativos, de modo que é possível afirmar que todos os critérios avaliados apresentam diferença significativa. Além disso, verifica-se que maiores teores de CP propiciam uma resistência à compressão menor, assim como a diferença entre os teores de ativadores e para o tempo de cura.

Com os resultados obtidos observa-se primeiramente que independente das combinações entre precursores utilizadas, a **adição de silicato de sódio** proporcionou um aumento de resistência à compressão. Para a combinação $(LCC/(LCC+CP)) = 0,75$ com SiO_2/Al_2O_3 de 3,5 utilizando apenas NaOH como ativador, foi obtida aos 90 dias uma resistência de 15,7 MPa. Já com a adição de silicato, para SiO_2/Al_2O_3 de 4,0, obteve-se 22,7 MPa e para a relação 4,5 uma resistência de 78,6 MPa. O mesmo foi observado para as combinações $(LCC/(LCC+CP)) = 0,50$, porém com valores inferiores. O aumento de resistência está relacionado ao melhor desempenho proporcionado pelo SS.

Perante a variação da **relação LCC/CP**, observa-se que a relação com $LCC/(LCC+CP) = 0,75$ apresenta o melhor comportamento perante a resistência à compressão. Estas misturas geraram pastas com resistência de até 80 MPa, sendo este valor aproximadamente 30% superior aos obtidos pelas misturas com $LCC/(LCC+CP) = 0,50$.

Misturas onde foi utilizado apenas o LCC como precursor (cap. 5), para critérios de síntese similares, obteve-se uma resistência à compressão de até 75 MPa, quando houve a adição de 25% CP verificou-se uma melhora na resistência de pelo menos mais 5 MPa. Valores muito superiores aos apresentados por Boca Santa et al. (2013), que obtiveram valores de até 25 MPa utilizando 66% de cinza pesada e 33% de lodo de papel calcinado com uma

concentração de ativador de 600g/l de NaOH. A elevada resistência se deve principalmente à utilização de um material muito reativo, no caso o LCC como precursor.

Avaliando o **tempo de cura**, observou-se um leve aumento de resistência ao longo do tempo, o que pode ser atribuído à continuidade das reações. Maiores teores de adição de CP proporcionam um ganho superior de resistência ao longo do tempo e isso pode ser atribuído ao maior tempo necessário devido a menor reatividade desse precursor.

Outro fator importante está relacionado a não redução da resistência à compressão ao longo do tempo de cura, como observado para o LCC no capítulo anterior. Sabe-se que uma pequena parcela da cinza pesada não é reativa, exercendo assim a função de fíler, que auxilia no melhor espacotamento da pasta, o que pode justificar a não redução de desempenho. Outro fator importante é a menor reatividade inicial, onde o gel geopolimérico se forma mais lentamente e as reações ocorrem por um maior tempo.

6.3.2. Calorimetria isotérmica

A Figura 48 apresenta os resultados de calorimetria para as misturas realizadas. Nessa análise foram avaliados os geopolímeros produzidos com diferentes teores binários de precursores com a adição de silicato de sódio como parte do ativador para as primeiras 24 horas de cura, para uma temperatura de 50 °C.

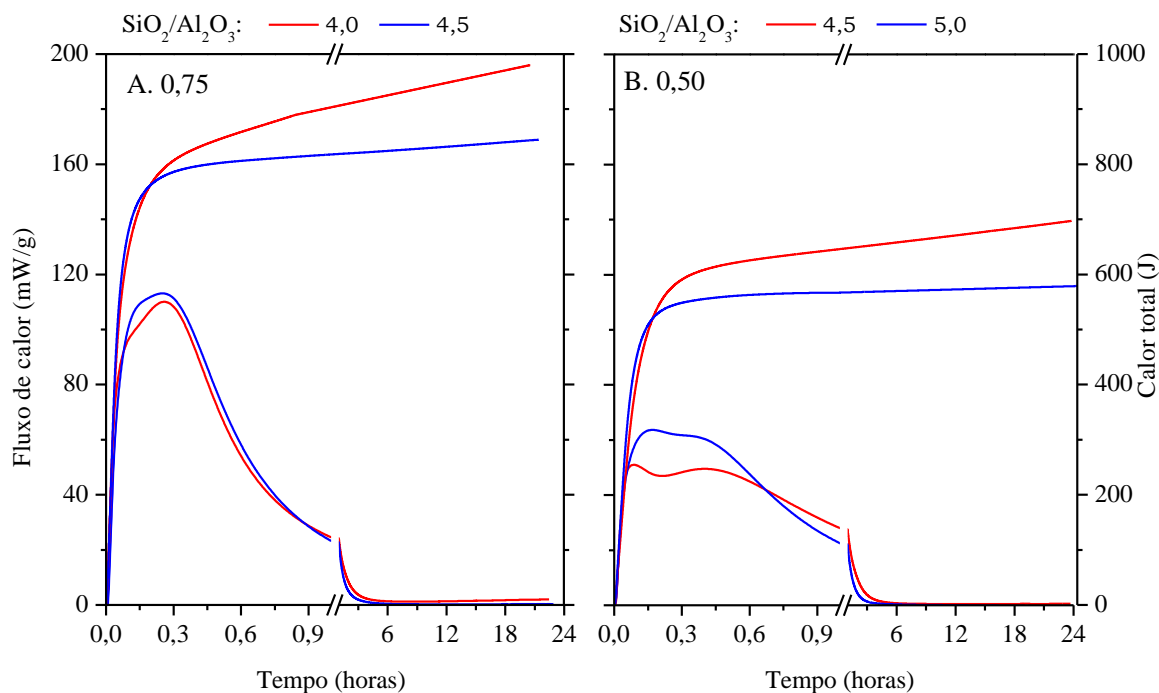


Figura 48- Calorimetria das combinações binárias de precursores para ativação com NaOH e SS

Analisando o fluxo de calor perante a adição de cinza pesada, primeiramente observa-se que há sobreposição do pico inicial de dissolução com o pico característico de geopolimerização. Da mesma forma observa-se uma menor intensidade dos picos para a mistura LCC/(LCC+CP)= 0,50, assim como um deslocamento da curva ao longo do tempo. Ambas constatações ocorrem devido à presença de cinza pesada. A mesma apresenta uma menor reatividade que o LCC, com isso sua adição reduz o fluxo de calor. Apesar disso, a CP apresenta certa reatividade, retardando assim as reações.

A adição de cinza pesada como precursor no geopolímero proporciona também uma redução do calor total de hidratação. Também se verifica que o maior calor liberado se dá em misturas com menores relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ou seja, para menores teores de adição de silicato de sódio. Maiores teores de adição de silicato de sódio proporcionam uma aceleração na cinética da reações, onde as mesmas ocorrem em um menor espaço de tempo, reduzindo assim o calor total gerado.

Os resultados obtidos vão de acordo com o observado no ensaio de resistência à compressão. O maior fluxo de calor indica uma maior reatividade da mistura, o que indica a maior

formação de produtos de geopolimerização, tendo como principal o gel N-A-S-H, que em teores superiores proporciona resistência à compressão mais elevadas.

6.3.3. DRX

Para identificar os produtos formados nas misturas foi realizada uma análise de **DRX**. Nesta análise foi possível identificar os picos cristalinos formados ou remanescentes, e nesse caso observar principalmente a formação do halo amorfo, característico dos mesmos. Os difratogramas das diferentes combinações de precursores e relações molares testadas são mostrados na Figura 49 e Figura 50.

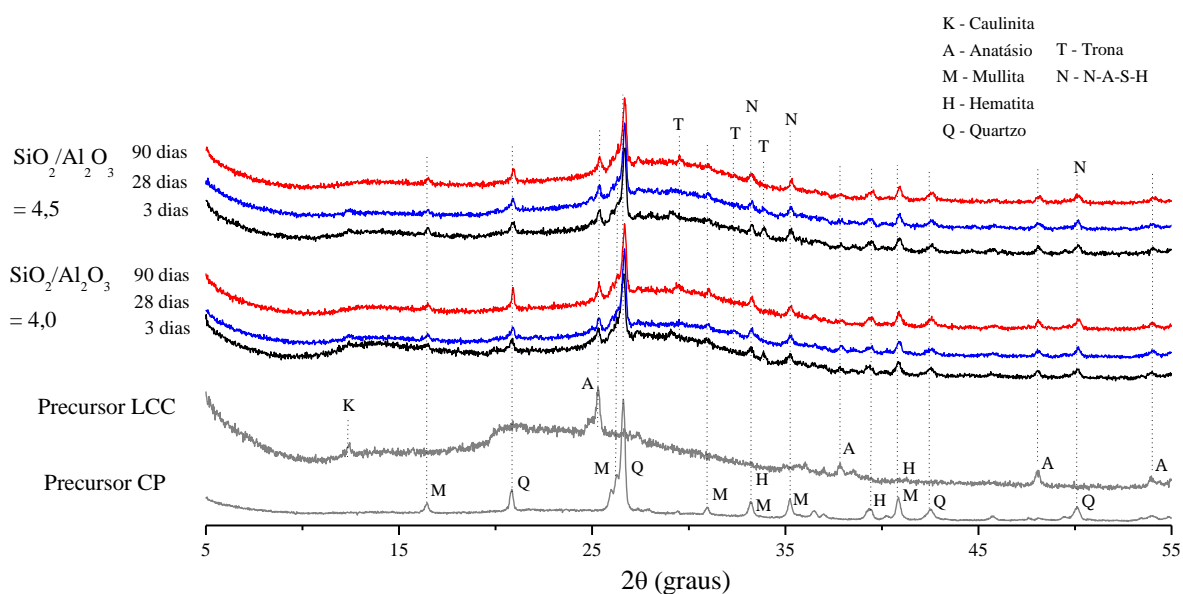


Figura 49 - DRX para o geopolímero produzido com a combinação binária de LCC/(LCC+CP) = 0,75

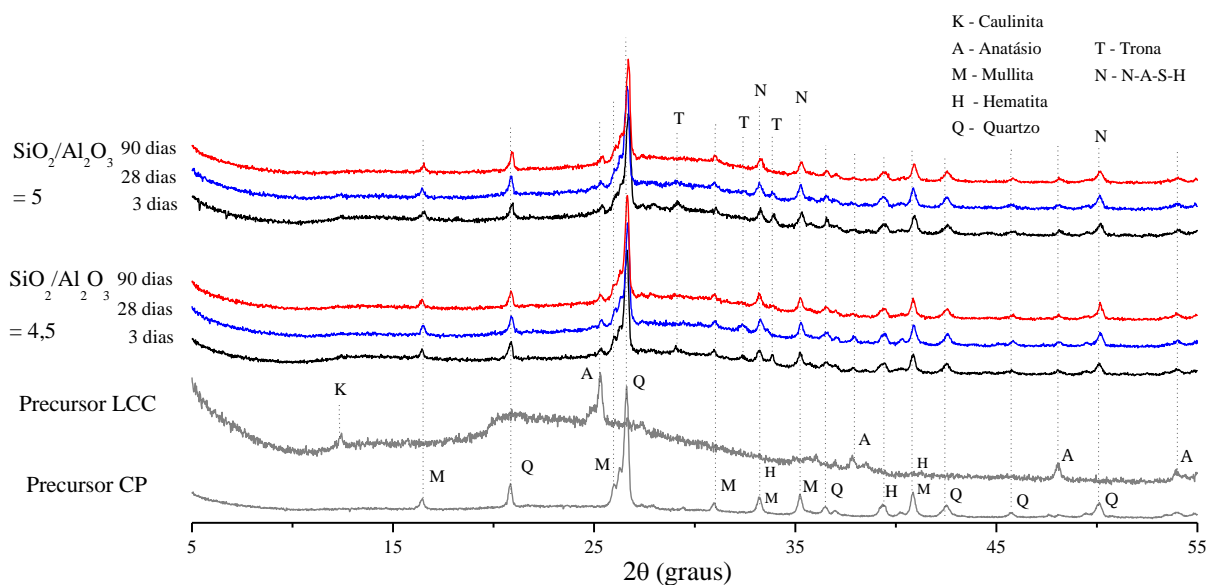


Figura 50 - DRX para o geopolímero produzido com a combinação binária de LCC/(LCC+CP) = 0,50

Os principais picos característicos encontrados na cinza pesada são a mullita (PDF #01-083-1881), o quartzo (PDF #00-046-1045) e a hematita (PDF # 01-079-0007), e no LCC o anatásio (PDF # 00-021-1272) e caulinita (PDF # 01-075-1593). Mesmo após a síntese dos geopolímeros esses são os principais picos encontrados, onde se observa uma leve transformação apenas para a caulinita, o que já foi avaliado no capítulo 5.

Para ambas as combinações entre precursores, observa-se a formação de um pequeno halo amorfo entre 27° e 32° , que é indicativo da formação do gel N-A-S-H (ZHANG et al., 2012) e zeólitas nanocristalinas (YAN et al., 2012). Como observa-se nos difratogramas, maiores teores de LCC proporcionam a formação de halos amorfos mais definidos, o que indica uma maior reatividade e formação de produtos de geopolimerização. Maior quantidade de silicatos solúveis proporciona um maior deslocamento da linha de base, o que pode ser atribuído a um maior grau de reação com a formação de uma material com maior amorficidade.

6.3.4. TGA

A Figura 51 apresenta os resultados da análise por TGA.

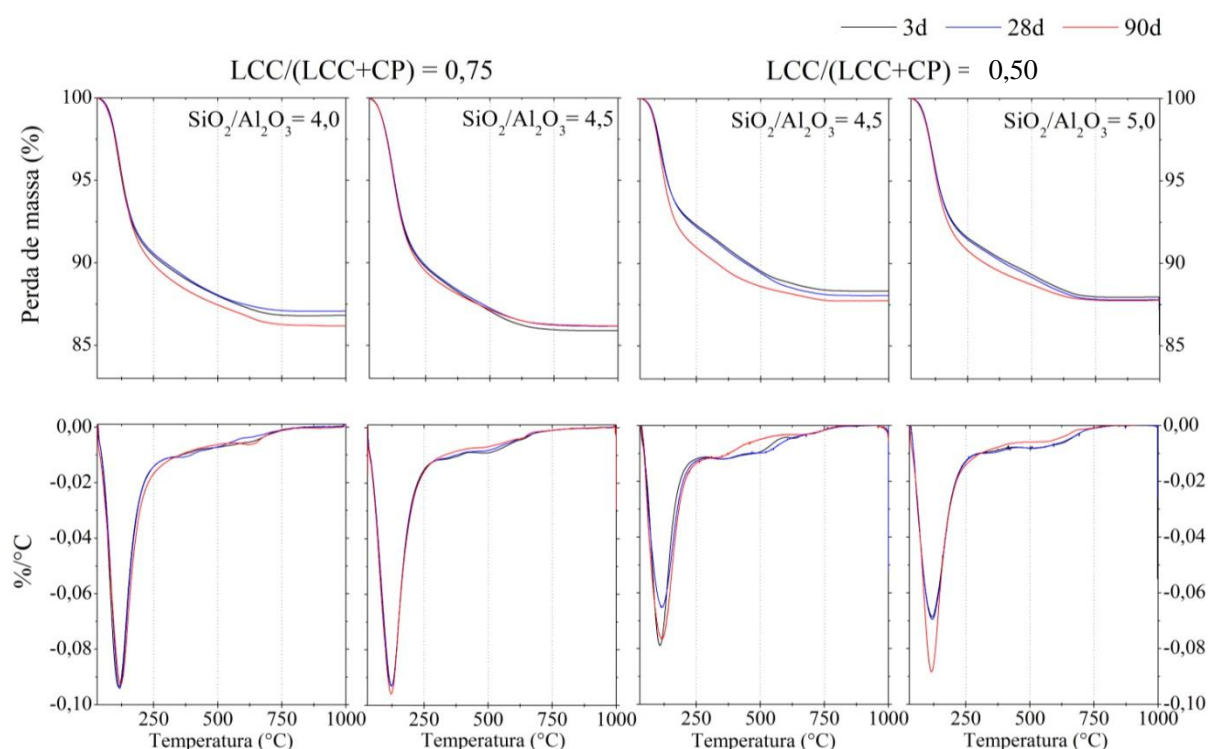


Figura 51 - TGA/DTG dos geopolímeros à base de combinações binárias: (a) $LCC/(LCC+CP) = 0,75$, (b) $LCC/(LCC+CP) = 0,50$

Sobre a perda de massa obtida no ensaio de TGA, avaliando os **diferentes teores de precursores**, observa-se que maiores teores de LCC apresentam uma perda média de ~14%, quando comparados com maiores teores de CP onde se tem ~12%. Essa variação indica a formação de maior quantidade de hidratos para maiores teores de LCC.

Avaliando a **relação SiO_2/Al_2O_3** , a qual foi modificada com a adição de silicato de sódio, observa-se uma similaridade entre os resultados para os mesmos teores de precursor. Entretanto, para menores teores de adição de SS, há uma variação em relação ao tempo de cura, onde períodos de cura superiores proporcionam uma maior perda de massa. A utilização da curva de termogravimetria diferencial (DTG), assim como os gases gerados durante o ensaio de TGA, permitem identificar o material que está sendo liberado para uma determinada temperatura (Figura 52).

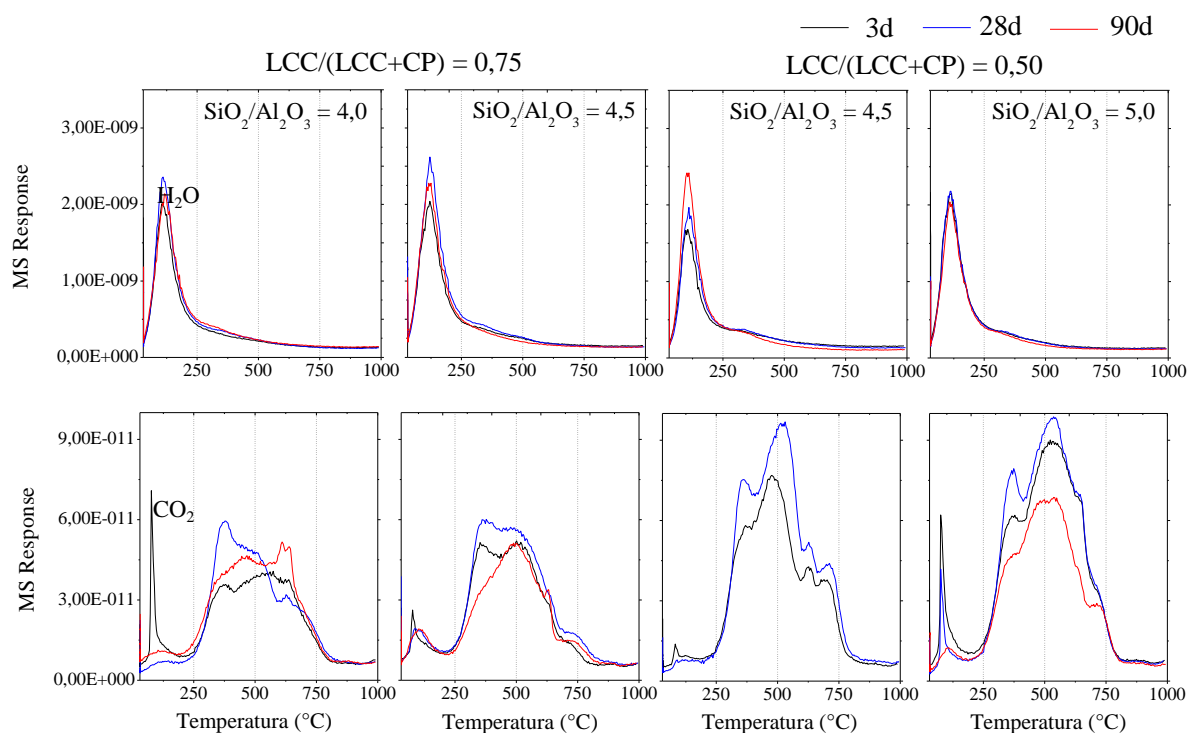


Figura 52 – Análise de gases durante ensaio de TGA dos geopolímeros a base de combinações binárias: (a) $LCC/(LCC+CP) = 0,75$ (b) $LCC/(LCC+CP) = 0,50$

Avaliando conjuntamente a Figura 51 e a Figura 52, observa-se que a perda de massa referente à variação de temperatura entre 0 e 250 °C está relacionada a perda de água, sendo estas relacionadas à água presente na estrutura de silicatos hidratados ou zeólitas (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006). Para as temperaturas entre 250 °C e 500 °C observa-se uma pequena perda de água, a qual é atribuída à completa dexidroxilação dos grupos silanol, o que vai de acordo com o observado por Rodríguez et al., (2013a), assim como o já observado nos capítulos anteriores. A maior perda de água para tempos de cura superiores indicam a formação de maior quantidade de produtos de reação, o que foi observado nas curvas, e da mesma forma pode causar uma variação da sua resistencia à compressão.

Perante a liberação de CO_2 , o pico formado no trecho entre 0 e 250 °C é atribuído ao composto trona. Entre 250 e 500 °C, além da perda de água, há também a liberação de CO_2 , que está relacionado ao composto trona, assim como para carbonatos presentes no formato amorfo. O mesmo ocorre entre 500 e 750 °C. Ainda sobre a presença de CO_2 , é importante observar que há uma maior formação de carbonatos para combinações com teores mais elevados de CP, indicando uma menor reação dos precursores e um excesso de Na, proporcionando uma maior formação de carbonatos a base de sódio.

6.3.5. FTIR

Já a análise de FTIR foi utilizada para identificar o tipo de ligação para bandas específicas para observar variação entre os fatores testados (Figura 53).

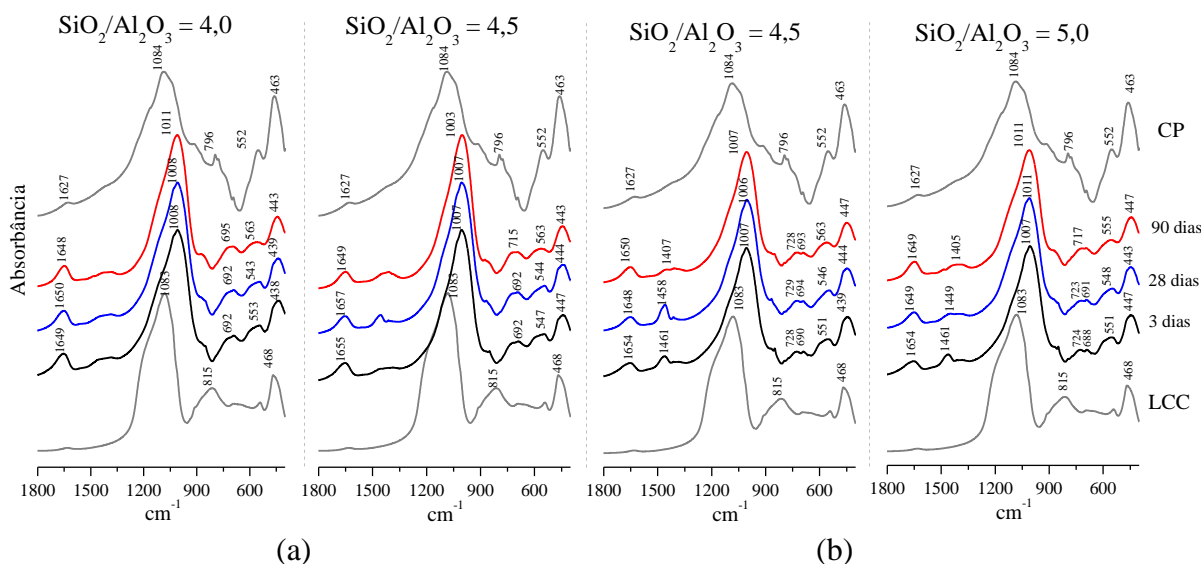


Figura 53 - FTIR de geopolímeros produzidos a base de precursores binários: (a) LCC/(LCC+CP) = 0,75 (b) LCC/(LCC+CP) = 0,50

Avaliando a curva dos precursores LCC e CP, observa-se alguns picos característicos para o **LCC**. A posição 1083 cm^{-1} referente à vibração de alongamento assimétrico das ligações Si-O-Si e Al-O-Si, 468 cm^{-1} à vibração de deformação angular da ligação Si-O-Si. A banda em 815 cm^{-1} pode ser atribuído a vibração de alongamento assimétrico de uma estrutura amorfa de SiO_2 com a ligação Si-O-Si e 543 cm^{-1} para a ligação Si-O-Si para a formação de material cristalino. Já para a **CP** as bandas 1084 cm^{-1} , 796 cm^{-1} , 552 cm^{-1} e 463 cm^{-1} são características da formação de quartzo e $560\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ para formação da mulita, onde há a vibração simétrica de Si-O-Si e Al-O-Si, ligação característica de tais óxidos.

Após o processo de geopolimerização é visível a transformação do material pela mudança dos picos, onde se observa a formação de um pico mais intenso próximo a 1650 cm^{-1} , que é atribuído à vibração de alongamento da ligação O-H, ou seja, na forma de hidratos. Entre 690 cm^{-1} e 730 cm^{-1} para a vibração de alongamento simétrico da ligação Si-O-(Si ou Al) (PANIAS; GIANNOPOULOU; PERRAKI, 2007). Da mesma forma se observa o deslocamento do pico 1084 cm^{-1} para bandas inferiores, o que indica o rearranjo das ligações

Si-O-(Si ou Al), onde a mesma passa da forma de sílica e alumina presente no precursor para aluminatos e silicatos após a geopolimerização.

Como já observado na termogravimetria da Figura 50, onde se verifica uma maior presença de material a base de carbonatos para o teor $LCC/(LCC+CP) = 0,5$, os dados de FTIR confirmam tal fenômeno. O pico formado entre 1383 cm^{-1} e 1399 cm^{-1} apresenta uma intensidade superior quando comparado ao teor de 0,75, sendo esse pico atribuído à vibração de deformação da ligação N-O ou C-O (GARCÍA LODEIRO et al., 2010).

6.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAPÍTULO

A partir dos resultados obtidos nesse capítulo, tendo como precursores o LCC e a CP, utilizando ativadores convencionais SS e NaOH, algumas características importantes foram observadas.

Perante as características de microestrutura, observou-se pela DRX a formação de um halo amorfo entre 27° e 33° que é característico da formação do gel N-A-S-H, o mesmo foi constatado a partir das análises complementares de TGA/DTG e FTIR. A formação de carbonatos também foi observada nessas análises. Este halo apresenta-se com maior intensidade em misturas com quantidades superiores de LCC como precursor, da mesma forma pela TGA observa-se uma maior adsorção de água que está associada a maior formação de produtos de geopolimerização.

Sobre a resistência à compressão, primeiramente observou-se que a adição de silicato de sódio proporciona um aumento expressivo da resistência, o que também foi observado nos capítulos anteriores, para as demais misturas. Ambos teores entre os precursores apresentaram elevadas resistências à compressão, até mesmo para as primeiras idades, para determinados critérios de síntese. A combinação $LCC/(LCC+CP)=0,75$ resultou em valores superiores de resistência mecânica quando estes valores foram comparados às misturas com apenas LCC como precursor (cap 5). O fenômeno de redução de resistência mecânica que foi observado nos geopolímeros à base de LCC não se observa com a adição de cinza pesada.

7. FASE 4: GEOPOLÍMEROS À BASE DE SILICATO DE SÓDIO ALTERNATIVO COMO ATIVADOR

7.1. INTRODUÇÃO

Com base no que foi exposto nos capítulos anteriores e na revisão de literatura (item 2.3.2.3), este capítulo tem por objetivo testar o silicato de sódio alternativo (SSA) produzido em laboratório em misturas binárias de CP e LCC e compará-lo com os resultados obtidos com um silicato comercial.

Ativadores alternativos similares já foram testados em geopolímeros, alguns autores avaliaram o incremento de uma fonte de sílica amorfa com uma solução altamente alcalina. A sílica dissolvida gera o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, sendo a mesma altamente reativa, o que causa um efeito similar à adição de silicato de sódio.

O modo tradicional de preparação desse tipo de ativador consiste primeiramente no dimensionamento das quantidades dos materiais (fonte de sílica e fonte alcalina), realizando pré misturas durante um período determinado e posterior mistura de tal ativador ao precursor. Este método foi utilizada por Bernal et al. (2011) onde as fontes de sílica da mistura foram a cinza de casca de arroz (CCA) e a sílica ativa (SA). Os autores observaram um desempenho mecânico das pastas comparável às com o silicato de sódio comercial. No entanto, Rodríguez (2012) testou como fontes de sílica a CCA, a SA e a nanosílica e observou uma leve redução no desempenho mecânico quando comparado com a ativação por silicato comercial. Para o autor este comportamento é esperado uma vez que os silicatos foram obtidos com a utilização de materiais menos nobres e com um processo de obtenção alternativo.

Diferentemente da metodologia utilizada pelos trabalhos anteriores, o processo aqui utilizado foi melhor detalhado no item 3.1.2.3 da pg 79, onde o a parcela não reativa da CCA foi retirada por processo de filtragem, de modo a evitar impurezas sólidas na mistura.

7.2. MÉTODO UTILIZADO

Esta fase do trabalho avaliou o desempenho de geopolímeros a base de lodo de caulim calcinado (LCC) e de combinações binárias (LCC/(LCC+CP) = 0,75 e 0,50 como precursores, tendo como base de ativador o silicato de sódio produzido pela dissolução da sílica da cinza de casca de arroz em solução sódica. As condições de síntese adotadas são as mesmas apresentadas para os capítulos 5 e 6, porém com a substituição do silicato de sódio comercial pelo silicato de sódio produzido e caracterizado no item 3.3.2.3 da pág. 79. Para entender o comportamento destas misturas, foi realizado o ensaio de resistência à compressão e uma breve análise microestrutural por DRX.

A relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi fixada em 1,0, sendo o ajuste de tal relação com a adição de NaOH. A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é variável perante os diferentes teores de precursores, assim como para a adição de silicato de sódio, de modo que a relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ varie para cada combinação. A relação água/ligante foi fixada em 0,40 (Figura 54).

Adotou-se uma cura térmica de 50 °C em ambiente com umidade superior a 90% durante as primeiras 24 horas. Após esse período as amostras permaneceram em temperatura ambiente até a data de ruptura.

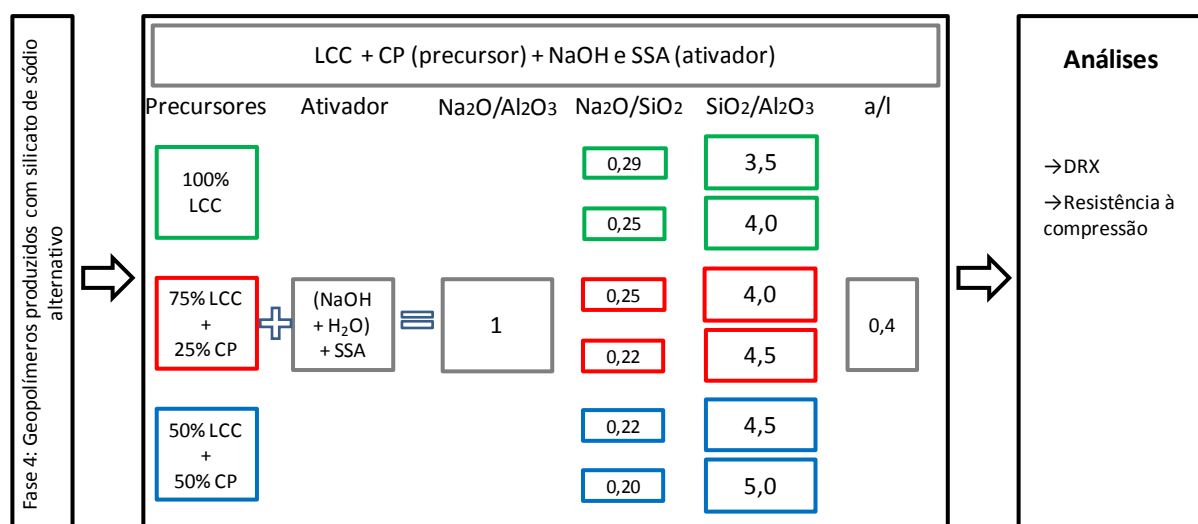


Figura 54 - Programa experimental para a produção de geopolímeros à base de SSA como ativador

7.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.3.1. Resistência à compressão

A análise dos geopolímeros produzidos com silicato comercial e alternativo inicia com o ensaio de resistência à compressão.. Para facilitar a comparação entre geopolímeros com o silicato de sódio comercial e o alternativo produzido, a Figura 55 apresenta os resultados de ambos.

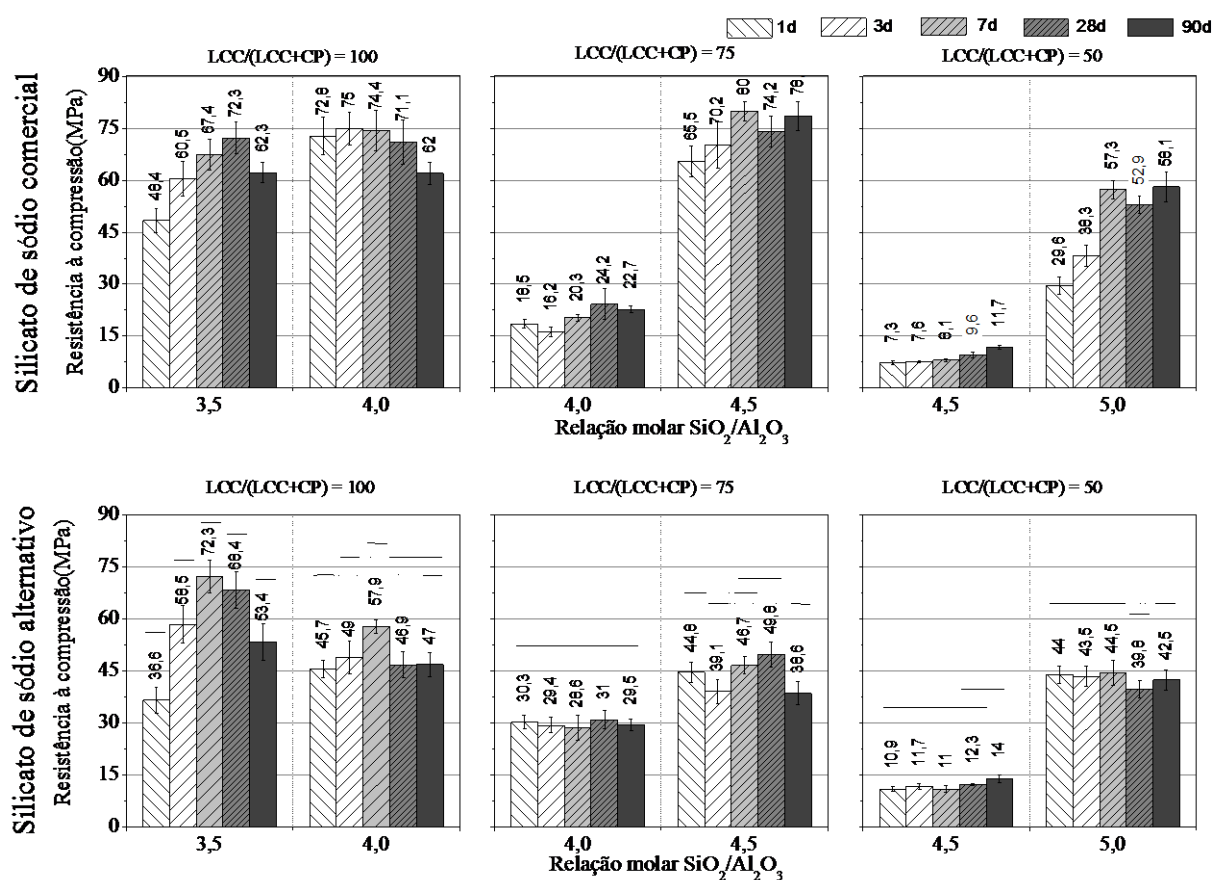


Figura 55- Resistência à compressão das combinações binárias de LCC e CP para a ativação com SS e SSA

Foi realizada uma análise de variância (ANOVA), onde busca-se um maior entendimento matemático dos resultados e com isso observa-se que todas as variáveis apresentam uma variação significativa (Tabela 15). De forma geral, há variação de resistência perante a

composição do precursor, sendo uma redução para maiores teores de CP, da mesma forma uma variação para adição de SSA e para os diferentes tempos de cura.

Tabela 15 – Análise de variância para a ativação de combinações binárias de LCC e CP a base de SSA como ativador

| Fonte | SQ | ngl | MQ | Teste F | Prob | Significância |
|--|---------|-----|--------|---------|------|---------------|
| Teor de adição de SS | 4257,8 | 1 | 4257,8 | 409,5 | 0,0% | S |
| Tempo de cura | 901,1 | 4 | 225,3 | 21,7 | 0,0% | S |
| Variação precursores | 14379,9 | 2 | 7189,9 | 691,5 | 0,0% | S |
| Iteração +SSA*Tempo cura | 320,0 | 4 | 80,0 | 7,7 | 0,0% | S |
| Iteração +SSA*Variação Precursor | 8079,2 | 2 | 4039,6 | 388,5 | 0,0% | S |
| Iteração Tempo cura*Variação Precursor | 1584,9 | 8 | 198,1 | 19,1 | 0,0% | S |
| .+SSA*Tempo cura*Variação precursor | 749,4 | 8 | 93,7 | 9,0 | 0,0% | S |
| erro | 935,8 | 90 | 10,4 | | | |
| Total | | 119 | | | | |

SQ= Soma quadrática nGL= Número de graus de liberdade MQ= Média quadrática

Sobre as **diferentes teores entre precursores** observa-se que o geopolímero a base de LCC como precursor apresenta os melhores resultados, tendo como valor médio potencial 72 MPa de resistência para uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,5 aos 7 dias de cura. Para as combinação $\text{LCC}/(\text{LCC}+\text{CP})=0,75$ observa-se um valor máximo próximo a 50 MPa para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,5 aos 28 dias de cura. Já para $\text{LCC}/(\text{LCC}+\text{CP})=0,50$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,0 todas as idades de cura entre 1 e 90 dias apresentam valores entre 40 e 45 MPa.

Perante a **adição de SSA**, representada pelo aumento da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com adição de SS, para geopolímeros à base de LCC observou-se um melhor resultado para menores teores de adição do mesmo. Já para a adição de algum teor de cinza pesada, observa-se que o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ proporciona uma melhora no desempenho mecânico. A diferença entre os dois teores de silicato de sódio é mais representativa para combinação entre precursores com maiores teores de CP, sendo que para $\text{LCC}/(\text{LCC}+\text{CP}) = 0,5$ obteve-se um aumento de 4 vezes para um maior teor de SS.

Relacionado ao **tempo de cura**, observa-se para os geopolímeros a base de LCC como precursor um aumento de resistência nas primeiras idades com posterior perda de resistência, o mesmo já foi observado no capítulo 5 com silicato comercial. Para $\text{LCC}/(\text{LCC}+\text{CP})= 0,75$ observa-se valores muito próximos para todos os dias de cura para a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 4$, que pela análise comparativa de médias podem ser considerados iguais. Já para a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,5, observa-se uma redução na resistência à compressão que pode estar

relaciona ao mesmo fenômeno observado no capítulo 5, ou alguma reação proveniente da composição do precursor. Para $LCC/(LCC+CP) = 0,50$ observa-se valores de resistência similares para as amostras com 1 e 90 dias de cura, além disso, não foi verificada redução da resistência das misturas ao longo do tempo.

Comparando o **silicato de sódio comercial e o alternativo**, observa-se uma redução média de resistência de 17% para a utilização do segundo. Também verifica-se que quanto maior a adição de CP na mistura, menor é a diferença relacionada ao tipo de silicato utilizado. Nas misturas com menor relação molar SiO_2/Al_2O_3 , observa-se um valor muito próximo ou superior para o uso do silicato alternativo. Como a concentração de sódio presente nesse ativador (relação SiO_2/Na_2O do SS = 2,6, do SSA 2,25) é superior, obtém-se a quantidade necessária de sódio com uma menor quantidade adicional de NaOH. Após um certo limite o sódio presente no silicato já começa a ser prejudicial devido sua elevada conectividade, podendo assim quebrar as ligações anteriormente estabelecidas, e isso se observa para as mais altas relações SiO_2/Al_2O_3 .

A redução observada com SSA é aceitável uma vez que esse novo tipo de silicato foi produzido a partir de uma fonte de sílica alternativa e de um processo de baixo consumo energético e experimental, sendo que o mesmo ainda pode sofrer melhorias consideráveis. A redução de emissão de GEE, assim como um menor custo agregado no processo de produção podem justificar o uso de tal material, porém, para tanto, estudos complementares de avaliação de ciclo de vida (ACV) se fazem necessários e se encontram em desenvolvimento.

7.3.2. DRX

Foram realizadas análises de DRX nas amostras para os tempos de cura de 3, 28 e 90 dias. Os difratogramas são apresentados para os diferentes critérios de síntese ao longo do tempo de cura, tendo a relação de precursor $LCC/(CP+LCC)$ variável entre 1,0 e 0,5, Figura 56, Figura 57 e Figura 58.

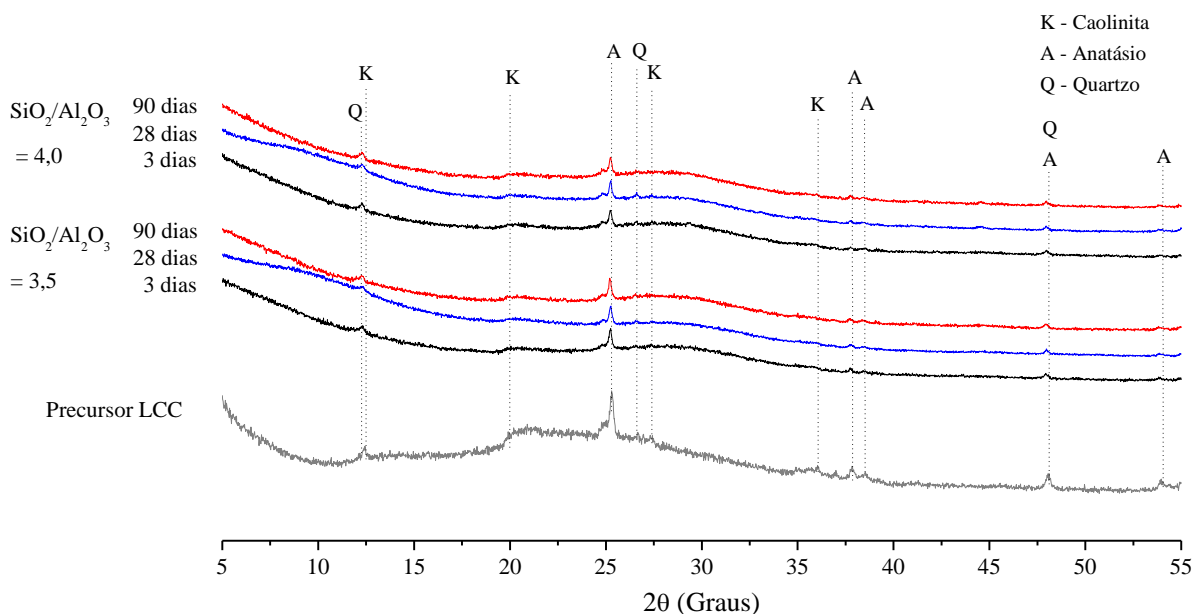


Figura 56 - DRX do geopolímero à base de LCC como precursor e SSA como ativador

Para a utilização de SSA na ativação do lodo de caulim, não foi observada a formação de novos picos cristalinos acentuados de modo que os produtos formados se apresentam predominantemente na forma amorfa, são característicos do material cristalino do precursor. Comparativamente com os difratogramas obtidos com SS e apresentados na Figura 41, o geopolímero a base de SSA como ativador apresenta um halo amorfo entre 27° e 33° com menor intensidade, indicando uma menor formação de material amorfo. A menor intensidade do halo amorfo pode ser um indicativo de menor formação de gel N-A-S-H. Para uma melhor compreensão é necessária uma análise quantitativa.

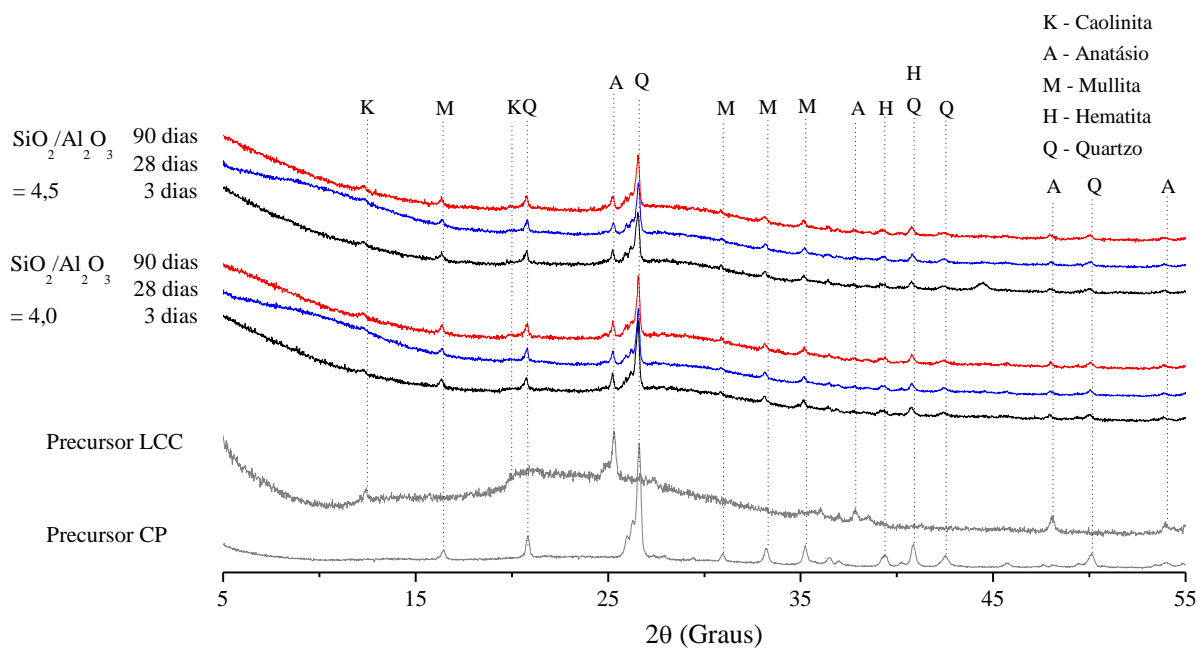


Figura 57 - DRX dos geopolímeros binários LCC/(LCC+CP) = 0,75 a base de SSA como ativador

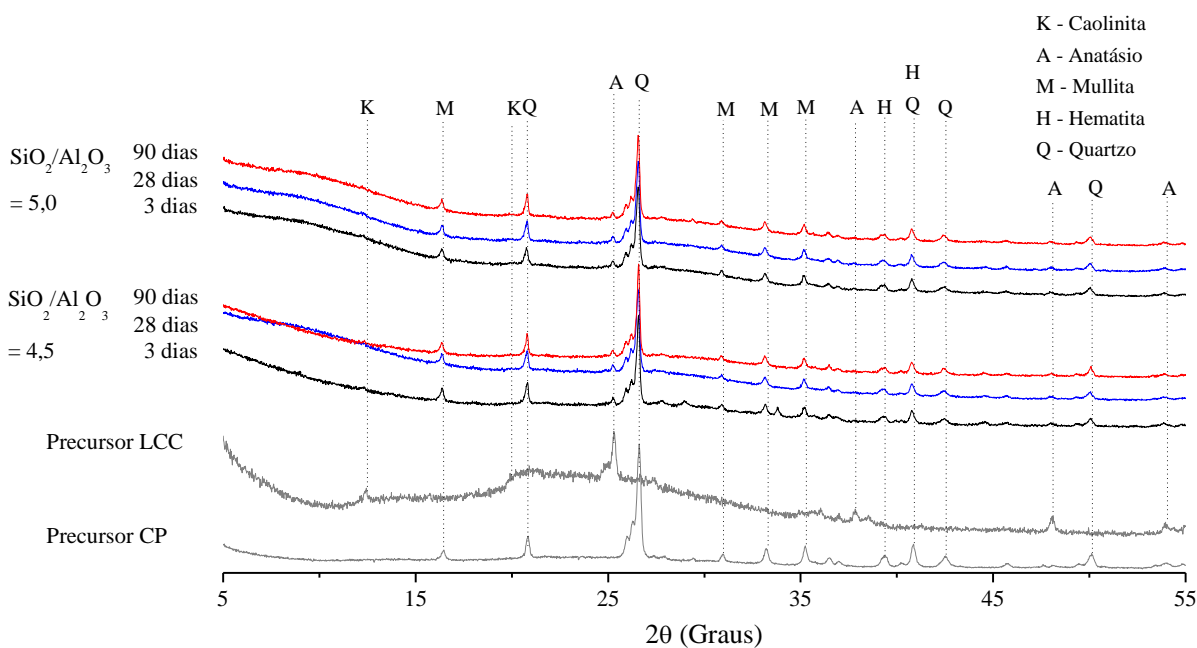


Figura 58 - DRX dos geopolímeros binários LCC/(LCC+CP)=0,5 a base de SSA como ativador

Para as combinações de precursor LCC/(LCC+CP)=0,75 e LCC/(LCC+CP)=0,50 observa-se também a permanência dos picos característicos dos precursores sem a identificação de novos

produtos formados. A partir da adição de cinza pesada há uma aproximação do difratograma à linha de base, indicando um menor reatividade do mesmo.

Para todas as combinações o principal produto formado, com características amorfas, pode ser o N-A-S-H, no entanto análises complementares são necessárias. O principal halo amorfo esta localizado entre 27° e 32° sendo mais intenso para a combinação com maior teor de LCC como precursor. Pequenas deformações da curva podem também estar relacionadas a formação de carbonatos ou zeólitas amorfas.

7.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAPÍTULO

Observa-se que da mesma forma que para o silicato de sódio comercial, há incremento de resistência para as diferentes combinações de precursores a partir da adição de SSA. Fazendo uma breve comparação do resultado entre SS e SSA observou-se uma redução de 17% para o segundo, sendo esse um valor aceitável por ser um produto alternativo ainda em processo de desenvolvimento.

A análise de microestrutura foi realizada com auxílio de DRX para permitir a identificação de novos produtos de geopolimerização. Como os principais produtos formados são amorfos, a partir dos difratogramas algumas características indicam a formação de N-A-S-H. porém ensaios complementares podem ser realizados para um melhor conhecimento do material.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho foi proposto com o objetivo de viabilizar a utilização de resíduos agroindustriais (cinza pesada, lodo de caulim calcinado e cinza de casca de arroz) em precursores e ativadores alternativos para a produção de geopolímeros. Para tal, foram testados diferentes critérios de síntese. Os resultados foram analisados micro e macroscopicamente, a partir de ensaios especificados no programa experimental, sendo estes também correlacionados.

As conclusões a seguir, mesmo que embasadas em referências bibliográficas nacionais e internacionais atuais, são referentes apenas aos materiais e critérios de síntese utilizados neste trabalho, não servindo como base absoluta para obtenção de materiais com mesmas características. Novas pesquisas deverão ser realizadas, caso ocorra algum tipo de alteração dos materiais precursores e ativadores, bem como de sua dosagem para fim de repetibilidade dos resultados.

8.1. CONCLUSÕES

Analisando-se os resultados obtidos no programa experimental, e com base na revisão bibliográfica, pode-se apontar as seguintes conclusões.

8.1.1. Cinza pesada como precursor

Para a utilização da cinza pesada como precursor, apenas foi realizado um processo de secagem, pré peneiramento e moagem como beneficiamento. Perante sua ativação, utilizando diferentes teores de adição de NaOH e silicato de sódio comercial e variando a relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ entre 0,15 e 0,4, obteve-se diferentes classes de resistência. Para ativação com NaOH, valores entre 3 e 26,8 MPa foram obtidos, sendo o melhor resultado para a relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,2$ aos 90 dias de cura. Para ativação com adição de silicato de sódio, valores entre 6,8 e 48 foram obtidos, com destaque para a relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,15$ (37,4 MPa aos 3 dias de cura e 48 MPa aos 7 dias). A adição de silicato proporcionou um aumento expressivo na resistência à compressão, o que foi justificado pela análise de microestrutura. Pelas

análises combinadas de DRX, TGA, FTIR observou-se uma maior formação de produtos de reação, sendo o gel N-A-S-H o principal produto formado. Logo, a partir dos corretos critérios de síntese é possível obter um geopolímero com boa resistência mecânica e com características microestruturais adequadas utilizando a cinza pesada como único precursor.

8.1.2. Lodo de caulim calcinado como precursor

Para a utilização do lodo de caulim calcinado como precursor, foi realizado uma secagem, pré-peneiramento, calcinação e moagem em moinho de bolas. Para a ativação deste foi utilizada uma relação molar fixa de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$, e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variando entre 3,1 e 4,0, tendo NaOH e silicato de sódio comercial como ativadores. As misturas com NaOH obtiveram valores entre 17 (1 dias de cura) e 19,9 MPa (7 dias de cura), com um pequeno decréscimo de resistência aos 90 dias (17,8 MPa). A partir da adição de silicato de sódio, houve um aumento expressivo na resistência à compressão, com destaque para a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$, a qual obteve valores de 72,8 MPa (1 dia de cura), 74,4 MPa (7 dias de cura) e 62 MPa (90 dias de cura). O principal produto de geopolimerização foi o N-A-S-H. O mesmo foi encontrado em todas as combinações, com maior intensidade nas misturas com adição de silicato de sódio. Mesmo observando um decréscimo na resistência em idades mais avançadas, pela análise microestrutural não se observou nenhuma alteração que propiciasse a redução de resistência nos geopolímeros à base de LCC, necessitando assim o aprofundamento da pesquisa sobre esta questão. Pela elevada reatividade do precursor, foi possível obter um geopolímero com elevadas classes de resistência em idades iniciais para diferentes teores de SS. Tais característica tornam tal material útil em situações específicas e obras especiais que demandam uma desforma mais acelerada, bem como uma elevada resistência inicial.

8.1.3. Combinações binárias entre precursores

Devido à elevada reatividade do LCC como precursor, bem como pelo bom desempenho observado para a cinza pesada, a qual permitiu misturas com características adequadas mesmo com reduzido teor de ativadores, combinações binárias de precursores foram avaliadas. Para a combinação $\text{LCC}/(\text{LCC}+\text{CP}) = 0,75$, obteve-se uma faixa de resistência entre 6,7 e 80 MPa, sendo o melhor resultado obtido para a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,5$

com adição de silicato de sódio, com valores de 65,5 MPa (1 dia de cura), 80 MPa (7 dias de cura) e 78,6 MPa (90 dias de cura). Já para a combinação $LCC/(LCC+CP) = 0,50$, obteve-se uma faixa de resistência entre 5,5 MPa e 58,1 MPa, onde a melhor relação molar SiO_2/Al_2O_3 foi de 5,0, com valores iniciais de 29,6 MPa (1 dia de cura) com acréscimo em ~49% de resistência em maiores idades (58,1 MPa aos 90 dias de cura). Ambas combinações de precursores apresentam elevada resistência à compressão quando dosados corretamente, com valores superiores aos obtidos em misturas com apenas o LCC como precursor e sem redução de resistência. Maiores teores de LCC proporcionaram um maior fluxo de calor durante o processo de geopolimerização, conseqüentemente misturas com maior reatividade. Perante os produtos formados, o principal foi o N-A-S-H, com maior intensidade para maiores teores de adição de silicato de sódio e LCC. Materiais a base de carbonatos também foram observados, proveniente da carbonatação do Na^+ livre quando em contato com o ambiente. A combinação binária entre precursores se mostrou uma boa alternativa, frente à questão ambiental, visto que estas misturas utilizaram dois tipos de resíduos, e pela vasta faixa de resistência possibilitam seu uso nas mais diversas situações.

8.1.4. Silicato de sódio alternativo à base de cinza de casca de arroz

Os sistemas binários e a base de LCC também foram avaliados perante a utilização de um silicato de sódio alternativo produzido com a dissolução de sílica da cinza de casca de arroz. Da mesma forma que o silicato de sódio comercial, este propiciou a produção de um geopolímero com elevado desempenho mecânico perante os critérios de síntese estipulados. De forma geral as misturas apresentam uma resistência mecânica inferior às produzidas com silicato comercial, no entanto algumas combinações apresentaram valores superiores. Para ativação do LCC, a melhor relação molar SiO_2/Al_2O_3 foi a de 3,5, com um valor máximo de resistência à compressão aos 7 dias de cura de 72,3 MPa, com redução para 53,4 aos 90 dias, similar ao observado com silicato de sódio comercial. Para combinações binárias, os maiores valores são obtidos com elevados teores de silicato, onde para $LCC/(LCC+CP) = 0,75$ teve-se 44,8 MPa (1 dia de cura) e 49,8 MPa (28 dias de cura). Para $LCC/(LCC+CP) = 0,50$ tem-se uma faixa entre 39,8 MPa e 44,5 MPa. De forma geral, a redução causada pela adição de silicato de sódio alternativo foi de aproximadamente 17 % da resistência média dos corpos de prova. Da mesma forma que os geopolímeros com os demais ativadores, o principal produto formado foi o N-A-S-H. Apesar da redução de resistência, o silicato de sódio alternativo

proposto nesta pesquisa pode ser considerado um ativador promissor em para a produção de geopolímeros, onde o mesmo apresenta um processo ecologicamente mais amigável que o silicato convencional.

Para finalizar, acredita-se que esse trabalho auxiliou no delinamento de importantes contribuições e do fortalecimento da área de geopolímeros. Foi comprovando a possibilidade de utilização de dois novos precursores e um ativador alternativo para o desenvolvimento da tecnologia dos geopolímeros. Com a continuidade desta pesquisa, poderá ser avaliado o comportamento das misturas com este tipo de ligante em concretos e argamassas, possibilitando futuramente a ampliação do mercado de ligantes alternativos mais ambientalmente amigáveis.

8.2. TRABALHOS FUTUROS

Ao longo do trabalho surgiram algumas dúvidas e algumas constatações que podem contribuir tanto para o trabalho, como para o desenvolvimento da tecnologia dos geopolímeros. Com isso, os itens a seguir são sugestões de temas para futuras pesquisas nesta linha que complementarão os resultados obtidos neste trabalho:

- a) avaliação da redução de resistência à compressão para geopolímeros à base de LCC (tipo metacaulim). Avaliar o comportamento dimensional para verificar se ocorre algum tipo de retração. Analisar também os produtos amorfos formados (a partir de técnicas especiais) para identificar a relação dos mesmos com o comportamento mecânico;
- b) propor processos de beneficiamento da cinza pesada que proporcione uma maior reatividade à mesma, assim como avaliar a incorporação de novos precursores para sistemas binários com elevado teor de cinza pesada;
- c) realizar estudos de avaliação do ciclo de vida (ACV) dos ligantes produzidos a fim de verificar o real potencial de produção de um material com reduzida emissão de CO₂;
- d) produzir argamassas e concretos utilizando como ligante o geopolímero estudado e caracterizado nesse trabalho e avaliar seu comportamento perante critérios de durabilidade.

REFERÊNCIAS

- AYDIN, S.; BARADAN, B. Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars. **Composites Part B: Engineering**, v. 57, p. 166–172, fev. 2014.
- BARATA, M. S. **Concreto de alto desempenho no estado do Pará: Estudo de viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim**. 1998. 187f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1998.
- BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Pozzolanic activity of kaolin wastes from kaolin mining industry from the amazon region. **Matéria**, v. 16, n. 3, p. pp. 795 – 810, 2011.
- BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 36–42, mar. 2012.
- BARBOSA, V. F. .; MACKENZIE, K. J. .; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, n. 4, p. 309–317, set. 2000.
- BERNAL, S. A. et al. Activation of Metakaolin/Slag Blends Using Alkaline Solutions Based on Chemically Modified Silica Fume and Rice Husk Ash. **Waste and Biomass Valorization**, v. 3, n. 1, p. 99–108, 7 out. 2011.
- BERNAL, S. A. et al. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash , and effects of accelerated carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 127–144, 2013.
- BICH, C.; AMBROISE, J.; PÉRA, J. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. **Applied Clay Science**, v. 44, n. 3-4, p. 194–200, maio 2009.
- BOCA SANTA, R. A. et al. Geopolymer synthesized from bottom coal ash and calcined paper sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 57, p. 302–307, out. 2013.
- BOCA SANTA, R. A. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da quima do carvão mineral e metacaulim**. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- BONDAR, D. **Geopolymer cement from alkali-activated natural pozzolans: Effect of addition of minerals** 2nd International Conference on Sustainable Construction

Materials and Technologies, 2010. Disponível em:

<http://exlibris.upv.es:3410/sfxlcl41?sid=EI:Compendex&genre=article&issn=&date=2010&volume=&issue=&page=13&epage=21&title=2nd+International+Conference+on+Sustainable+Construction+Materials+and+Technologies&atitle=Geopolymer+cement+from+alkali+activated+natural+pozzolans:+Effect+of+addition+of+minerals&aurlast=Bondar&aufirst=D.&isbn=9781450714907&id>.

BONDAR, D. et al. Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 2, p. 251–260, fev. 2011.

BOONSERM, K. et al. Improved geopolymerization of bottom ash by incorporating fly ash and using waste gypsum as additive. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 7, p. 819–824, ago. 2012.

BUCHWALD, A. et al. Purdocement: application of alkali-activated slag cement in Belgium in the 1950s. **Materials and Structures**, 22 out. 2013.

CHINDAPRASIRT, P. et al. Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 29, n. 2, p. 539–43, mar. 2009.

CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**, 2014.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A. Alkali activation of fly ashes . Part 1 : Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. v. 84, p. 2048–2054, 2005.

CRIADO, M. et al. An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 5, p. 671–679, maio 2007.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, n. 1-3, p. 180–191, nov. 2007.

CRIADO, M. et al. Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29Si MAS-NMR Survey. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 109, n. 1-3, p. 525–534, mar. 2008.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. **Journal of thermal analysis**, v. 37, p. 1633–1656, 1991.

DNPM. **Caulim**, Belém, 2013a.

DNPM. **Carvão mineral**. Porto Alegre, 2013b.

DUXSON, P. et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1-3, p. 47–58, nov. 2005.

- DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 19 dez. 2006.
- DUXSON, P. et al. The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete.” **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 12, p. 1590–1597, dez. 2007.
- DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 52–54, p. 5541–5555, dez. 2006.
- DUXSON, P.; PROVIS, J. L. Designing precursors for geopolymer cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 3864–3869, dez. 2008.
- EIA. **Energy Efficiency and CO₂ Emissions from the Global Cement Industry**. Paris, 2006.
- EIA (Energy International Agency). **Cement Technology Roadmap 2009 Carbon emissions reductions up to 2050**. Paris, 2009.
- FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 10, p. 1984–1992, out. 2005.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. v. 91, p. 111–119, 2006.
- FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Nanostructure/microstructure of fly ash geopolymers. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. 1. ed. Oxford - Cambridge - New Delhi: Woodhead Publishing Limi, 2009. p. 89–117.
- FOLETTTO, E. L. et al. Conversion of Rice Hull Ash into Soluble Sodium Silicate. **Materials Research**, v. 9, n. 3, p. 335–338, 2006.
- GAO, K. et al. Effects SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 53, p. 503–510, fev. 2014.
- GARCÍA LODEIRO, I. et al. Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 1, p. 27–32, jan. 2010.
- GARCÍA, R. et al. The pozzolanic properties of paper sludge waste. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1484–1490, jul. 2008.
- GARTNER, E. M.; MACPHEE, D. E. A physico-chemical basis for novel cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 736–749, jul. 2011.
- GARTNER, R. S.; WITKAMP, G. J. Wet calcining of trona (sodium sesquicarbonate) and bicarbonate in a mixed solvent. **Journal of Crystal Growth**, v. 239, p. 2199–2204, 2002.

GEETHA, S.; RAMAMURTHY, K. Properties of geopolymerised low-calcium bottom ash aggregate cured at ambient temperature. **Cement and Concrete Composites**, v. 43, p. 20–30, out. 2013.

GRANIZO, N.; PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 8975–8985, 2014.

FROENER et al. **Análise do ciclo de vida de argamassa geopoliméricas com base em lodo de caulim calcinado e cinza pesada**. Trabalho realizado na disciplina de Tópicos Especiais em Engenharia 2014/2 – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014 (em vias de publicação).

HAACK, M. de S. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISSO/IEC 17025**. 2010, 50 f, Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

HABERT, G.; D'ESPINOSE DE LACAILLERIE, J. B.; ROUSSEL, N. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 11, p. 1229–1238, jul. 2011.

HAJIMOHAMMADI, A.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerisation. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 210–216, mar. 2011.

HEATH, A.; PAINE, K.; MCMANUS, M. Minimising the global warming potential of clay based geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 78, p. 75–83, set. 2014.

IAB (Instituto aço Brasil). **Relatório de sustentabilidade 2014**, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/Relatorio_de_Sustentabilidade_2014_web.pdf.

INGRAM, M. D.; BAZA, J. C.; GARCI, N. J. Ion transport in hydrated sodium silicates (water glasses) of varying water content. v. 146, p. 113–122, 2002.

IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change). **Chapter 10 - Industry, In "Intergovernmental panel on climate change**, Berlin, 2014.

ISHIMOTO, H.; ORIGUCHI, T.; YASUDA, M. Use of Papermaking Sludge as New Material. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 12, n. 4, p. 310–313, 2000.

JUENGER, M. C. G. et al. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1232–1243, dez. 2011.

K. J. D. MACKENZIE. Utilisation of non-thermally activated clays in the production of geopolymers. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. 1. ed. Oxford - Cambridge - New Delhi: p. 294–314, 2009.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. v. 73, 2000.

KIM, S. et al. Flowability and Strength Development Characteristics of Bottom Ash based Geopolymer. p. 915–920, 2012.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 14, p. 1261–1277, nov. 2007.

KOUAMO TCHAKOUTE, H. et al. Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: Effect of Al₂O₃/Na₂O molar ratio of soda–volcanic ash. **Ceramics International**, v. 39, n. 1, p. 269–276, 2013.

KUEHL, H. **US900939 A**. Germany, 1908.

KUENZEL, C. et al. Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 442–446, set. 2014.

LANCELLOTTI, I. et al. Chemical stability of geopolymers containing municipal solid waste incinerator fly ash. **Waste Management**, v. 30, n. 4, p. 673–679, 2010.

LEE, W. K. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates. **Langmuir**, v. 19, n. 21, p. 8726–8734, out. 2003.

LEMOUGNA, P. N.; MACKENZIE, K. J. D.; MELO, U. F. C. Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3011–3018, 2011.

LI, Q. et al. Synthesis of geopolymer composites from blends of CFBC fly and bottom ashes. **Fuel**, v. 97, p. 366–372, jul. 2012.

LLOYD, R. R. Accelerated ageing of geopolymers. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. 1. ed. Oxford - Cambridge - New Delhi:: Woodhead Publishing Limi, 2009. p. 139–166.

LLOYD, R. R. et al. Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualised by Wood's metal intrusion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, n. 1-2, p. 32–39, nov. 2009.

MADEJOVA, J e KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 410 – 432, 2011.

MACKENZIE, K. J. D. Utilisation of non-thermally activated clays in the production of geopolymers. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. 1. ed. Oxford - Cambridge - New Delhi:: Woodhead Publishing Limi, 2009. p. 139–166.

- MCLELLAN, B. C. et al. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 9–10, p. 1080–1090, jun. 2011.
- MELO, L. G. de A. **Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos**, 2011. 184f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2011.
- MO, L. et al. MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 57, p. 1–12, mar. 2014.
- MÜLLER, N.; HARNISCH, J. **A blueprint for a climate friendly cement industry** Gland, Switzerland, 2008.
- MUÑIZ-VILLARREAL, M. S. et al. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. **Materials Letters**, v. 65, n. 6, p. 995–998, mar. 2011.
- PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323–1329, 1999.
- PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P.; PERRAKI, T. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 301, n. 1-3, p. 246–254, jul. 2007.
- PTÁČEK, P. et al. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. v. 208, p. 20–25, 2011.
- PROVIS, J. L. Activating solution chemistry for geopolymers. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. 1. ed. Oxford - Cambridge - New Delhi: Woodhead Publishing Limi, 2009. p. 50 – 66.
- PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? **Materials and Structures**, v. 47, n. 1-2, p. 11–25, 5 nov. 2013.
- PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, n. 1, p. 299–327, jul. 2014.
- PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. **Chemical mater**, v. 17, p. 3075–3085, 2005a.
- PROVIS, J. L. **Modelling the formation of geopolymers**. Department of Chemical and Biomolecular Engineering – The university of Melbourne, 2006
- PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 9, p. 2318–2329, maio 2007.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009.

PROVIS, J. L.; YONG, S. .; DUXSON, P. Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Eds.). **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. Oxford - Cambridge - New Delhi: Woodhead Publishing Limited, 2009. p. 72–88.

PRUD'HOMME, E. et al. In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 1-2, p. 15–22, 2011.

PURDON, A. The action of alkalis on blast-furnace slag. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 59, p. 191–202, 1940.

RAHIER et al. Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. **Journal of Material Science**, v. 42, p. 2982 - 2996, 2007.

RODRÍGUEZ, E. D. **Efecto de la incorporación de materiales basados en sílice sobre las propiedades de matrices de cemento pórtland e activadas alcalinamente**. Universitat Politècnica de València, 2012.

RODRÍGUEZ, E. D. et al. Cement & Concrete Composites Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder. v. 35, p. 1–11, 2013a.

RODRÍGUEZ, E. D. et al. Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process. **Fuel**, v. 109, p. 493–502, jul. 2013b.

ROHDE, G. et al. **Cinzas de carvão fóssil no Brasil**. 1. ed. Porto Alegre: Cientec, 2006. p. 202

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, jul. 2011.

SHARP, J. H.; MACPHEE, D. E.; GARTNER, E. M. Novel cement systems (sustainability). Session 2 of the Fred Glasser Cement Science Symposium. **Advances in Cement Research**, v. 22, n. 4, p. 195–202, 10 jan. 2010.

SHI, C.; KRIVENKO, P.; ROY, D. **Alkali-activated Cement and concretes**. 1. ed. New York: Taylor & Francis, 2006. p. 388

SILVA, A. et al. Cement & Concrete Composites Strength development of alkali-activated fly ash produced with combined NaOH and Ca(OH)₂ activators. **Cement and Concrete Composites**, v. 53, p. 341–349, 2014.

SNIC. **Relatório Anual Indústria do Cimento**. Rio de Janeiro, 2013.

SOUZA, P. S. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência**. 2012, 203f. Tese (Doutorado em

Engenharia) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

TASHIMA, M. et al. New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC). **Materials Letters**, 2012.

UL HAQ, E.; PADMANABHAN, S. K.; LICCIULLI, A. Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers—A comparative study. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 2965–2971, mar. 2014.

VACCARI, A. et al. Effect of thermal pre-treatment conditions of common clays on the performance of clay-based geopolymeric binders. **Applied Clay Science**, v. 73, p. 35–41, 2013.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89–104, out. 2011.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89–104, mar. 2012.

VAOU, V.; PANIAS, D. Thermal insulating foamy geopolymers from perlite. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 14, p. 1146–1151, 2010.

VARGAS, A. S. **Cinzas volantes álcali-ativadas para a obtenção de aglomerantes especiais**. 2006, 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

VARGAS, A. S. et al. The effects of Na₂O/SiO₂ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 6, p. 653–660, jul. 2011.

VEGAS, I. et al. Freeze–thaw resistance of blended cements containing calcined paper sludge. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 8, p. 2862–2868, 2009.

WANG, S, D. Review of recent research on alkali-activated concrete in china. **Magazine of Concrete Research**, v. 43, n 154, p. 29-35, 1991.

XU, H. et al. Synthesis of thermostable geopolymer from circulating fluidized bed combustion (CFBC) bottom ashes. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1-3, p. 198–204, 15 mar. 2010.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 11, p. 1705–1716, 2002.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 216, n. 1-3, p. 27–44, 2003.

- YAN, H. et al. The hydrothermal transformation of solid geopolymers into zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 161, p. 187–192, out. 2012.
- YAO, X. et al. Thermochemical Acta Geopolymerization process of alkali – metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. v. 493, p. 49–54, 2009.
- YU, P. et al. Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy. *American Ceramic Society*, v. 83, p. 742 – 748, 1999.
- ZHANG, Z. et al. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochemical Acta**, v. 539, p. 23–33, jul. 2012.
- ZHANG, Z. et al. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. **Thermochemical Acta**, v. 565, p. 163–171, ago. 2013.
- ŽIVICA, V. Effectiveness of new silica fume alkali activator. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 1, p. 21–25, jan. 2006.

APÊNDICE A – DIMENSIONAMENTO DOS GEOPOLÍMEROS
PRODUZIDOS

| Quantitativo de materiais para ativação da CP(Cap. 4) | | | | | |
|--|------------------------------------|--------|------|------|-------------------------------|
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | CP (g) | NaOH | SS | H_2O extra |
| 5,90 | 0,15 | 100,0 | 11,9 | | 39,2 |
| | 0,20 | | 15,9 | - | 40,6 |
| | 0,25 | | 19,8 | - | 41,9 |
| | 0,30 | | 23,8 | - | 43,3 |
| 7,00 | 0,15 | 100,0 | 8,8 | 46,7 | 15,3 |
| | 0,20 | | 13,8 | 45,7 | 17,0 |
| | 0,25 | | 18,8 | 45,7 | 18,8 |
| | 0,30 | | 23,8 | 45,7 | 20,5 |

Quantitativo de material para cada 100g de precursor

| Quantitativo de materiais para ativação do LCC (Cap. 5) | | | | | | |
|--|------------------------------------|-----|-------|------|---------------|-------------------------------|
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | CP | LCC | SS | NaOH Extra | H_2O EXTRA |
| 3,07 | 0,33 | 0,0 | 100,0 | 0,0 | 25,8 | 50,3 |
| 3,5 | 0,29 | 0,0 | 100,0 | 31,3 | 21,6 | 33,6 |
| 4 | 0,25 | 0,0 | 100,0 | 67,8 | 16,6 | 14,0 |

Quantitativo de materiais para cada 100g de precursor com ajuste da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$

| Quantitativo de materiais para ativação de sistemas binários (Cap. 6) | | | | | | |
|--|------------------------------------|------|------|------|---------------|-------------------------------|
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | CP | LCC | SS | NaOH Extra | H_2O EXTRA |
| 3,50 | 0,29 | 25,0 | 75,0 | 0,0 | 22,9 | 49,2 |
| 4 | 0,25 | 25,0 | 75,0 | 32,0 | 18,6 | 32,1 |
| 4,5 | 0,22 | 25,0 | 75,0 | 64,5 | 14,1 | 14,7 |
| 4,10 | 0,25 | 50,0 | 50,0 | 0,0 | 20,1 | 48,0 |
| 4,5 | 0,22 | 50,0 | 50,0 | 24,5 | 16,7 | 34,9 |
| 5 | 0,20 | 50,0 | 50,0 | 52,9 | 12,8 | 19,7 |

Quantitativo de materiais para cada 100g de precursor com ajuste da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$

| Quantitativo de materiais para ativação de sistemas binários com SSA (Cap. 7) | | | | | | |
|--|------------------------------------|------|-------|------|---------------|-------------------------------|
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | BA | LCC | SS | NaOH Extra | H_2O EXTRA |
| 3,5 | 0,29 | 0,0 | 100,0 | 43,2 | 20,9 | 22,7 |
| 4 | 0,25 | 0,0 | 100,0 | 93,8 | 15,2 | -9,6 |
| 4 | 0,25 | 25,0 | 75,0 | 44,2 | 17,9 | 20,9 |
| 4,5 | 0,22 | 25,0 | 75,0 | 89,1 | 12,8 | -7,8 |
| 4,5 | 0,22 | 50,0 | 50,0 | 33,9 | 16,2 | 26,4 |
| 5 | 0,20 | 50,0 | 50,0 | 73,1 | 11,8 | 1,3 |

Quantitativo de materiais para cada 100g de precursor com ajuste da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$

APÊNDICE B – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

| Relação | | Resistência à compressão (MPa) para ativação da CP (Cap. 4) | | | | | | | |
|--|--|---|------|---------|------|----------|------|----------|------|
| SiO ₂ / Al ₂ O ₃ | Na ₂ O/ SiO ₂ | Cura 3d | | Cura 7d | | Cura 28d | | Cura 90d | |
| | | média | DP | média | DP | média | DP | média | DP |
| 5,87 | 0,15 | 3,02 | 0,26 | 3,66 | 0,30 | 5,64 | 0,37 | 8,40 | 0,83 |
| | 0,2 | 24,14 | 1,20 | 13,37 | 1,11 | 14,38 | 1,26 | 26,83 | 2,64 |
| | 0,25 | 23,99 | 1,92 | 13,47 | 0,79 | 14,37 | 1,24 | 21,59 | 1,78 |
| | 0,3 | 5,92 | 0,91 | 3,33 | 0,33 | 3,01 | 0,44 | 4,34 | 0,44 |
| 7 | 0,15 | 37,35 | 3,00 | 47,98 | 4,04 | 44,42 | 1,68 | 44,17 | 2,21 |
| | 0,2 | 20,52 | 0,76 | 23,44 | 1,87 | 38,48 | 2,50 | 40,39 | 2,21 |
| | 0,25 | 11,49 | 0,64 | 15,09 | 1,05 | 22,57 | 0,54 | 30,97 | 2,50 |
| | 0,3 | 6,75 | 0,59 | 8,73 | 0,58 | 17,43 | 1,06 | 18,13 | 0,45 |

DP = Desvio Padrão

| Relação | | Resistência à compressão (MPa) para ativação do LCC (Cap. 5) | | | | | | | | | |
|---------|--|--|------|---------|------|---------|------|----------|------|----------|------|
| LCC/CP | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ | Cura 1d | | Cura 3d | | Cura 7d | | Cura 28d | | Cura 90d | |
| | | média | DP | média | DP | média | DP | média | DP | média | DP |
| 1 | 3,07 | 17,03 | 1,56 | 18,55 | 1,74 | 19,92 | 1,41 | 19,10 | 0,54 | 17,80 | 1,50 |
| | 3,5 | 48,41 | 5,00 | 60,48 | 5,00 | 67,43 | 4,38 | 72,26 | 4,65 | 62,27 | 2,97 |
| | 4 | 72,84 | 5,47 | 74,99 | 4,67 | 74,37 | 5,87 | 71,06 | 6,45 | 62,02 | 3,13 |

DP = Desvio Padrão

| Relação | | Resistência à compressão (MPa) para ativação de sistemas binários (Cap. 6) | | | | | | | | | |
|---------|--|--|------|---------|------|---------|------|----------|------|----------|------|
| LCC/CP | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ | Cura 1d | | Cura 3d | | Cura 7d | | Cura 28d | | Cura 90d | |
| | | média | DP | média | DP | média | DP | média | DP | média | DP |
| 0,75 | 3,51 | 6,71 | 0,66 | 12,35 | 1,00 | 13,11 | 0,95 | 15,48 | 1,15 | 15,72 | 1,00 |
| | 4 | 18,48 | 1,20 | 16,23 | 1,42 | 20,31 | 0,95 | 24,19 | 4,48 | 22,66 | 1,02 |
| | 4,5 | 65,53 | 4,49 | 70,16 | 6,76 | 79,94 | 2,89 | 74,15 | 4,49 | 78,59 | 4,11 |
| 0,5 | 4,07 | 5,51 | 0,72 | 6,53 | 1,06 | 7,36 | 0,70 | 9,32 | 0,85 | 9,93 | 0,87 |
| | 4,5 | 7,29 | 0,49 | 7,60 | 0,34 | 8,05 | 0,44 | 9,56 | 0,84 | 11,71 | 0,51 |
| | 5 | 29,56 | 2,57 | 38,27 | 3,05 | 57,33 | 2,66 | 52,93 | 2,50 | 58,14 | 4,33 |

DP = Desvio Padrão

| Relação | | Resistência à compressão (MPa) para ativação de sistemas binários com SSA (Cap. 7) | | | | | | | | | |
|---------|--|--|------|---------|------|---------|------|----------|------|----------|------|
| LCC/CP | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ | Cura 1d | | Cura 3d | | Cura 7d | | Cura 28d | | Cura 90d | |
| | | média | DP | média | DP | média | DP | média | DP | média | DP |
| 1 | 3,5 | 39,61 | 3,86 | 58,48 | 5,46 | 72,34 | 4,80 | 68,43 | 5,33 | 53,42 | 5,15 |
| | 4 | 45,73 | 2,59 | 49,03 | 4,63 | 57,88 | 1,95 | 46,88 | 3,82 | 46,96 | 3,55 |
| 0,75 | 4 | 30,28 | 1,99 | 29,40 | 2,22 | 28,59 | 3,60 | 31,04 | 2,59 | 29,52 | 1,77 |
| | 4,5 | 44,75 | 2,94 | 39,13 | 3,46 | 46,70 | 2,44 | 49,83 | 3,58 | 38,60 | 3,36 |
| 0,5 | 4,5 | 10,94 | 0,69 | 11,69 | 0,93 | 11,04 | 0,94 | 12,34 | 0,36 | 14,00 | 1,12 |
| | 5 | 44,03 | 2,54 | 43,50 | 2,97 | 44,52 | 3,74 | 39,81 | 2,54 | 42,49 | 2,89 |

DP = Desvio Padrão

APÊNDICE C – ARTIGOS PUBLICADOS

Geopolymers based on calcined kaolin sludge/ bottom ash blends and an alternative sodium silicate activator

Márlon A. Longhi, Francine Gaedke, Erich D. Rodríguez, Ana C. Passuello, Ana P. Kirchheim
Núcleo Orientado para Inovação da Edificação (NORIE). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Porto Alegre, Brazil.

Susan A. Bernal, John L. Provis

Department of Materials Science and Engineering, University of Sheffield, Sheffield, United Kingdom

ABSTRACT

In this study arice husk ash based silicate activator (SS_{RHA}) with the same modulus of solution (SiO_2/Na_2O) as that of a commercial sodium silicate was produced, and its application as alkaline activator for different blends of bottom ash (BA) and calcined kaolin sludge (CKS; obtained from the paper industry) was assessed. Reference samples produced with commercial sodium silicate and sodium hydroxide were also evaluated. The inclusion of higher contents of BA in CKS-geopolymers delayed the kinetics of reaction, independent of the formulation adopted. Higher compressive strengths were obtained in specimens produced with commercial silicate compared with samples activated with SS_{RHA} , reaching values between 50 and 70 MPa after 28 days of curing, depending on the BA/(BA+CKS) and overall SiO_2/Al_2O_3 molar ratios. These results elucidate that production of high strength binders based on calcined kaolin sludge and bottom ash blends is feasible. Although the use of SS_{RHA} can have significant environmental benefits, further development of this activator is required.

1. INTRODUCTION

Geopolymers are a kind of cementitious binder produced by the chemical reaction of an aluminosilicate source (mainly fly ash or calcined clay) with an alkaline solution (activator). Depending on the raw material selection and processing conditions, geopolymers can exhibit a wide variety of attractive technical properties (DUXSON et al., 2006). These materials can be used in concrete manufacture, with technical properties comparable to those of traditional Portland cements (PC) (DUXSON et al., 2007b; VAN DEVENTER; PROVIS; DUXSON, 2011). Another key advantage of geopolymers is the reduction by up to 70-80% of the CO_2 emissions associated with PC production, as well as the re-use of industrial wastes as raw materials (HABERT; D'ESPINOSE DE LACAILLERIE; ROUSSEL, 2011; MCLELLAN et al., 2011). Interest in waste valorization, as well as the reduction of the production cost of these new binders, has promoted the use of other aluminosilicate sources and alternative alkaline activators.

The 26% of the Brazilian waste paper stock corresponds to a sludge, which is currently disposed of by land filling with a significant environmental impact. It is estimated that 1kt/y of this residue is produced by Brazilian paper industry. The sludge obtained contains high amounts of kaolinitic clay, and so is an

interesting source of aluminosilicates for the production of geopolymers, if it is thermally treated. However, the thermal treatment of this material increases the cost and carbon footprint of the production of geopolymers. As an alternative solution, the production of binary systems based on two aluminosilicate sources has been widely assessed, and can contribute to the valorization of other industrial wastes such as bottom ash, even if the secondary source exhibits a lower reactivity degree.

Beside the physicochemical features of the aluminosilicate precursor, the type and nature of the alkali activator also play an important role in the microstructure and final properties of the geopolymer, as well as its long-term durability (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009). The presence of soluble silicates in the activating solution, such as in sodium silicate (waterglass), leads to the formation of a denser and more compact structure with high mechanical strength as a consequence of a higher reaction degree (FERNÁNDEZ JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; YANG et al., 2008). However, these silicate solutions are the most expensive component of geopolymers, and the highest contributor to the carbon footprint (FAWER; CONCANNON; RIEBER, 1999).

The aim of this paper is to assess the alkali activation of calcined kaolin sludge (CKS) from the paper industry, and reduce its

environmental impact through the use of a bottom ash (BA), which also exhibits a scarcity of landfill space available for its disposal. The use of an alternative alkali activator based on rice husk ash (RHA) chemically modified with caustic solutions was also assessed.

2. EXPERIMENTAL PROGRAMME

2.1 Materials

Kaolin sludge from Pará (Brazil) was thermally treated at 750 °C for 1h, milled for 60min to obtain a particle size distribution between 10-14µm, and used. Bottom ash from Braskem Triunfo power station, Rio Grande do Sul, was used as secondary raw material. The chemical compositions of the raw materials are given in tab. 1.

Table 1 Chemical composition of raw materials.

| Composition (wt.%) | BA | CKS | RHA |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 62.90 | 59.53 | 92.46 |
| Al ₂ O ₃ | 18.21 | 32.93 | 0.21 |
| Fe ₂ O ₃ | 8.99 | 2.69 | 0.09 |
| CaO | 2.58 | 0.17 | 0.55 |
| K ₂ O | 2.02 | 0.05 | 1.98 |
| TiO ₂ | 1.67 | 1.99 | - |
| SO ₃ | 0.56 | 0.13 | 0.14 |
| MgO | 0.23 | - | 0.12 |
| P ₂ O ₅ | 0.20 | 0.37 | 0.45 |
| LOI | 2.15 | 2.03 | 3.65 |

Two alkaline activators were used:

1. A commercial sodium silicate (SS) supplied by Sigma Aldrich with a chemical composition of 26.5 wt.% SiO₂, 10.6 wt.% Na₂O, and 62.9 wt.% H₂O.

2. An alternative sodium silicate (SS_{RHA}) produced in the laboratory dissolving the amorphous silica from a rice husk ash (RHA) into NaOH solution at 100°C for one hour, with in a reflux system to avoid the loss of water by evaporation. The undissolved fraction of the RHA was extracted by filtration. The chemical composition of this sodium silicate was 21.5 wt.% SiO₂, 8.2 wt.% Na₂O, and 70.3 wt.% H₂O.

2.2 Sample formulations

Geopolymers were produced with overall SiO₂/Al₂O₃ molar ratios between 3.0 and 5.0, and a Na₂O/SiO₂ molar ratio of 0.25. The geopolymers were formulated with BA/(CKS+BA) ratios of 0.0, 0.25, and 0.50 and a water/binder ratio of 0.40. The precursors (CKS and BA) and activators were mixed for 6 min, poured into 20 mm cubic moulds, and vibrated for 1 min. The samples were cured at 50°C at a relative humidity of ~90% for 24 h and then stored in a sealed plastic container until testing. Detailed formulations of the geopolymers produced are given in Table 2.

Table 2 Mix design of geopolymers samples

| BA (g) | CKS (g) | Commercial Sodium Silicate | | | SSRHA | | | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ |
|--------|---------|----------------------------|--------|----------------------|----------|--------|----------------------|--|
| | | NaOH (g) | SS (g) | H ₂ O (g) | NaOH (g) | SS (g) | H ₂ O (g) | |
| 0 | 100 | 25.84 | - | 50.33 | - | - | - | 3.07 |
| 0 | 100 | 21.56 | 31.29 | 33.59 | 21.72 | 38.63 | 26.12 | 3.5 |
| 0 | 100 | 16.56 | 67.85 | 14.01 | 16.92 | 83.78 | 0.00 | 4 |
| 25 | 75 | 22.95 | - | 49.18 | - | - | - | 3.51 |
| 25 | 75 | 18.57 | 31.98 | 32.06 | 18.75 | 39.49 | 24.43 | 4 |
| 25 | 75 | 14.13 | 64.46 | 14.67 | 14.48 | 79.60 | 0.00 | 4.5 |
| 50 | 50 | 20.06 | - | 48.02 | - | - | - | 4.07 |
| 50 | 50 | 16.71 | 24.51 | 34.91 | 16.84 | 30.26 | 29.06 | 4.5 |
| 50 | 50 | 12.83 | 52.90 | 19.71 | 13.11 | 65.32 | 7.09 | 5 |

2.2 Test conducted

The reactions between the precursor and the alkali-activator were assessed by isothermal calorimetry using a TAM Air microcalorimeter, TA Instruments. Compressive strength was determined after 3, 7 and 28 days using a universal testing instrument (EMIC) with a loading rate of 0.25 MPa/s

3. RESULTS

3.1. Isothermal Calorimetry

The heat release curves obtained during geopolymerisation of the BA/CKS blends produced with the commercial SS show two distinctive peaks (Figure 1). The first peak, associated with the release of Al and Si active species during the dissolution of the precursor (ZHANG et al., 2013), appears during the initial five minutes of reaction. The second peak, observed after two hours, corresponds to the precipitation of reaction products, and its location depends on the alkali activation conditions. CKS-based geopolymers show a higher maximum heat release rate (34mW/g binder in Figure 1A) compared with blended BA/CKS geopolymers (Figure 1B and C). CKS-based geopolymers (Figure 1A) formulated with a SiO₂/Al₂O₃ molar ratio of 4.0 show the lowest heat release of the different CKS-only compositions tested (peaking at 27.8mW/g), which can be attributed to a reduced reaction rate at a high concentration of soluble silicates. The inclusion of BA decreases the rate of geopolymerisation and lowers the amount of heat released.

The heat released by the geopolymer systems produced with SS_{RHA}, exhibited a similar behaviour to the corresponding systems based on SS, where two different peaks with similar intensities are identified. However, slight differences can be observed for the CKS-based geopolymers (BA/(CKS+BA)=0). The system with a SiO₂/Al₂O₃ molar ratio of 3.5 shows the highest peak heat release (Figure 2A, 39.2 mW/g), which can be attributed to a higher rate of dissolution of the raw materials. The total heat release of all binders produced is in the range between 150-270 J/g_{binder} and 120-258 J/g_{binder} for binders produced with SS and

SS_{RHA} , respectively, which indicates a lower degree of reaction when using SS_{RHA} .

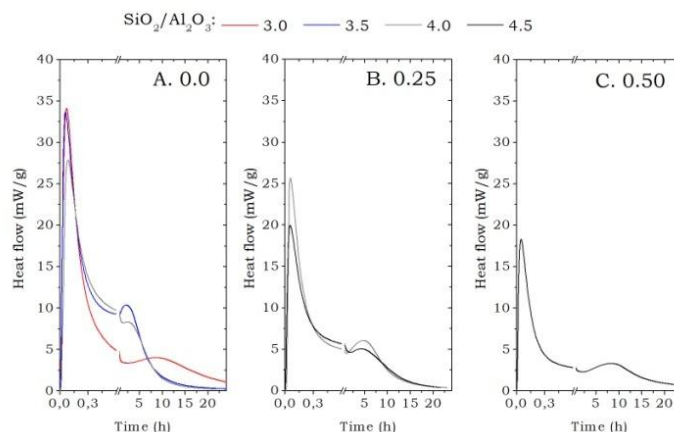


Figure 1 Isothermal calorimetry curves of geopolymers produced with SS. BA/(CKS+BA) ratio of A. 0.0; B. 0.25; and C. 0.50

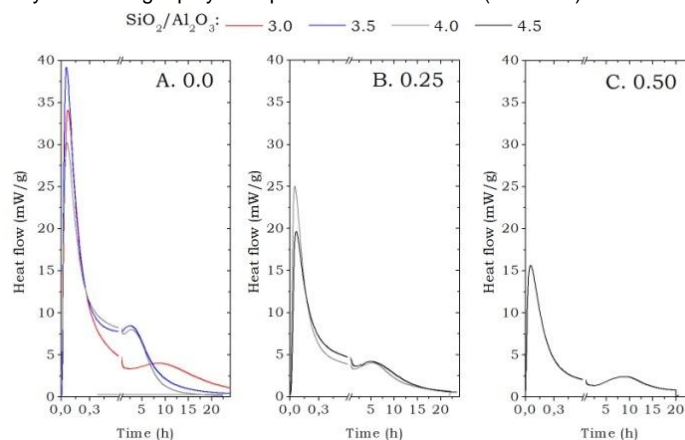


Figure 2 Isothermal calorimetry curves of geopolymers produced with SS_{RHA} . BA/(CKS+BA) ratio of A. 0.0; B. 0.25; and C. 0.50

3.2. Compressive strength

Figure 3 shows the compressive strengths of geopolymers produced with different SiO_2/Al_2O_3 molar ratio and contents of BA.

- Effect of SiO_2/Al_2O_3 molar ratio: The CKS-based geopolymers produced with sodium hydroxide (SiO_2/Al_2O_3 molar ratio of 3.0 in Figure 3A) show a compressive strength lower than 25 MPa, regardless of the curing duration. However, the compressive strength is increased at higher SiO_2/Al_2O_3 ratios, associated with the increase in soluble silicates in the systems, which leads to a material with compressive strength higher than 70 MPa even after 3 days of curing.

- Effect of BA/(BA+CKS) ratio: The lower reactivity of the BA compared with CKS has a marked effect on the compressive strength development of the blended binders, especially in geopolymers formulated with low SiO_2/Al_2O_3 , and therefore reduced content of soluble silicates (Figure 3A,B,C). Blended BA/CKS geopolymers develop a compressive strength lower than 20 MPa after 28 days of curing (Figure 3B,C). Pastes formulated with higher

SiO_2/Al_2O_3 ratios, and therefore a higher content of soluble silicates, developed a higher compressive strength, so that binders with a BA/(BA+CKS) ratio of 0.25 (Figure 3B) and SiO_2/Al_2O_3 ratio of 4.5 reached compressive strength 5.5 times higher than obtained in binders formulated with a SiO_2/Al_2O_3 of 3.5. This behaviour is also observed at higher BA contents (i.e., BA/(BA+CKS) ratio of 0.50 in Figure 3C), where an increased compressive strength is obtained when formulating the binders with higher SiO_2/Al_2O_3 molar ratios. However, this is less pronounced as the BA content is higher.

Effect of type of activator (SS and SS_{RHA}):

CKS-based geopolymers produced with SS_{RHA} and an SiO_2/Al_2O_3 molar ratio of 3.5 show a higher compressive strength after 3 days of curing compared with the geopolymer produced with SS (Figure 3A and D, respectively), which is in accordance with the higher heat released reported previously (Figure 2A). SS_{RHA} -based geopolymers shows a progressive decrease (by up to 11%) of compressive strength with the age of curing at higher SiO_2/Al_2O_3 molar ratios regardless of the content of BA.

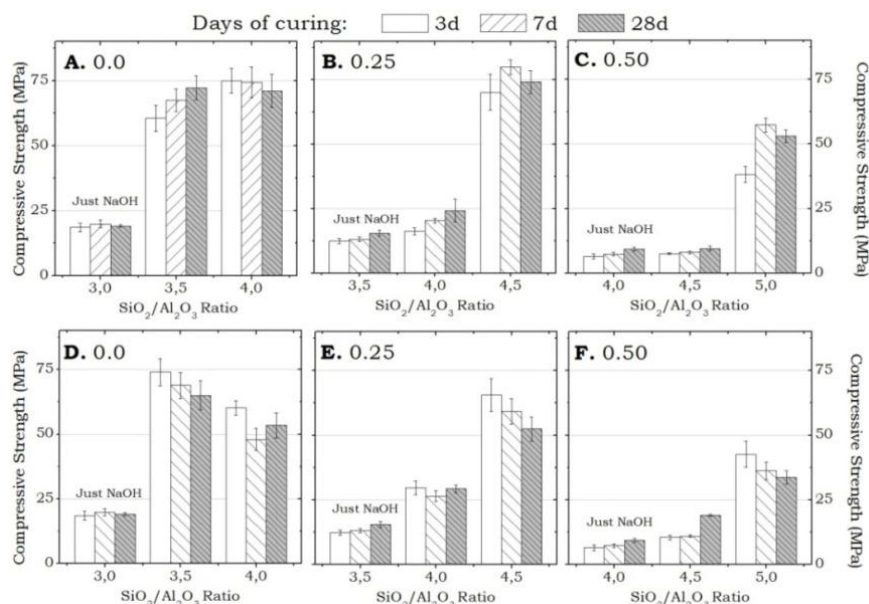


Figure 3 Compressive strength of geopolymers with a BA/(BA+CKS) ratio of 0.0, 0.25 and 0.50: binders produced with SS (A, B and C), and binders produced with SS_{RHA} (D, E and F)

4. CONCLUSIONS

The results presented here show the high potential of using calcined kaolin sludge as an effective precursor for the production of geopolymer binders. The inclusion of BA reduced the reactivity of the binder, and leads to the consequent decrease of the compressive strength of the CKS/BA blended geopolymers. However, an increased SiO₂/Al₂O₃ molar ratio led to geopolymers with compressive strengths higher than 50 MPa.

Specimens produced with RHA-derived silicate activator, showed a decrease of compressive strength over the time of curing, and low reactivity compared with specimens produced with commercial sodium silicate solutions. This elucidates that total dissolution of the RHA particles is not achieved during the preparation of the activator, and further analyses to optimise its reactivity are required.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was sponsored by CNPq, CAPES, FAPESP and the Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) in Brazil. The authors thank NORIE. Participation of S.A. Bernal and J.L. Provis was sponsored by the University of Sheffield.

REFERENCES

- [1] P. Duxson, a. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, a. Palomo, and J. S. J. Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, Dec. 2006.
- [2] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete,'" *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 12, pp. 1590–1597, Dec. 2007.
- [3] J. S. J. Van Deventer, J. L. Provis, and P. Duxson, "Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement," *Miner. Eng.*, vol. 29, pp. 89–104, Oct. 2011.
- [4] B. C. McLellan, R. P. Williams, J. Lay, A. van Riessen, and G. D. Corder, "Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement," *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 9–10, pp. 1080–1090, Jun. 2011.
- [5] G. Habert, J. B. d'Espinose de Lacaillerie, and N. Roussel, "An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends," *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 11, pp. 1229–1238, Jul. 2011.
- [6] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, *Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009.
- [7] A. Fernández Jiménez and A. Palomo, "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 10, pp. 1984–1992, Oct. 2005.
- [8] K. Yang, J. Song, a Ashour, and E. Lee, "Properties of cementless mortars activated by sodium silicate," *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 9, pp. 1981–1989, Sep. 2008.
- [9] M. Fawer, M. Concannon, and W. Rieber, "Life cycle inventories for the production of sodium silicates," *Int. J. Life Cycle Asses.*, vol. 4, no. 4, pp. 201–212, 1999.
- [10] Z. Zhang, J. L. Provis, H. Wang, F. Bullen, and A. Reid, "Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin," *Thermochim. Acta*, vol. 565, pp. 163–171, Aug. 2013.

GEPOLYMERS PRODUCED WITH NOVEL PRECURSORS

Longhi M.A.*⁽¹⁾, Rodríguez E.D.⁽¹⁾, Bernal S.A.⁽²⁾, Provis J.L.⁽²⁾ and Kirchheim A.P.^{(1)s}

(1) Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

(2) Department of Materials Science and Engineering, The University of Sheffield, United Kingdom

* Corresponding author: marlonlonghi@yahoo.com.br

Resumen

Los cementos de activación alcalina (CAA) son un nuevo tipo de materiales de construcción con algunas ventajas técnicas y ambientales en comparación al cemento Portland convencional. Sub-productos industriales, tales como las escorias y cenizas volantes son los principales precursores utilizados en la fabricación de CAA. No obstante su disponibilidad está limitada para una producción a gran escala debido a su utilización en cementos Portland adicionados. En la búsqueda de otros precursores para la producción de aglomerantes activados alcalinamente, este estudio evalúa la viabilidad de emplear desechos industriales con un reducido o sin ningún valor comercial en Brasil y que están siendo dispuestos principalmente en vertederos. Como precursor principal se utilizó una ceniza de fondo (CF) y un lodo de caolín calcinado (LCC) proveniente de una industria minera. Los geopolímeros fueron formulados con una relación LCC/(LCC+CF) de 0,50 y sintetizados a una relación molar total $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 4,0 y 5,0; y una relación molar total $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,0. Se determinó la resistencia a compresión después de 3, 28 y 90 días de curado, así como se llevo a cabo la caracterización de los productos de reacción formados mediante difracción de rayos X y termogravimetría. Los resultados de este estudio muestran que la activación alcalina es una tecnología eficaz para la valorización de los residuos utilizados en este estudio y producir materiales cementicios de bajo costo, elevada resistencia mecánica y más amigables con el medio ambiente.

Abstract

Alkali-activated cements (CAA) are a new type of construction materials, with some technical and ecological advantages when compared with Portland cement. Industrial by-products including slag and fly ashes are the main precursors used for producing CAA; however, the availability of these for large-scale production is limited due to their utilization in PC blended cements. In the search for other potential precursors for producing alkali-activated binders, this study assesses the feasibility of using industrial wastes with little or no value in Brazil, and that are mainly landfilled. As main precursors a bottom ash (CF) and an aluminosilicate waste (LCC) from the kaolin mining industry were used. Geopolymer binders were formulated with an LCC/(LCC+CF) ratio of 0.50 and synthesized with an overall $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio between 4 and 5, and an overall $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 1.0. Compressive strength was determined after 3, 28 and 90 days of curing, and the reaction products were determined by X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. The results of this study elucidated that alkali-activation technology is an effective mean for valorizing the waste utilized in this study for the production of low cost, high strength, and highly environmentally friendly cement-type materials.

1. INTRODUCCIÓN

El concreto es el segundo material más utilizado en el mundo, cuyo consumo per cápita es únicamente superado por el agua. Es un material utilizado para una gran variedad de aplicaciones, incluyendo pavimentación, así como para el desarrollo de importantes obras estructurales. En los últimos años, el concreto se ha convertido en un material de gran importancia y de un elevado impacto económico, especialmente en países emergentes, cuyo crecimiento está directamente impulsado por el consumo del mismo. El cemento Portland es el componente aglutinante del concreto, su producción involucra un consumo elevado de recursos no renovables, y emisiones altas de gases antropogénicos. La industria del cemento Portland ha reportado índices de producción de 3,4 Gt/año con una emisión de CO₂ de aproximadamente 2,6 Gt/año, lo cual representa el ~5% de las emisiones globales de CO₂ [1]. En la búsqueda de reducir el impacto ambiental atribuido a la industria cementera, se ha propuesto la reducción del contenido de clínquer (principal componente del cemento Portland) a través de la producción de cementos con un elevado contenido de adiciones puzolánicas, así como el desarrollo de cementos alternativos sin ningún contenido de clínquer. Dentro de estos cementos alternativos se destacan los cementos de activación alcalina, o también conocidos como geopolímeros, los cuales son producidos a partir de un mineral del tipo aluminosilicato amorfo (precursor) y un agente químico de alcalinidad elevada (activador) [2]. Ha sido demostrado [3, 4] que los geopolímeros pueden presentar propiedades mecánicas y de durabilidad comparables, y en algunos casos superiores, a las exhibidas por el cemento Portland. Así mismo, se les asocia un impacto ambiental menor al identificado para cemento Portland, debido a una reducida demanda de energía durante su producción, las materias primas que se pueden utilizar para su producción son generalmente desechos o subproductos industriales con bajo o ningún valor comercial.

Los precursores más utilizados para la producción de estos cementos alternativos son la escoria siderúrgica de alto horno, las cenizas volantes y arcillas calcinadas [5]. No obstante, estos sub-productos están siendo utilizados en su totalidad como adiciones activas para la producción de cemento Portland adicionado, especialmente en Europa. Esto representa una de las barreras principales para la futura implementación de los geopolímeros a una escala industrial, debido a que no hay una cadena de suministros establecida, disponible y técnicamente viable en todos los lugares del mundo, que permita asegurar una producción ininterrumpida de estos materiales.

Brasil es el quinto productor mundial de caolín, y cuya extracción genera aproximadamente un total de 500 kt/año de un residuo, llamado lodo de caolín, que no puede ser utilizado por la industria papelera, cerámica y refractaria, principales consumidoras de este mineral. En la actualidad existe un depósito de aproximadamente 10 Mt de este residuo, el cual ocupa extensas áreas que pueden ser aprovechadas para otro tipo de actividades [6]. Por otra parte, la industria de generación de energía, a partir de la calcinación de carbón, en centrales termoeléctricas en el sur de Brasil reporta una producción anual de 660 kt [7] de cenizas de fondo (CF), las cuales no pueden ser utilizadas como adiciones para cemento Portland, como consecuencia de su reducida reactividad, y alto contenido de metales pesados. Actualmente estos dos desechos industriales tienen un bajo o ningún valor comercial, y son principalmente dispuestos en

vertederos. Sin embargo, considerando su composición química y bajo grado de cristalinidad, podrían potencialmente ser utilizados como materia prima para la producción de geopolímeros, siendo este el principal objetivo de este estudio.

El presente artículo reporta los resultados preliminares del desarrollo de cementos geopoliméricos binarios, con edades de curado de 3, 28 y 90 días, producidos a partir de lodo de caolín calcinado y ceniza de fondo. Se determinó el efecto del contenido de silicatos solubles, a través del ajuste de las relaciones molares totales $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, en la resistencia a compresión y en el desarrollo estructural de los sistemas geopoliméricos.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los geopolímeros fueron producidos a partir de dos residuos industriales generados en Brasil:

- Lodo calcinado de caolín (LCC) es un residuo proveniente de la industria de extracción de caolín, el cual fue tratado térmicamente a 700 °C durante 1 h con el propósito de incrementar su grado de reactividad [8]. Posteriormente el material fue molido en un molino de bolas durante 1 h hasta alcanzar una distribución de tamaño de partícula entre 1,1 y 30,8 μm . El LCC presento un tamaño medio de partícula de 12,1 μm ; y una superficie específica de 19.735 m^2/kg posterior al tratamiento termomecánico.
- Ceniza de fondo (CF) es un residuo proveniente de una central termoeléctrica, la cual fue tamizada a través de un tamiz de 0,30 mm y molida en un molino de bolas durante 1 h. El material presento un tamaño medio de partícula de 17,4 μm y una superficie específica de 5.210 m^2/kg posterior al tratamiento mecánico.

La composición química de los precursores utilizados se presenta en la Tabla 1. Como activadores alcalinos se utilizó un hidróxido de sodio (NaOH) grado analítico (~99%) y una solución de silicato de sodio constituida por un 26,5% de SiO_2 , 10,6% de Na_2O y un 62,9% de H_2O .

Tabla 1 Composición química de los materiales utilizados

| Óxido (%) | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | K_2O | TiO_2 | P_2O_5 | SO_3 | CaO | ZrO_2 | PF* |
|-----------|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|----------------|------------------------|---------------|--------------|----------------|------|
| LCC | 59,53 | 32,93 | 2,69 | - | 2,00 | 0,37 | 0,13 | 0,17 | 0,05 | 2,03 |
| CF | 62,9 | 18,21 | 8,99 | 2,02 | 1,67 | 0,2 | 0,56 | 2,58 | 0,18 | 2,15 |

* pérdida al fuego

2.2 Síntesis y preparación de las muestras

Se produjeron cementos geopoliméricos binarios con una relación LCC/(LCC+CF) de 0,50. La concentración de activación fue ajustada para obtener una relación molar total $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,0 [9], considerando la composición química de los precursores usados. Complementariamente se evaluó el efecto de la incorporación de silicatos solubles, a través del ajuste de la cantidad de silicato de sodio presente en el activador, modificando las relaciones molares totales $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a valores entre 4,5 y 5,0. El contenido de agua fue ajustado para obtener una relación agua/cementante de 0,40. En este estudio se considera como cementante tanto el LCC y CF como el componente anhidro del activador alcalino. Se produjeron especímenes cúbicos de 20 mm de altura que fueron curados a 50 °C durante 24 horas y posteriormente almacenados en una cámara húmeda (~90%) hasta el momento del ensayo.

2.3 Ensayos realizados

Se determinó la resistencia a compresión en una prensa universal de ensayos (velocidad de aplicación de carga de 0,45 MPa/s) en especímenes con 3, 28 y 90 días de curado. Los productos de reacción formados después de 3, 28 y 90 días de curado fueron determinados a través del análisis de pastas, utilizando las siguientes técnicas analíticas:

- Difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Siemens D5000 (Cu K α) en un rango 2θ entre 5 - 55 °, un paso de 0,02° y una velocidad de escaneo de 0,5°/min.
- Análisis termogravimétrico (TGA) en una termobalanza de Perkin Elmer 4000 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 1,000 °C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resistencia a compresión

El incremento en las relaciones SiO₂/Al₂O₃ de los geopolímeros producidos condujo a un aumento en la resistencia a compresión de hasta ~5,3 veces (Figura 59). Se ha identificado [10] que un mayor contenido de silicatos solubles en sistema acelera las reacciones de geopolimerización, reduciendo el tiempo necesario para la formación de un gel del tipo aluminosilicato de sodio o gel N-A-S-H (principal producto de reacción de sistemas geopoliméricos) [11], [12]. La interacción de silicatos solubles con especies activas de Al liberadas durante la disolución de los precursores promueve el aumento del grado de polimerización de un gel rico en Si, el cual contribuye al aumento de la resistencia a la compresión a edades tempranas de curado.

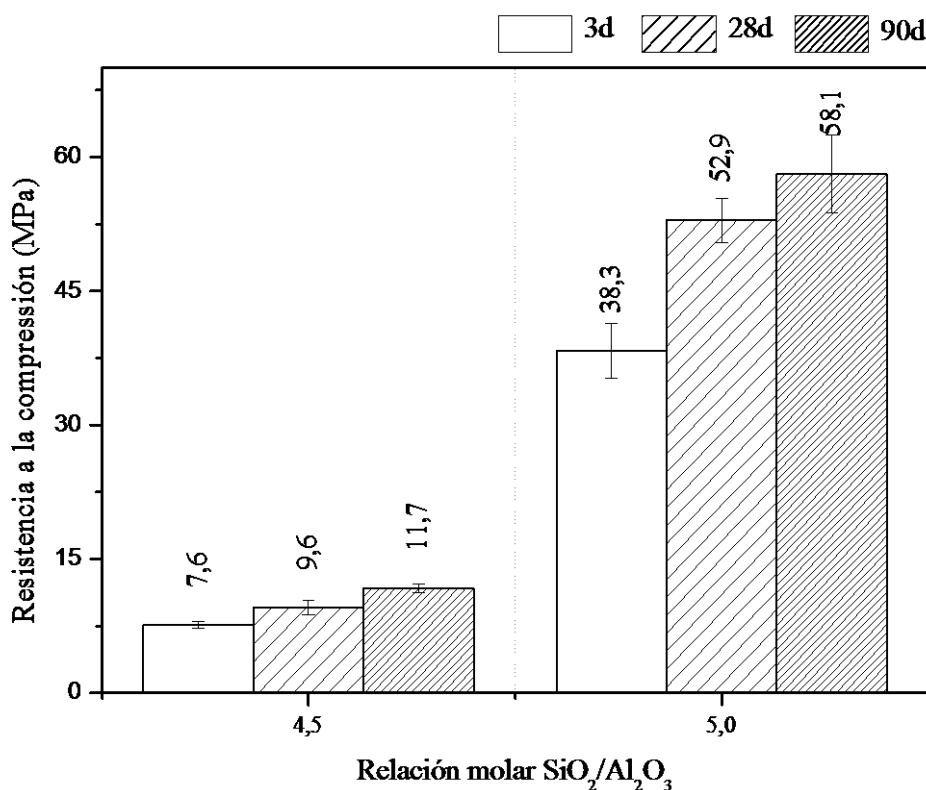


Figura 59 : Resistencia a la compresión de los geopolímeros

Se alcanzó una resistencia máxima de 52,9 MPa con una relación SiO₂/Al₂O₃ de 5,0 en muestras con 28 días de curado, valor hasta un 27% mayor frente a lo obtenido después de 3 días de curado en muestras producidos con la misma formulación. Los resultados

encontrados están acorde a otros reportes de sistemas basados en CF, cuyos valores de resistencia a compresión están entre 20 y 60 MPa [13, 15]. Sistemas binarios similares a los evaluados en el presente trabajo exhibieron resistencias significativamente inferiores (~25 MPa) después de 90 días de curado [13].

3.2 Difracción de rayos X

Todos los difractogramas de los cementantes en estudio mostraron (Figura 60) los picos característicos de las fases cristalinas presentes en los precursores LCC y CF, tales como mullita (Powder Diffraction File PDF# 01-083-1881), cuarzo (PDF# 00-046-1045), hematita (PDF# 01-079-0007) y anatasa (PDF# 00-021-1272). La falta de disolución de estas fases bajo diferentes condiciones de activación es común en este tipo de sistemas y ha sido reportada ampliamente [16]. Por otra parte, se identificaron algunas trazas de caolinita (PDF #01-075-1593) remanente en el LCC, la cual fue disuelta por efecto de la activación alcalina. Los cementos geopoliméricos exhibieron una desviación de la línea base entre 27 y 35 grados, lo cual es atribuido a la formación del gel del tipo aluminosilicato N-A-S-H. El incremento en el contenido de silicatos solubles (mayor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), promueve un mayor grado de reacción del sistema o la formación de un gel con mayor grado de amorficidad. Esta mayor amorficidad, contribuye con el desempeño mecánico del material, tal como se identificó anteriormente con los resultados de resistencia a compresión (Figura 1). No se identificó la formación de productos de naturaleza zeolítica tras la activación de los precursores. Esto puede ser consecuencia de la incorporación de silicatos solubles en el activador alcalino, los cuales reducen la cristalización de este tipo de productos [17].

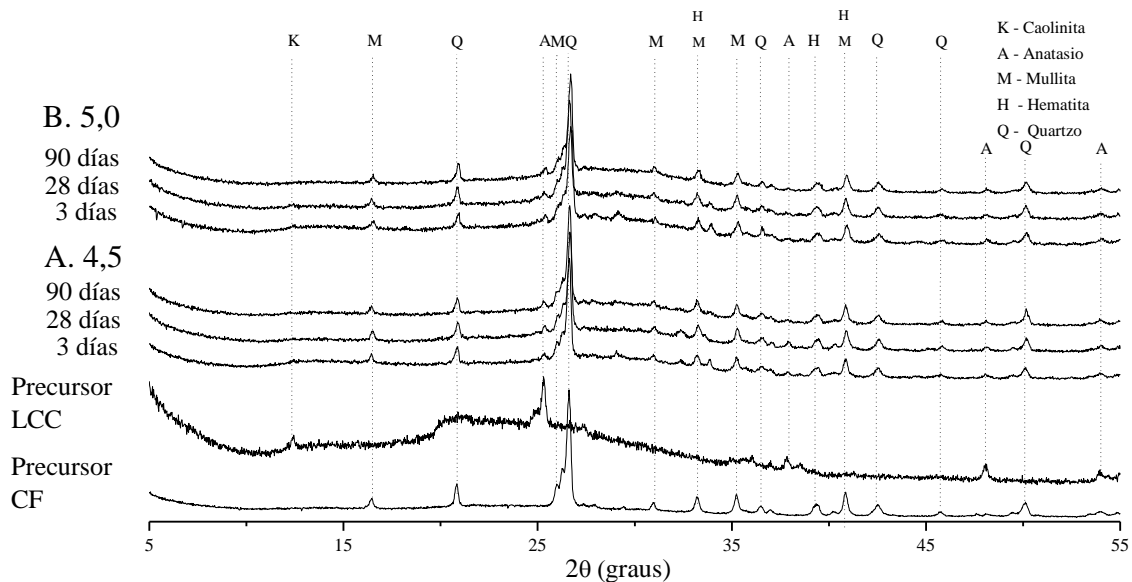


Figura 60 – Difracción de rayos X de los precursores y cementos geopoliméricos con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de (A) 4,5 y (B) 5,0.

3.3 Análisis termogravimétrico

Los geopolímeros con 28 días de curado presentaron pérdidas totales de peso del ~12%, y no fueron identificadas diferencias significativas a las diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ evaluadas. Los resultados de DTG muestran un pico de elevada intensidad localizado entre 30 y 250 °C, el cual es atribuido a la evaporación del agua libre contenida en los poros y el agua adsorbida en el gel de aluminosilicato (N-A-S-H) [18]. El geopolímero con una

relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,5, después de 3 días de curado, exhibió un mayor contenido de agua libre asociada a la mayor intensidad del pico centrado a 110 °C. Conforme avanza la edad de curado, existe un ordenamiento estructural y densificación del material, contribuyendo a un leve incremento en la resistencia mecánica (un 52% como se observó en la Figura 61 para el sistema $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,0) y reducción del contenido de agua libre. Por otra parte, los geopolímeros con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,0 presentaron un mayor contenido de agua adsorbida y una mayor pérdida de peso a temperaturas entre 40 °C y 250 °C. Esto es atribuido a un mayor grado de reacción, formación de un gel con mayor grado de amorfidad, lo que conllevó a la obtención de resistencias mecánicas significativamente más altas. Las pérdidas de peso identificadas a mayores temperaturas (picos de muy baja intensidad a ~500 °C), en los geopolímeros con un mayor contenido de silicatos solubles es atribuido a la pérdida de agua químicamente enlazada en el gel, y agua estructural (adherida como grupos hidroxilos a la estructura Si-Al), la cual es liberada a temperaturas más elevadas [19], [20].

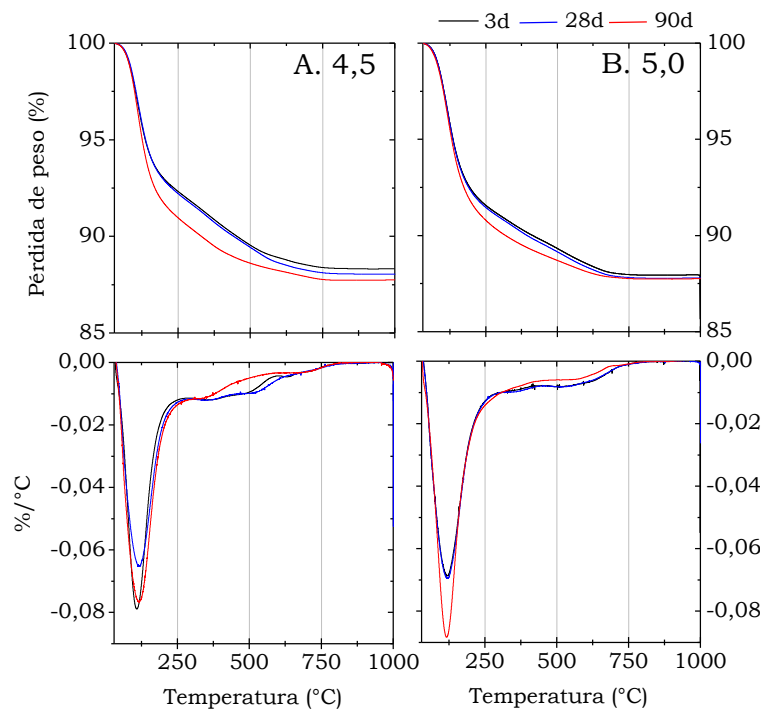


Figura 61 – Análisis termogravimétrico de los sistema geopoliméricos con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de (A) 4,5 y (B) 5,0.

4. CONCLUSIONES

La producción de geopolímeros con resistencia mecánica elevada, a través de la activación alcalina de LCC and CF, residuos industriales localmente disponibles en el sur de Brasil, es posible. El ajuste en los criterios de dosificación, especialmente en el aumento del contenido de silicatos solubles en el sistema contribuye significativamente al incremento del desempeño mecánico del material. La síntesis de geopolímeros con mayores relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, promueve un mayor grado de reacción de los precursores, así como la formación de productos de reacción con una amorfidad más alta.

Los resultados obtenidos demuestran que LCC y CF pueden ser utilizados como precursor para producir materiales cementantes geopoliméricos, lo que es una alternativa viable para su potencial valorización. Estudios adicionales evaluando el efecto de diferentes variables de formulación, y la estabilidad de estos materiales a diferentes edades de curado, y al ser expuestos a diferentes agentes agresivos son necesarios.

AGRADECIMIENTOS

El presente estudio contó con el financiamiento de CNPq, CAPES, FAPERGS y Universidad Federal de Rio Grande del Sur (UFRGS) en Brasil.

REFERENCES

- [1] N. Müller and J. Harnish, "A blueprint for a climate friendly cement industry," Gland, Switzerland, 2008.
- [2] J. L. Provis, "Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?," *Mater. Struct.*, vol. 47, no. 1–2, pp. 11–25, 2014.
- [3] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete,'" *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 12, pp. 1590–1597, 2007.
- [4] J. S. J. Van Deventer, J. L. Provis, and P. Duxson, "Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement," *Miner. Eng.*, vol. 29, pp. 89–104, 2011.
- [5] P. Duxson and J. Provis, "Designing precursors for geopolymer cements," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 12, pp. 3864–3869, 2008.
- [6] M. S. Barata and R. S. Angélica, "Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade.," *Cerâmica*, vol. 58, pp. 36–42, 2012.
- [7] Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM, "Carvão mineral," no. 51, pp. 2011–2012, 2012.
- [8] P. S. Souza, "Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência," *Programa Pós Grad. da Univ. Fed. do Rio Gd. do Sul*, no. Tese de doutorado, p. 203, 2003.
- [9] M. R. Rowles and Brian H. O'Connor, "Chemical and structural microanalysis of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite ReadCube Articles," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 10, pp. 2354–2361, 2009.
- [10] Z. Zhang, J. L. Provis, H. Wang, F. Bullen, and A. Reid, "Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin," *Thermochim. Acta*, vol. 565, pp. 163–171, 2013.
- [11] Z. Zhang, H. Wang, J. L. Provis, F. Bullen, A. Reid, and Y. Zhu, "Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide," *Thermochim. Acta*, vol. 539, pp. 23–33, 2012.
- [12] H. Yan, C. Xue-min, M. Jin, L. Liu, X. Liu, and J. Chen, "The hydrothermal transformation of solid geopolymers into zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 161, pp. 187–192, 2012.
- [13] R. A. Antunes Boca Santa, A. M. Bernardin, H. G. Riella, and N. C. Kuhnen, "Geopolymer synthesized from bottom coal ash and calcined paper sludge," *J. Clean. Prod.*, vol. 57, pp. 302–307, 2013.
- [14] S. Kim, G. Ryu, K. Koh, and J. Lee, "Flowability and Strength development characteristics of bottom ash based geopolymer," *World academy of science.*, pp. 915–920, 2012.
- [15] P. Chindaprasirt, C. Jaturapitakkul, W. Chalee, and U. Rattanasak, "Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 2, pp. 539–543, 2009.

- [16] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. Deventer, “Geopolymer technology: the current state of the art,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2006.
- [17] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, and J. S. J. van Deventer, “Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 269, no. 1–3, pp. 47–58, 2005.
- [18] P. Duxson, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, “Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 52–54, pp. 5541–5555, 2006.
- [19] C. White, J. L. Provis, T. Proffen, and J. S. J. van Deventer, “The Effects of temperature on the local structure of metakaolin-based geopolymer binder: A Neutron pair distribution function investigation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 10, pp. 3486–3492, 2010.
- [20] E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, J. Paya, J. M. Monzo, and M. V. Borrachero, “Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 35, no. 1, pp. 1–11, 2013.

Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers

Márlon A. Longhi¹; Erich D. Rodríguez^{1*}; Susan A. Bernal²; John L. Provis²; Ana Paula Kirchheim¹.

¹Núcleo Orientado para Inovação da Edificação. Universidade Federal de Rio Grande do Sul. Brazil.

²Department of Materials Science and Engineering, The University of Sheffield, Sheffield S1 3JD, United Kingdom

Corresponding author: erich.rodriguez@ufrgs.br

Abstract

This paper assesses the feasibility of using a kaolinitic sludge from the mining industry, which is available in large volumes and is currently landfilled, as a raw material for the production of geopolymer type binders. The geopolymers were synthesized at 50 °C with an overall Na₂O/Al₂O₃ molar ratio of 1.0, and overall SiO₂/Al₂O₃ molar ratios between 3.1 and 4.5. The content of soluble silicates, associated with the SiO₂/Al₂O molar ratio, was identified by calorimetric and spectroscopic techniques to play an important role in determining the nature of the reaction products formed, so that a highly dense and cross-linked Si-rich gel was identified as main reaction product as an increased content of soluble silicates was used. Geopolymers based on kaolinitic sludge waste developed compressive strengths of up to 70 MPa after one day of curing. This elucidates that geopolymerisation can be a feasible technological solution for the valorization and exploitation of kaolinitic sludge waste from the mining industry for the production of cementitious matrices.

Keywords: Geopolymer; kaolin sludge, structural characterization, compressive strength

1. Introduction

Geopolymers are a low-calcium alkali-activated binder based on structurally disordered and highly cross-linked aluminosilicate gels, which are synthesized at ambient temperatures through the chemical reaction of an aluminosilicate source (precursor) and a highly alkaline reagent (alkali-activator) (Provis, 2014). Currently there is particular interest in the development of these materials, as their production involves the opportunity for reduced energy consumption and a lower carbon footprint when compared to traditional cement and ceramics manufacturing. Geopolymers have potential applications in different engineering fields as a cementitious matrix for radioactive wastes immobilization/encapsulation, civil infrastructure development, and as low-cost, low energy alternative ceramic-like materials (Davidovits, 1991; Komnitsas and Zaharaki, 2007; Provis and Bernal, 2014).

Metakaolin (MK) has for many years been one of the precursors most widely used for the production of geopolymers, due to the formation of much more homogeneous products than is achievable using other precursors, and its chemical and mineralogical characteristics mean that it is highly reactive. However, there exist limitations on the availability of MK as a precursor for industrial-scale production of geopolymers. High purity kaolinitic clays are in demand by the paper (~45% of global production), ceramics (~15%), and refractory industries (~15%), which increases demand and subsequently the cost of kaolin (Barata and Angélica, 2011). The use of MK for the production of geopolymers tends also to involve a high water demand, associated with the sheet-like structure of the MK particles and corresponding high surface area (Provis et al., 2010). The high water requirement for satisfactory mixing of MK-based geopolymers results in a large excess of unbound or free water within the pores of the hardened material, which is easily evaporated from the hardened paste under environmental conditions, which can lead to an extensive shrinkage (Zuhua et al., 2009). Although MK-based geopolymers are suitable for specific engineering applications (Davidovits, 2011), the low workability of the fresh pastes also reduces the potential large-scale application of these materials (i.e. as alternative cement in the construction industry).

Raw kaolin is regularly processed through different treatments including wet, dry or thermal processes, in order to enhance its physical properties within a specific range specified by the end-use application. Wet processing is widely used to produce kaolin products for the paper industry, and in filler applications. For this process a kaolin-water suspension is carefully designed and treated through screens, hydro-separators, or hydrocyclones for a specific particle size classification. Thereafter, whitening and increasing of brightness is carried out through high intensity magnetic separation, reductive leaching, selective

flocculation and/or froth flotation. The material rejected from these treatments is coarse-grained kaolin, which is disposed in large artificial basins (Murray et al., 2007; Prasad et al., 1991).

Brazil is currently ranked as the fifth global producer of kaolin, with an output of approximately two million tonnes per year (Renoult Soreiro, 2013). This industry generates ~0.5 Mt/y of mining tailings, which now exists as a stockpile of ~10 Mt in Brazil (Barata and Angélica, 2012). The rejected kaolin sludge (KS) is an inorganic, inert and non-hazardous material classified as class IIA (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004), which is generating a considerable environmental impact due to the extended areas used for its disposal. The kaolin mining wastes are formed mainly of kaolinite (~92%) and some traces of quartz and/or anatase (Barata and Angélica, 2012).

In recent years, the reuse of this kaolin sludge has attracted considerable attention from the Brazilian mining industry for its potential valorization through different pathways. The dried kaolin waste has been assessed as an aggregate in asphalt concrete (Ingunza et al., 2013). However there are more valuable reuses of this residue through the application of controlled thermal treatments. The calcination at temperatures around 700 °C of the kaolin sludge residue (producing calcined kaolin sludge, CKS) transforms the kaolinite mineral into metakaolin, which is widely known as a pozzolanic admixture with high reactivity degree (Barata and Angélica, 2012; de Azeredo et al., 2014; Dias et al., 2012; Frias et al., 2012). CKS has also been used as a raw material for the production of different types of zeolites, including NaP, type A, faujasite, analcime, and others (E. A. Hildebrando et al., 2012; Edemarino A. Hildebrando et al., 2012; Hildebrando et al., 2014; Maia et al., 2011; Moraes et al., 2013).

Taking into account the physicochemical properties exhibited by the KS, as well as its high reactivity degree after thermal treatment, geopolymerisation technology can also be a suitable pathway to its valorization. The alkali-activation of CKS shows the potential development of non-traditional binder that can be used for the production of low-carbon and low-temperature ceramic-type material (Longhi et al., 2014), suitable for different applications, including as refractory products (Iwahiro et al., 2001), fire resistant coatings (He et al., 2013; Kamarudin et al., 2013), and as a nuclear waste immobilization/encapsulation matrix (Blackford et al., 2007; Provis et al., 2008).

Although the large-scale development of binders based on alkali activation started in the 1940's (Purdon, 1940), the use of kaolinitic clays as a raw material was reported thirty years later by Davidovits (Davidovits, 2002). Davidovits also introduced the term "geopolymers", through the commercialization of alkali-activated binders based on MK, which were used as fire-resistant products in different engineering application (Davidovits, 1991). Depending on the synthesis criteria, MK-based geopolymers can exhibit a wide range of desirable properties,

including high early strength, chemical resistance (particularly in acid environments), high temperature resistance and low thermal conductivity (Davidovits, 2011; Duxson et al., 2007b). The production of a ceramic-like material at temperatures lower than 100 °C, as well as its technical, economical and environmental advantages increased interest in these materials, and several industrial organizations are currently commercializing MK-based geopolymer products. This has increased the interest in the development of a full understanding of the structural features of the reaction products formed, as well as their performance in service.

In this sense, the use of thermally treated kaolinitic clays as a precursor for the production of geopolymers is attractive, and other kinds of clay rich industrial wastes, such as calcined paper sludge and wastewater sludge, can also potentially be useful for the production of MK-based geopolymers. Therefore, the use of a source of aluminosilicate from a metakaolin-rich material can valorize some industrial wastes, and the challenges associated with the use of MK from pure kaolinitic clays are avoided.

The aim of this paper is to assess the feasibility of producing geopolymers from thermally treated kaolin mining waste. The effect of the soluble silicate content supplied by the alkali activator was evaluated using X-ray diffraction, thermogravimetric analysis (TGA) coupled with a mass spectrometer, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The compressive strength of the geopolymer material was determined up to 90 days of curing.

2. Experimental Program

2.1. Materials and sample preparation

A waste kaolin sludge derived from the kaolin mining industry from Pará (Brazil) was used as the aluminosilicate precursor for geopolymer production. The kaolin sludge was thermally treated at 750 °C for 1 h and then milled in a ball mill for 1 h. These conditions were selected based on previous studies (Souza and Dal Molin, 2005), reporting that these are the best conditions to obtain metakaolin using this kaolin waste. The calcined kaolin sludge (CKS) produced had a mean particle size of 11.0 µm, with a d_{90} of 22.7 µm and a specific surface of 19.7 m²/g. The chemical composition of the CKS is shown in Table 3.

Table 3 Chemical composition of the calcined kaolin sludge obtained by X-ray fluorescence

| Compound | %wt |
|--------------------------------|------|
| SiO ₂ | 59.5 |
| Al ₂ O ₃ | 32.9 |

| | |
|--------------------------------|-----|
| Fe ₂ O ₃ | 2.7 |
| K ₂ O | 0.1 |
| MgO | - |
| MnO | - |
| TiO ₂ | 2.0 |
| P ₂ O ₅ | 0.4 |
| SO ₃ | 0.1 |
| CaO | 0.2 |
| ZrO ₂ | 0.1 |
| L.O.I. | 2.0 |
| (Loss on ignition at 950 °C) | |

As alkali activators, pellets of analytical grade NaOH (~99%) and a sodium silicate solution with 26.5 wt% SiO₂, 10.6 wt% Na₂O, and 62.9 wt% H₂O, supplied by Sigma-Aldrich, were used. The composition of the alkali activators was adjusted by blending the NaOH and sodium silicate solution in proportions to reach the desired molar ratios.

The geopolymers were formulated with an overall Na₂O/Al₂O₃ molar ratio of 1.0, which is the optimum condition to achieve charge balance of the aluminosilicate gel framework, in order to obtain the highest mechanical performance and resistance to efflorescence (Provis et al., 2005; Rowles and O'Connor, 2003). The effect of the inclusion of soluble silicates was assessed by adjusting the overall SiO₂/Al₂O₃ molar ratio between 3.1 and 4.0. All samples were produced with a water/binder (w/b) ratio of 0.40, where binder corresponds to the CKS and the anhydrous fraction from the alkali activator.

The pastes were produced by mechanical mixing for 6 min and then poured into 20 mm cubic molds, vibrated for 1 min and cured at 50 °C for 24 h. After thermal curing, the samples were stored in a plastic sealed container at room temperature (~25 °C) and high humidity atmosphere (RH ≥90%). The formulations of the geopolymers produced are shown in Table 4.

Table 4 Mix designs of geopolymer samples

| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | CKS (g) | NaOH (g) | Sodium silicate solution(g) | H ₂ O (g) |
|--|---------|----------|-----------------------------|----------------------|
| 3.1 | 100 | 25.84 | 0.00 | 50.33 |
| 3.5 | 100 | 21.56 | 31.29 | 33.59 |
| 4.0 | 100 | 16.56 | 67.85 | 14.01 |

2.2. Tests Conducted

The geopolymerization reaction in fresh pastes was monitored by isothermal calorimetry using a TAM Air microcalorimeter (TA Instruments) with a sensitivity

of $\pm 20 \mu\text{W}$. The temperature of the calorimeter was set at $50 \text{ }^\circ\text{C}$, in order to match the temperature used for the initial curing of the pastes. The precursor and the alkali activator solution were pre-heated within the equipment for a period of 45 min prior to mixing to ensure thermal equilibration. Internal mixing was applied for 2 min to avoid the loss of heat generated during the geopolymerization reactions. In order to achieve a complete and homogeneous mixture the water to binder (w/b) ratio of fresh pastes was adjusted to 0.50 for calorimetry tests.

The compressive strength was evaluated for hardened pastes with up to 90 days of curing, using a Universal testing machine EMIC with a displacement speed of 0.5 mm/min .

After 3, 28 and 90 days of curing, the samples were milled, washed with isopropanol, filtered, dried at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ for 20 min, and stored in a sealed container until characterization. The reaction products and structures of the geopolymers produced were determined through:

- X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D5000 diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$), with a step size of 0.02° , and a scanning speed of $0.5 \text{ }^\circ/\text{min}$ for a 2θ range of $7-70^\circ$.
- Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out with a Perkin Elmer TGA 4000 coupled with a Hiden Analytical mass spectrometer. The mass spectrometer signals for H_2O and CO_2 were continuously recorded. The samples were assessed at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ up to $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, using alumina crucibles and nitrogen as a purge gas (100 mL/min).
- Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was conducted on a Perkin Elmer FTIR spectrometer in absorbance mode from 2500 to 400 cm^{-1} , reporting the average of 16 scans at a 4 cm^{-1} resolution. Samples were analyzed via the KBr pellet technique.

3. Results and discussion.

3.1. Isothermal calorimetry.

The adjustment of the overall $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio, through the use of the soluble silicates supplied by the alkali activator, plays an important role in determining the kinetics of geopolymerization (Figure 4). The system with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 3.1 (NaOH-based geopolymer) showed two exothermic peaks located at ~ 3 min and ~ 30 min with a maximum value at 131.5 mW/g (Figure 4A). The first peak can be attributed mainly to the dissolution process of CKS, and the subsequent release of silicate and aluminate monomers. The second peak exhibits a lower intensity (91.8 mW/g) and corresponds to the polymerization of these monomers to form aluminosilicate oligomers, which later condense into a geopolymer type gel product (Provis and van Deventer, 2007).

Other exothermic peaks, that could potentially be attributed to crystallization processes, were not identified before 24 h. Higher contents of soluble silicates ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios of 3.5 and 4.0) increased the amount of heat released during reaction, so that a single peak with higher intensity (up to 278.6 mW/g) is identified (Figure 4A). This result suggests that the dissolution and polycondensation processes in silicate-based geopolymers are occurring almost simultaneously.

Silicate-based systems exhibit more extensive dissolution of the metakaolin in the precursor than NaOH-based geopolymers due to the presence of monomeric silica units ($\text{Si}(\text{OH})_4$) supplied by the alkali activator, which moderate the alkalinity of the system (Provis and van Deventer, 2007). Therefore, the CKS dissolution under the alkaline conditions adopted in this study starts with the breakage of bonds within the residual Al layer of the clay structure, which increases the content of monomeric aluminate species. As the monomeric silicate content rises (high $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio), the formation of Si-O-Al linkages through the polycondensation of Al and Si species is also higher (White et al., 2013).

Although the NaOH-based geopolymers exhibited the lowest heat release, the cumulative heat of reaction after 24 h was 345.4 J/g, which is higher than that of the geopolymers with higher $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios (Figure 4B). In NaOH-based geopolymers the precursor dissolves more slowly during the first minutes when compared to silicate-based systems, as there is no silicate present in the activating solution to complex with the aluminate monomers; this complexation process which takes place in the silicate-activated systems provides an enhanced driving force for the dissolution reaction process. At later ages, the aluminosilicate gel formed in silicate-based systems covers partially dissolved particles of the precursor, and further dissolution of the precursor can be retarded. This reduces the amount of heat released and lowers the total heat of reaction of the system. The increased concentration of soluble silicate in the system with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 4.0 reduces the total heat released by ~10% compared to the system with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.5$.

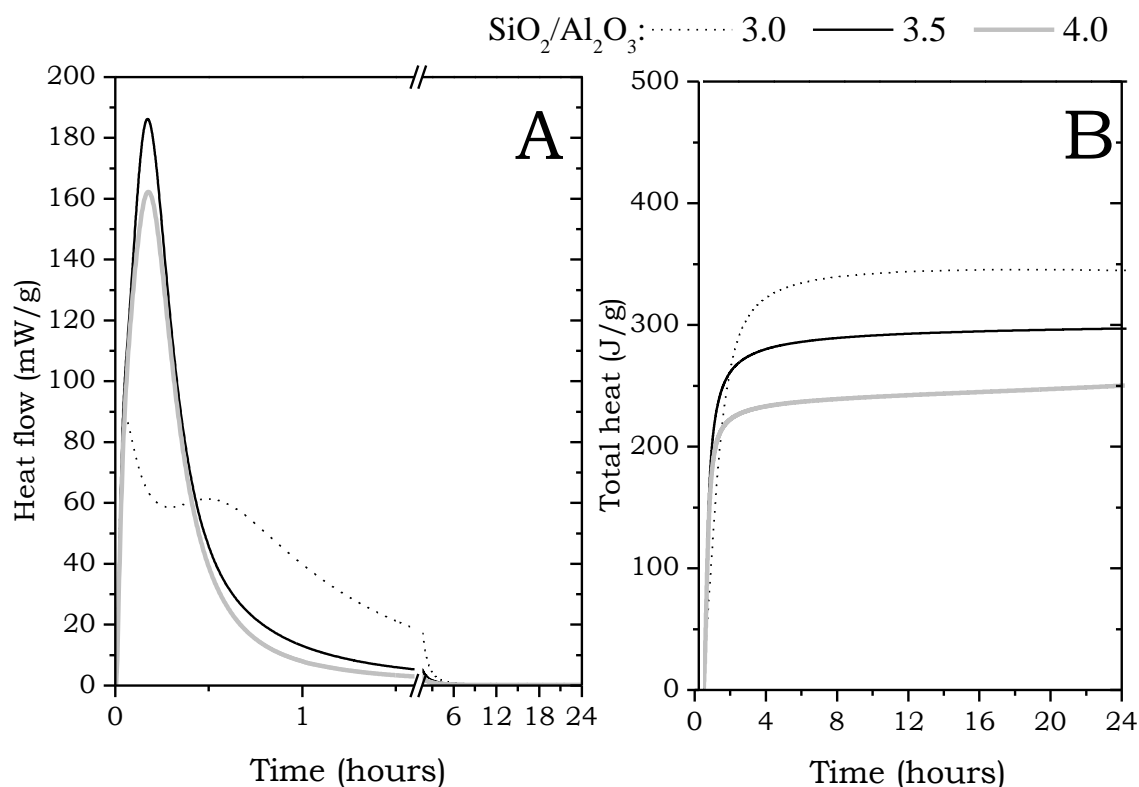


Figure 4 Isothermal calorimetry of CKS-based geopolymers, as a function of the SiO₂/Al₂O₃ ratio

The heats of reaction identified in the CKS-based geopolymers are lower than those identified by Zhang *et al.* [33], using a high purity MK as raw material, whose cumulative heat released at 40 °C after 24 h was 656 J/g, and also lower than the reported by Muñiz-Villarreal *et al.* [34], who identified a cumulative heat release of 1415 J/g from MK-based geopolymers cured at 50 °C for 24 h. These differences are attributed to the differences in the overall extent of geopolymerisation that can be achieved when using pure metakaolin as precursor, whose content of Al₂O₃ is higher and particle size smaller than the CKS used in this study.

3.2. X-ray diffraction

Figure 5 shows the X-ray diffractograms of unreacted CKS and geopolymer systems after 3, 28 and 90 days of curing. The geopolymers show a characteristic amorphous hump between 25 and 35 °2θ, regardless of the activation conditions used, which is attributed to the formation of a poorly crystalline pseudo-zeolitic aluminosilicate gel (Provis, 2014). The crystalline phases anatase (TiO₂; Pattern diffraction file code, PDF # 00-021-1272) and quartz (SiO₂; PDF#01-088-2302), were identified, which are present as impurities in the unreacted CKS, and are unreactive [35]. Traces of kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄; PDF # 01-078-2109) from the CKS remaining after the thermal treatment were also identified, mainly for the

systems with high $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio. In NaOH-based geopolymer, the kaolinite was fully dissolved after 90 days of curing, which is consistent with the low reactivity of non-dehydroxylated clays, where higher temperatures, alkalinity and hydrothermal process are required for a complete dissolution [36].

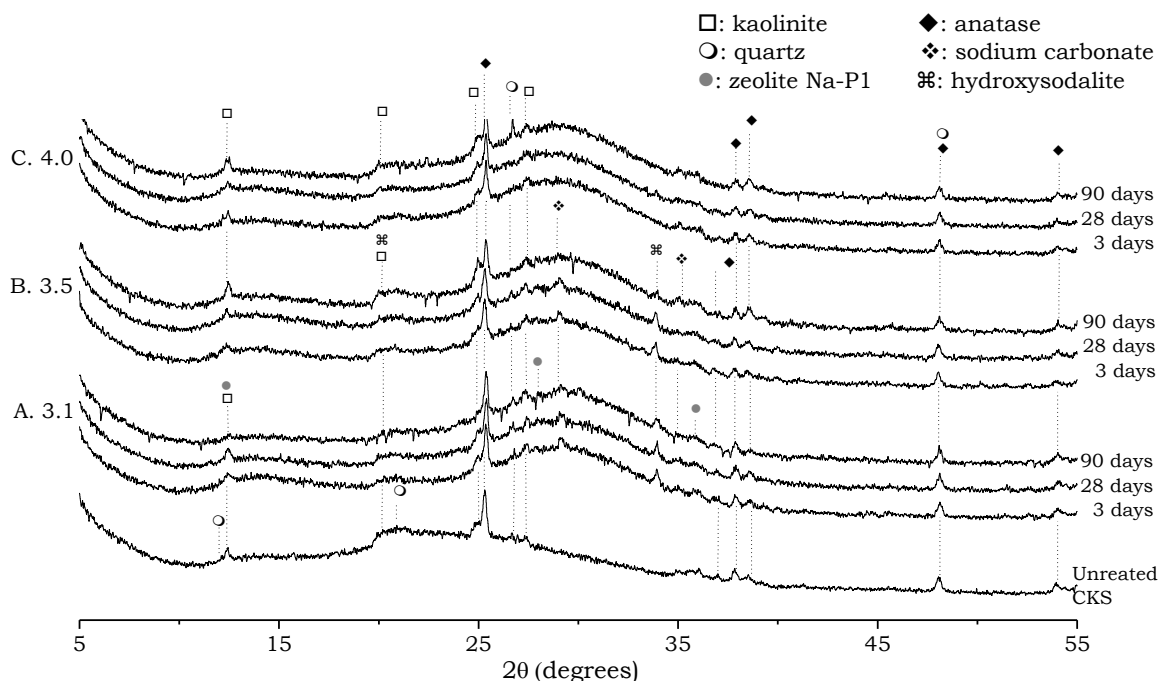


Figure 5 X-ray diffractograms of (A) un-reacted calcined kaolin sludge, and the CKS-based geopolymers with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios of: (B) 3.0; (C) 3.5; and (D) 4.0.

The main crystalline reaction products identified after geopolymerization of CKS are hydroxysodalite ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$; PDF # 00-011-0401) and zeolite Na-P1 ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$; PDF # 00-039-0219). These zeolite-type crystalline reaction products have been widely identified in MK-based geopolymers (Lloyd, 2009; Provis and van Deventer, 2007). The availability of silicon during the geopolymerization determines the pathway of zeolite formation and conversion. The presence of dissolved silicate species supplied by the alkali activator (e.g. in geopolymers with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 4.0) reduces the crystallization of zeolite structures with large-range order. The dissolved silica species from the alkali activator speed up the nucleation of reaction products over the aluminosilicate source particles. Sodium carbonate (Na_2CO_3 ; PDF# 01-086-0312) was identified in some geopolymer samples due to reaction of the sodium-rich pore solution with atmospheric CO_2 during either curing, handling and/or analysis.

3.3. Thermogravimetric analysis

Figure 6 and Figure 7 show the TGA curves and MS spectra for masses of H_2O (18 g/mol) and CO_2 (44 g/mol), respectively, for the geopolymers at up to 90 days

of curing. From TGA (Figure 6) it is observed that there are slight differences in total mass loss between the geopolymers with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios after 90 days of curing. Differential thermogravimetric curves (DTG) show a strong peak at $\sim 120^\circ\text{C}$ due to the release of free water present in the largest pores and physically bound water in the reaction products. NaOH-activated geopolymers ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.1$) exhibited the lowest intensity in this peak, and no significant differences from 3 to 90 days of curing.

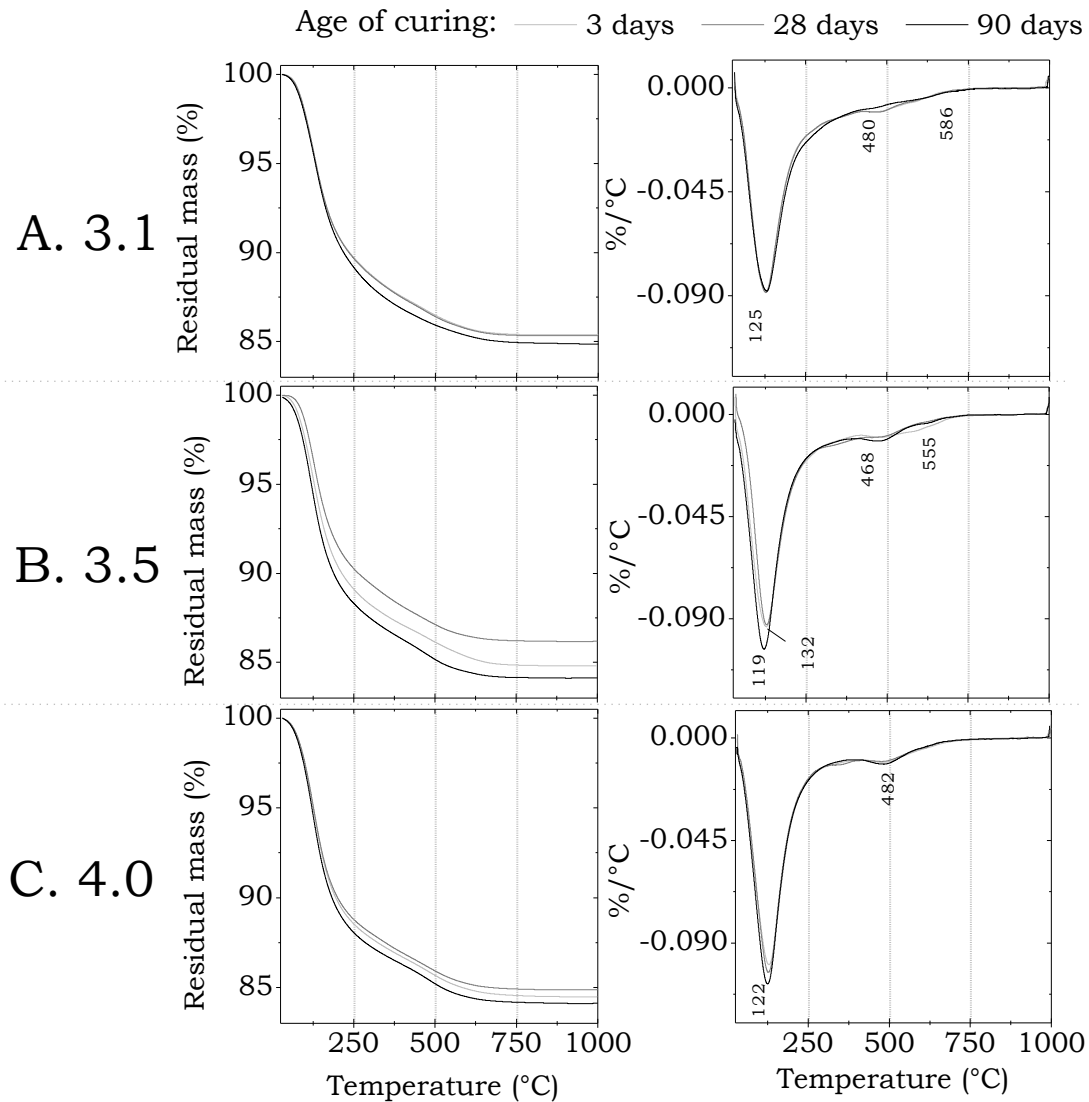


Figure 6 Thermogravimetric analysis of CKS-based geopolymers at different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios. A. 3.1; B. 3.5; and C. 4.0.

On the other hand, the addition of soluble silicates to the alkali activator promoted an increase of the water content in the reaction products at more advanced age of curing (90 days). The geopolymers with the highest content of soluble silicates ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 4.0) exhibit a higher content of adsorbed water inside the pores, corresponding to a higher quantity of

aluminosilicate gel formed. The bound water exhibits similar chemical environments in all samples, as the position of this main peak does not show significant differences regardless of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio.

This is consistent with the signal of water released upon heating, detected by mass spectrometry (Figure 7), whose major signal is identified around $\sim 120^\circ\text{C}$. Although the majority of the water is present in the large pores, a small quantity of water can exist as hydroxyl groups in the aluminosilicate framework (Duxson et al., 2007a), which can be released at higher temperatures. The differential thermograms show a secondary peak between 450 and 500°C , which can be attributed to some structural water in the gel and the thermal decomposition of hydroxysodalite (Granizo and Palomo, 2014; Provis et al., 2009) as previously identified by XRD (Figure 2). These results are confirmed by mass spectrometry where a signal corresponding to water release was identified between 465 and 485°C (Figure 7), for all the samples prepared.

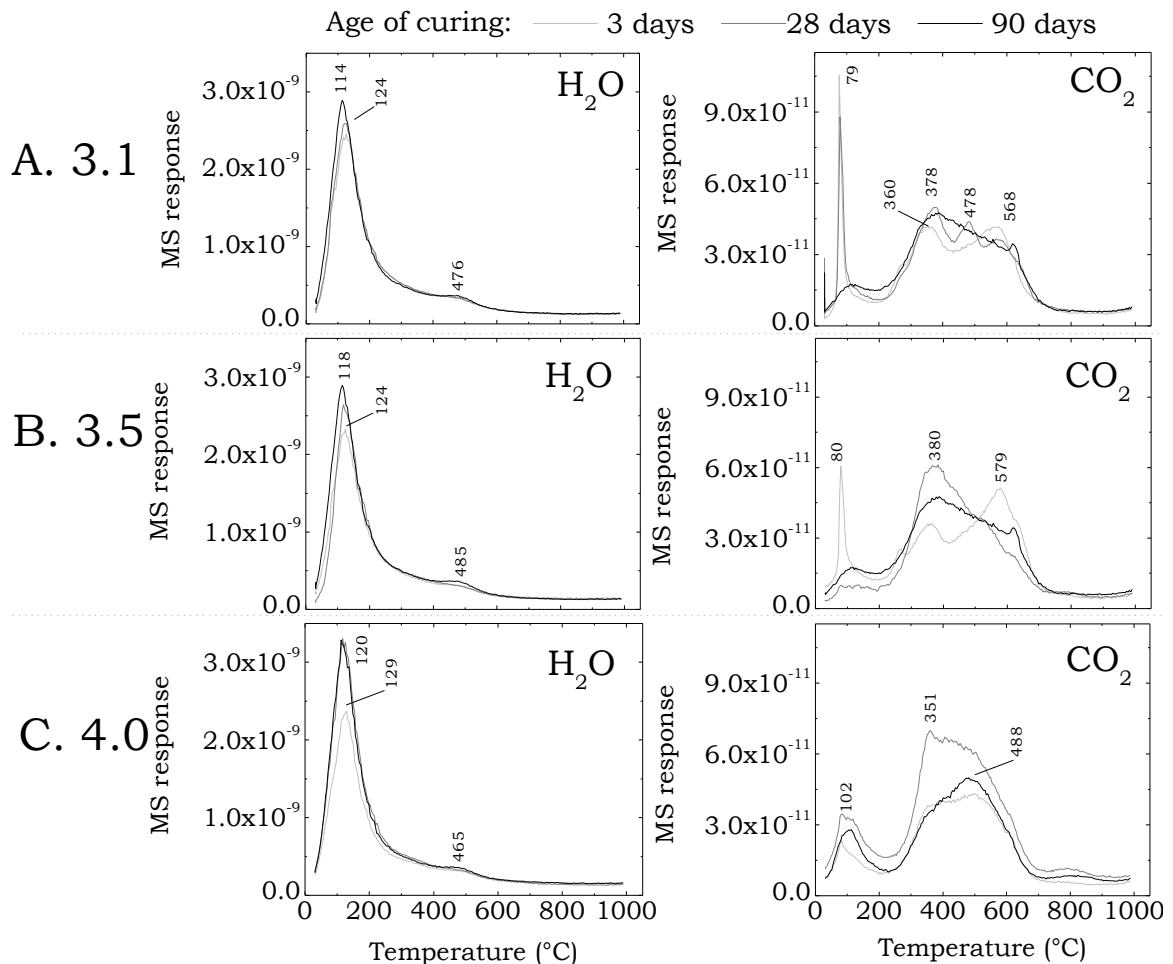


Figure 7 Water and carbon dioxide mass spectrometry results (MS) obtained simultaneously with the TG data in Figure 3.

The mass spectrometry results also shows that CO₂ is released from the samples in two main stages around ~100 °C and 360-580 °C. The CO₂ released at lower temperatures can be attributed to the thermal conversion of trona (previously identified by XRD, Figure 5), which is stable until ~57 °C. At temperatures between 57 and 160 °C, wegschiderite (Na₂CO₃·3NaHCO₃) and sodium carbonate monohydrate (Na₂CO₃·H₂O) are decomposed (Gärtner and Witkamp, 2002). The second stage corresponds to the thermal decomposition of different types of sodium aluminium carbon hydroxide products with low crystallinity, which might be forming in these systems. This is consistent with the loss of hydroxyl groups in the form of H₂O, as well as carbonates as CO₂ (Hernández et al., 1985). The mechanism and the products formed due to the carbonation process in low-Ca geopolymers is strongly dependent on the nature and concentration of the alkali-activator used (Bernal and Provis, 2014).

3.4. Fourier transform infrared spectroscopy

The infrared spectra of the unreacted CKS and the geopolymer pastes at different times of curing, and with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios, are shown in Figure 8. The FTIR spectra for the unreacted CKS and the geopolymers each show a band at ~470 cm⁻¹ corresponding to the deformation vibration mode of SiO₄ tetrahedra, along with a signal at ~690 cm⁻¹, which is attributed to the bending vibration modes of Si–O–Si bonds (Farmer, 1974). The signal at ~815 cm⁻¹ is associated with the asymmetric stretching vibration of Al–O bond of the AlO₄ groups. The main band located at 990-1083 cm⁻¹ is assigned to the asymmetric stretching vibration of Si–O–T (T: tetrahedral Si or Al) bonds (Figure 8) (Lee and van Deventer, 2003; Rees et al., 2007b). Geopolymer pastes showed a band at ~1650 cm⁻¹ corresponding to the bending vibration of H–OH bonds. The carbonate containing phases observed by XRD and TGA are identified by the band at ~1400 cm⁻¹ and the weak signal at 850 cm⁻¹, which are assigned to the asymmetric stretching mode of O–C–O bonds of CO₃²⁻ groups and the out-of-plane bending vibration of C=O bonds, respectively (Reig, 2002).

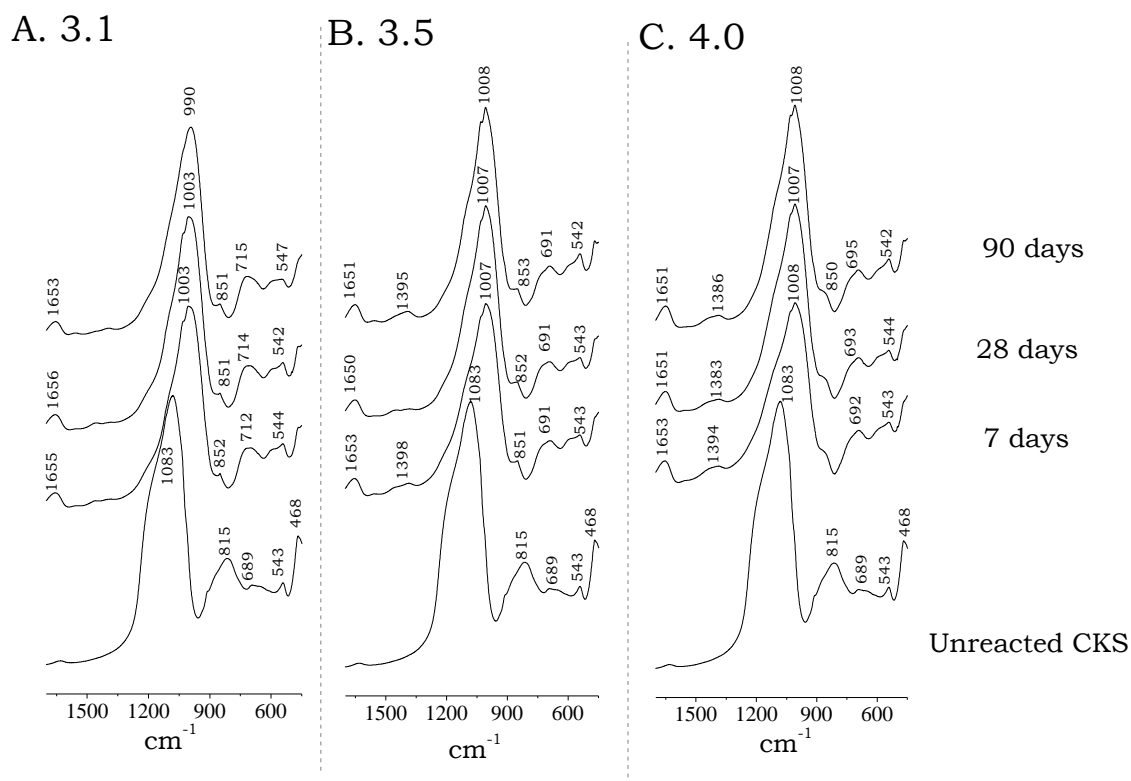


Figure 8 Fourier transform infrared spectra for unreacted CKS and geopolymers synthesized with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios of (A) 3.1; (B) 3.5; and (C) 4.0.

After geopolymerization, the main T–O–T band of the unreacted CKS shifted towards lower wavenumbers due to its dissolution and the subsequent formation of a new poorly crystalline aluminosilicate type phase, referred to as geopolymer gel. The intensity of the T–O–T band increases slightly from 7 to 28 days of curing, which is associated with a higher crosslinking and more extended ordering of the geopolymer gel as it matures.

The extent of the shift to lower wavenumbers of the main band is affected by the degree of crosslinking and the chemical features of the gel framework formed during the alkali activation (Rees et al., 2007a, 2007b). The large width of this band is consistent with its low degree of ordering. In the NaOH-based geopolymers, the T–O–T band shows a larger shift from 1083 to 990 cm^{-1} , at advanced times of curing. This could be associated with a reduced degree of crosslinking of the geopolymer gel, or the incorporation of a larger content of Al in the gel as consequence of the lower content of Si in the system, when compared to geopolymers with higher $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio, whose main band was located at 1008 cm^{-1} .

Upon activation of the CKS, new bands between 550 and 750 cm^{-1} are identified, and assigned to vibration modes of silicate structures, where the signal at ~ 715 cm^{-1} in the geopolymers with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 3.1 can be attributed to the stretching vibration of Si–O–Si(Al) bridges (Lecomte et al., 2006). At higher

SiO₂/Al₂O₃ molar ratio this band shifts to lower wave numbers (~690 cm⁻¹) as consequence of a reduced number of bridging oxygen in the corresponding ring structure (Markovic et al., 2003). The characteristic bands for hydroxysodalite at 729, 701 and 660 cm⁻¹ (Novembre et al., 2004) were not identified in the FTIR spectra of the geopolymers produced, due to its very low content, and the overlap with the band assigned to the Si–O–Si(Al) bridges (690-715 cm⁻¹) present in the geopolymer gel. The band attributed to CO₃²⁻ groups shows a higher intensity in the geopolymers based on soluble silicates, suggesting that these systems are more susceptible to carbonation. The FTIR results are also consistent with the higher CO₂ signal detected by mass spectrometry in these systems. The band assigned to the H-OH bonds in the hydrated reaction products forming in these binders does not change significantly with the content of soluble silicates or the time of curing, indicating that the water environments in the reaction products are similar across the sample set assessed.

3.5. Compressive strength

The compressive strength results (Figure 9) show that although the geopolymers produced present a comparable chemical structure, the difference in the content of soluble silicates induces significant changes in the mechanical performance of these materials. The NaOH-based geopolymers show the lowest mechanical strength of the set of geopolymers assessed, without significant changes at different times of curing.

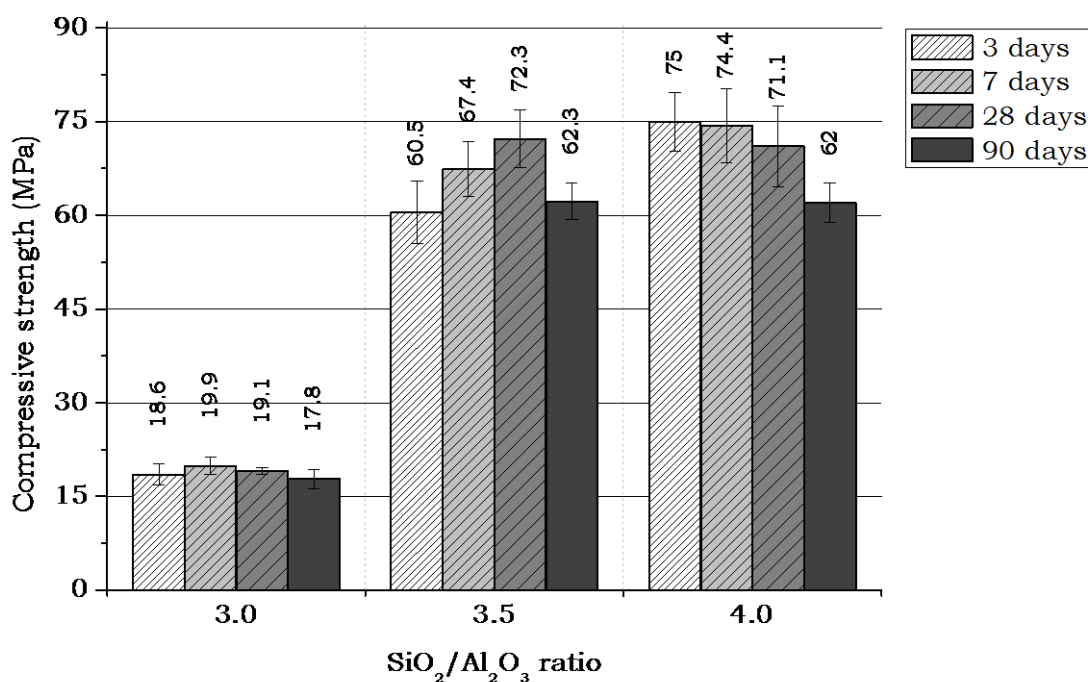


Figure 9 Evolution of compressive strength of CKS-based geopolymers up to 90 days of curing

Geopolymers with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 4.0 exhibited a compressive strength up to 4.3 times higher when compared to NaOH-based geopolymers. This high mechanical performance can be attributed to the more extended formation of geopolymer gel. The presence of a high content of soluble silicates typically leads to the formation of a denser geopolymer structure with high mechanical performance (Fernández Jiménez and Palomo, 2005; Yang et al., 2008). The geopolymers with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 3.5 show an increased compressive strength, ~49% from 1 to 60 days of curing. The presence of soluble silicates increases the kinetics of formation of three-dimensional aluminosilicate framework structures, which also contributes to mechanical performance at early age, consistent with the calorimetry results identified for these samples (Figure 1). However, at later ages, a reduction in strength of up to 14% was identified. This reduction in mechanical performance is more marked in geopolymers with higher content of soluble silicates, even at early ages of curing.

The gel formed during geopolymerization is poorly crystalline, and some authors have attributed an observed loss of strength to the start of zeolite crystallization, as a consequence of a certain thermodynamic instability from the amorphous reaction products (De Silva and Sagoe-Crenstil, 2008; Lloyd, 2009; Takeda et al., 2013). However, as no clear correlation between strength loss and zeolite crystallization was identified here when comparing the XRD data in Figure 5 with the strength data in Figure 6, the reduction of the mechanical performance can be attributed to the fact the gel formed during geopolymerisation undergoes microstructural changes at extended times of curing, without forming discrete crystal units. The low tendency toward zeolite crystallization in the systems with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 4.0 is in line with the results reported by Silva and Sagoe-Crenstil (De Silva and Sagoe-Crenstil, 2008), where a higher degree of gel structural modification was identified in systems with lower $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio than 3.8 and $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio higher than 1.0. This suggests that a continuous organization and polymerization of the aluminosilicate gel might be causing autogenous shrinkage, and the subsequent reduction of mechanical strength.

As a second factor influencing the compressive strength reduction is the water present in MK-based and CKS-based geopolymers, which is mainly present as unbound water or adsorbed within the pore structure rather than in hydrate phases, and so can play an important role in drying shrinkage. This unbound or free water can evaporate from the aluminosilicate gel at low relative humidity and ambient temperature, which can result in micro-cracking with subsequent loss of strength (Kuenzel et al., 2012). The compressive strength reduction in metakaolin geopolymers can be associated with the combined effect of structural changes of the geopolymer gel, along with drying and autogenous shrinkage. Further studies are required to develop a better understanding of each of these phenomena in the materials assessed here.

4. Conclusions

This study demonstrates that calcined kaolin sludge, an important high-volume waste material with little existing technological value, can be used as a precursor for producing geopolymers with structure and performance comparable to those identified when using commercial metakaolin. There is a higher tendency toward zeolite crystallization in the NaOH-based CKS geopolymers (lowest content of SiO₂ in the alkali activator) compared with sodium silicate based CKS geopolymers. The presence of soluble silicates in the alkali activator accelerates the nucleation, growth and polycondensation of the geopolymer gel, as a consequence of increased dissolution of the CKS particles, and the availability of hydrolyzed silicate and aluminate species for geopolymerization.

The structure and composition of the aluminosilicate gels formed in silicate based geopolymers change with the time of curing, and different mechanical performance is also identified. The addition of soluble silicates to the activating solution is crucial for the production of geopolymers with a high compressive strength, mainly at early ages of curing. However, the useful engineering strength of silicate based geopolymers is limited by a reduction at later ages as a consequence of the combined effect of structural modification and potentially drying-related microcracking of the samples.

5. Acknowledgments

This study was sponsored by the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), Foundation for the Research Development in Rio Grande do Sul (FAPERGS), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), the research scheme Young Talents for the Science 2013, the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), and NORIE (Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação). The participation of S.A. Bernal and J.L. Provis was sponsored by the CNPq PVE program.

6. References

- Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004. ABNT NBR10004/2004: Classificação de Resíduos Sólidos (Solid waste - Classification).
- Barata, M.S., Angélica, R.S., 2012. Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. *Cerâmica* 58, 36–42.
- Barata, M.S., Angélica, R.S., 2011. Pozzolanic activity of kaolin wastes from kaolin mining industry from the amazon region. *Matéria* 16, pp. 795 – 810.

- Bernal, S.A., Provis, J.L., 2014. Durability of alkali-activated materials: Progress and perspectives. *J. Am. Ceram. Soc.* 97, 997–1008. doi:10.1111/jace.12831
- Blackford, M.G., Hanna, J. V., Pike, K.J., Vance, E.R., Perera, D.S., 2007. Transmission electron microscopy and nuclear magnetic resonance studies of geopolymers for radioactive waste immobilization. *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 1193–1199. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01532.x
- Davidovits, J., 2011. *Geopolymer Chemistry and Applications*, 3rd editio. ed. Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France.
- Davidovits, J., 2002. 30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs. 1–16.
- Davidovits, J., 1991. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* 37, 1633–1656. doi:10.1007/BF01912193
- De Azeredo, A.F.N., Struble, L.J., Carneiro, A.M.P., 2014. Microstructural characteristics of lime-pozzolan pastes made from kaolin production wastes. *Mater. Struct.* doi:10.1617/s11527-014-0297-4
- De Silva, P., Sagoe-Crenstil, K., 2008. Medium-term phase stability of Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂O geopolymer systems. *Cem. Concr. Res.* 38, 870–876.
- Dias, S.L., Guimarães, I.O., Figueiredo, S.S., Bezerra, I.M.T., Ferreira, H.C., Neves, G.A., 2012. Influence of firing temperature on the pozzolanic activity of kaolin wastes. *Mater. Sci. Forum* 727-728, 675–680.
- Duxson, P., Lukey, G.C., Deventer, J.S.J., 2007a. Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C. *J. Mater. Sci.* 42, 3044–3054. doi:10.1007/s10853-006-0535-4
- Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J., 2007b. The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete.” *Cem. Concr. Res.* 37, 1590–1597.
- Farmer, V.C., 1974. *The Infrared Spectra of Minerals*. Royal Society, London.
- Fernández Jiménez, A., Palomo, A., 2005. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cem. Concr. Res.* 35, 1984–1992. doi:10.1016/j.cemconres.2005.03.003
- Frias, M., la Villa, R.V., Rojas, M.S., Medina, C., Juan Valdés, A., 2012. Scientific aspects of kaolinite based coal mining wastes in pozzolan/Ca(OH)₂ system. *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 386–391. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04985.x
- Gärtner, R.S., Witkamp, G.J., 2002. Wet calcining of trona (sodium sesquicarbonate) and bicarbonate in a mixed solvent. *J. Cryst. Growth* 237-239, 2199–2204. doi:10.1016/S0022-0248(01)02275-8
- Granizo, N., Palomo, A., 2014. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics. *Ceram. Int.* 40, 8975–8985. doi:10.1016/j.ceramint.2014.02.071
- Hajjaji, W., Andrejkovičová, S., Zanelli, C., Alshaaer, M., Dondi, M., Labrincha, J.A., Rocha, F., 2013. Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud. *Mater. Des.* 52, 648–654. doi:10.1016/j.matdes.2013.05.058
- He, P., Jia, D., Wang, S., 2013. Microstructure and integrity of leucite ceramic derived from potassium-based geopolymer precursor. *J. Eur. Ceram. Soc.* 33, 689–698. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.019

- Hernández, M.J., Ulibarri, M.A., Cornejo, J., Peña, M.J., Serna, C.J., 1985. Thermal stability of aluminium hydroxycarbonates with monovalent cations. *Thermochim. Acta* 94, 257–266. doi:10.1016/0040-6031(85)85269-2
- Hildebrando, E.A., Andrade, C.G.B., Rocha Junior, C.A.F. da, Angélica, R.S., Valenzuela-Díaz, F.R., Neves, R. de F., 2014. Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum. *Mater. Res.* 17, 174–179. doi:10.1590/S1516-14392014005000035
- Hildebrando, E.A., Angélica, R.S., de Freitas Neves, R., Valenzuela-Díaz, F.R., 2012. Synthesis of zeolitic materials using as a source of SiO₂ and Al₂O₃ calcined kaolin waste. *Mater. Sci. Forum* 727-728, 1349–1354. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1349
- Hildebrando, E.A., Angélica, R.S., Neves, R.F., Valenzuela-Díaz, F.R., 2012. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. *Cerâmica* 58, 453–458. doi:10.1590/S0366-69132012000400006
- Ingunza, M. del P.D., Júnior, O.F. dos S., Costa, C.G., 2013. Recycling of kaolin processing waste as aggregate in asphalt concrete. *Adv. Mater. Res.* 717, 21–26.
- Iwahiro, T., Nakamura, Y., Komatsu, R., Ikeda, K., 2001. Crystallization behavior and characteristics of mullites formed from alumina–silica gels prepared by the geopolymer technique in acidic conditions. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 2515–2519. doi:10.1016/S0955-2219(01)00273-4
- Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A.M., Rafiza, A.R., Zarina, Y., Khairul Nizar, I., 2013. Reviews on the geopolymer materials for coating application. *Adv. Mater. Res.* 626, 958–962.
- Komnitsas, K., Zaharaki, D., 2007. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Miner. Eng.* 20, 1261–1277. doi:10.1016/j.mineng.2007.07.011
- Kuenzel, C., Vandeperre, L.J., Donatello, S., Boccaccini, A.R., Cheeseman, C., 2012. Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-Based geopolymers. *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 3270–3277. doi:10.1111/j.1551-2916.2012.05380.x
- Lecomte, I., Henrist, C., Liégeois, M., Maseri, F., Rulmont, A., Cloots, R., 2006. (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 3789–3797.
- Lee, W.K.W., van Deventer, J.S.J., 2003. Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates. *Langmuir* 19, 8726–8734. doi:10.1021/la026127e
- Lloyd, R.R., 2009. Accelerated ageing of geopolymers, in: Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. (Eds.), *Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*. Woodhead Publishing Limi, Oxford - Cambridge - New Delhi:, pp. 139–166.
- Longhi, M., Gaedke, F., Rodríguez, E., Passuello, A., Kirchheim, A.P., Bernal, S., Provis, J., 2014. Geopolymers based on calcined kaolin sludge/ bottom ash blends and an alternative sodium silicate activator, in: 34th Cement and Concrete Science Conference. Sheffield. United Kingdom, p. 182.

- Mackenzie, K.J.D., 2009. Utilisation of non-thermally activated clays in the production of geopolymers, in: Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. (Eds.), *Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*. Woodhead Publishing Limited, Oxford - Cambridge - New Delhi, pp. 294–314.
- Maia, A.A.B., Angelica, R.S., Neves, R.F., 2011. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. *Clay Miner.* 46, 127–136. doi:10.1180/claymin.2011.046.1.127
- Markovic, S., Dondur, V., Dimitrijevic, R., 2003. FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline. *J. Mol. Struct.* 654, 223–234. doi:10.1016/S0022-2860(03)00249-7
- Moraes, C.G., Rodrigues, E.C., Angélica, R.S., Macêdo, E.N., Neves, R.F., 2013. Produção de zeólita analcima a partir de aculim amazônico. *Ceramica* 59, 563–569.
- Muñiz-Villarreal, M.S., Manzano-Ramírez, A., Sampieri-Bulbarela, S., Gasca-Tirado, J.R., Reyes-Araiza, J.L., Rubio-Ávalos, J.C., Pérez-Bueno, J.J., Apatiga, L.M., Zaldivar-Cadena, A., Amigó-Borrás, V., 2011. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. *Mater. Lett.* 65, 995–998. doi:10.1016/j.matlet.2010.12.049
- Murray, H.H., Alves, C.A., Bastos, C.H., 2007. Mining, processing and applications of the Capim Basin kaolin, Brazil. *Clay Miner.* 42, 145–151. doi:10.1180/claymin.2007.042.2.01
- Novembre, D., Di Sabatino, B., Gimeno, D., Garcia-Vallès, M., Martínez-Manent, S., 2004. Synthesis of Na-X zeolites from tripolaceous deposits (Crotona, Italy) and volcanic zeolitised rocks (Vico volcano, Italy). *Microporous Mesoporous Mater.* 75, 1–11. doi:10.1016/j.micromeso.2004.06.022
- Prasad, M.S., Reid, K.J., Murray, H.H., 1991. Kaolin: processing, properties and applications. *Appl. Clay Sci.* 6, 87–119.
- Provis, J.L., 2014. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? *Mater. Struct.* 47, 11–25. doi:10.1617/s11527-013-0211-5
- Provis, J.L., Bernal, S.A., 2014. Geopolymers and related alkali-activated materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* 44, 299–327. doi:10.1146/annurev-matsci-070813-113515
- Provis, J.L., Duxson, P., van Deventer, J.S.J., 2010. The role of particle technology in developing sustainable construction materials. *Adv. Powder Technol.* 21, 2–7. doi:10.1016/j.apt.2009.10.006
- Provis, J.L., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J., 2005. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chem. Mater.* 17, 3075–3085. doi:10.1021/cm050230i
- Provis, J.L., van Deventer, J.S.J., 2007. Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling. *Chem. Eng. Sci.* 62, 2318–2329. doi:10.1016/j.ces.2007.01.028
- Provis, J.L., Walls, P.A., van Deventer, J.S.J., 2008. Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts. *Chem. Eng. Sci.* 63, 4480–4489. doi:10.1016/j.ces.2008.06.008
- Provis, J.L., Yong, S., Duxson, P., 2009. Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers, in: Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. (Eds.),

- Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications. Woodhead Publishing Limited, Oxford - Cambridge - New Delhi, pp. 72–88.
- Purdon, A., 1940. The action of alkalis on blast-furnace slag. *J. Soc. Chem. Ind.* 59, 191–202.
- Rees, C.A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Deventer, J.S.J. Van, 2007a. Attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging. *Langmuir* 8170–8179.
- Rees, C.A., Provis, J.L., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J., 2007b. In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation. *Langmuir* 23, 9076–9082. doi:10.1021/la701185g
- Reig, F., 2002. FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. *Talanta* 58, 811–821. doi:10.1016/S0039-9140(02)00372-7
- Renoult Soreiro, E., 2013. Caolim [WWW Document]. Departamento Nacional de Produção Mineral (National Department of Mineral Production). URL https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8973
- Rowles, M., O'Connor, B., 2003. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. *J. Mater. Chem.* 13, 1161–1165. doi:10.1039/b212629j
- Souza, P.S.L., Dal Molin, D.C.C., 2005. Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. *Cem. Concr. Res.* 35, 1993–1998. doi:10.1016/j.cemconres.2005.04.012
- Takeda, H., Hashimoto, S., Yokoyama, H., Honda, S., Iwamoto, Y., 2013. Characterization of zeolite in zeolite-geopolymer hybrid bulk materials derived from kaolinitic clays. *Materials (Basel)*. 6, 1767–1778. doi:10.3390/ma6051767
- White, C.E., Page, K., Henson, N.J., Provis, J.L., 2013. In situ synchrotron X-ray pair distribution function analysis of the early stages of gel formation in metakaolin-based geopolymers. *Appl. Clay Sci.* 73, 17–25. doi:10.1016/j.clay.2012.09.009
- Yang, K., Song, J., Ashour, a, Lee, E., 2008. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Constr. Build. Mater.* 22, 1981–1989. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.07.003
- Zhang, Z., Provis, J.L., Wang, H., Bullen, F., Reid, A., 2013. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. *Thermochim. Acta* 565, 163–171. doi:10.1016/j.tca.2013.01.040
- Zuhua, Z., Xiao, Y., Huajun, Z., Yue, C., 2009. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Appl. Clay Sci.* 43, 218–223. doi:10.1016/j.clay.2008.09.003