

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

**Valorização de Cinza de Fundo por meio da Síntese de
Ligantes Geopoliméricos: Otimização de Traços em Pasta e
Avaliação dos Sistemas em Argamassas**

Muriel Scopel Froener

Porto Alegre
2016

MURIEL SCOPEL FROENER

**VALORIZAÇÃO DE CINZA DE FUNDO POR MEIO DA
SÍNTESE DE LIGANTES GEOPOLIMÉRICOS:
OTIMIZAÇÃO DE TRAÇOS EM PASTA E AVALIAÇÃO
DOS SISTEMAS EM ARGAMASSAS**

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

Porto Alegre

2016

Ficha Catalográfica

- F926v Froener, Muriel Scopel
Valorização de cinza de fundo por meio da síntese de ligantes geopoliméricos : otimização de traços em pastas e avaliação dos sistemas em argamassas / Muriel Scopel Froener. – 2016.
134 f. : il. color.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, BR-RS, 2016.
Orientadora: Ana Paula Kirchheim.
Co-orientador: Erich David Rodriguez Martinez.
1. Argamassa. 2. Cinza de fundo. 3. Geopolímeros. I. Kirchheim, Ana Paula, orient. II. Rodriguez Martinez, Erich David, co-orient. III. Título.

CDU: 691.53(043)

MURIEL SCOPEL FROENER

**VALORIZAÇÃO DE CINZA DE FUNDO POR MEIO DA
SÍNTESE DE LIGANTES GEOPOLIMÉRICOS:
OTIMIZAÇÃO DE TRAÇOS EM PASTAS E
AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS EM ARGAMASSAS**

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 Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 8 de abril de 2016.

Prof^a. Dr^a. Ana Paula Kirchheim
Dr^a. pela Universidade Federal do Rio Grande
do Sul
orientadora

Dr. Erich David Rodriguez Martinez
Dr. pela Universitat Politècnica de
València
co-orientador

Prof. Carlos Torres Formoso
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Denise Carpena Coitinho Dal Molin (UFRGS)
Dr^a. pela Universidade de São Paulo, Brasil

Prof. Dr. John Loyd Provis (The University of Sheffield, UK)
Dr. pela University of Melbourne, Austrália

Prof. Dr. Maurício Mancio (UNISINOS)
Dr. pela University of California, Berkeley, Estados Unidos

A partir de certo ponto não há retorno.
Esse é o ponto que é preciso alcançar.

Franz Kafka

Dedico este trabalho aos que sempre serão meus e que de mim terão tudo: Lucio, Simone e Raissa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a CAPES pela bolsa de estudo que permitiu minha total dedicação para a realização deste mestrado acadêmico, FAPERGS, CNPq/CAPES e ao Programa *Newton*¹, financiadores desta pesquisa, e aos projetos constituintes:

- a) Valorização de resíduos na produção de cimentos alternativos ambientalmente amigáveis. Descrição: Bolsa aprovada no Edital Produtividade em Pesquisa - PQ - 2014.
- b) Valorização de resíduos industriais e agrícolas gaúchos na produção de materiais cimentícios mais ambientalmente amigáveis. Descrição: Projeto aprovado no EDITAL FAPERGS 02/2014 - PROGRAMA PESQUISADOR GAÚCHO.
- c) Avaliação microestrutural de novos ligantes produzidos a partir de ativação alcalina e resíduos industriais e agroindustriais. Descrição: Projeto de pesquisa aprovado no edital MCTI/CNPQ/Universal 14/2014
- d) WASTECEM - Wastes as resources for producing eco-efficient cements Descrição: Newton Research Collaboration Programme (NRCP 1415 256) - Programa de colaboração University of Sheffield - UFRGS.
- e) Cooperação internacional de apoio à pesquisa científica e tecnológica para a produção e caracterização multiescala de materiais cimentícios alternativos de reduzido impacto ambiental no Brasil. Descrição: Chamada N° 71/2013 Bolsa Pesquisador Visitante Especial - PVE - MEC/MCTI/CAPES/CNPq/FAPs / Linha 2 - Bolsa Pesquisador Visitante Especial - PVE.

Agradeço à Profa. Ana Paula Kirchheim, orientadora deste trabalho, pelo apoio, dedicação, disponibilidade e, acima de tudo, pela amizade nestes 8 anos de convivência, por ser a mãe que a Engenharia me deu, minha mestre e inspiração acadêmica. Queria agradecer por aceitar viver fortes emoções, uma vez sendo minha orientadora.

Agradeço ao Erich David Rodrigues, meu coorientador, por dividir seu conhecimento sobre o assunto, o que contribuiu muito para a realização deste trabalho, pela dedicação, disponibilidade, por acreditar em mim e principalmente pela paciência, muita paciência. Desculpa por vezes te deixar nervoso.

¹ Projeto: Programa de Colaboração em Pesquisa *Newton* (NRCP/1415/256). Fundação Newton da *Royal Academy of Engineering*. Intercâmbio internacional entre Brasil e Reino Unido. Abril – Agosto 2015.

Agradeço em especial ao Prof. John Provis e Prof.^a Susan Bernal por todo exemplo e orientação acadêmica no tema cimentos alternativos álcali-ativados, eu e todo grupo Norie crescemos muitos com seus ensinamentos.

Agradeço ao Marlon Longhi meu veterano da vida acadêmica que se transformou no melhor amigo e talvez o único entendedor da vida da Muriel, companheiro de pedaladas e preparador oficial de café batido para me manter acordada por longas madrugadas de assuntos geopoliméricos. À esse pequeno mas grandiosíssimo homem, minha gratidão, amizade e carinho eternos.

Aos bolsistas de iniciação científica Carolina Neuvald Pezzella, Arthur Bastos Ozelame, Lucas Cassel, Lucas Vasconcellos e Caroline Vieira Alves por me aguentarem e serem de fundamental importância para o desenvolvimento laboratorial desta pesquisa, sem vocês, meus minions amados, não seria possível concluir este trabalho.

Aos membros da famosa “salinha de materiais”, aos professores que foram essenciais na minha formação, à equipe power de 2014 formada por Guilherme Trevisan dos Santos, Jeferson Shin-Iti Shigaki e João Pedro Marins Treviso e aos laboratoristas Aírton, Demétrius e Seu Gilmar, obrigada! Fico muito feliz e lisonjeada por fazer parte da família NORIE.

Ao Bruno Gazzola Antonini Ribeiro que me apoiou incondicional nos últimos 8 meses dessa dissertação, facilitou a realização dos meus sonhos, vibrou junto a cada vitória, me amparou quando tudo parecia não dar certo, foi meu motorista, meu amigo, meu companheiro, minha perna direita e por muitas vezes meu ajudante no laboratório, deixo aqui meu muito obrigada de coração!

Agradeço à fiel amizade das que estiveram ao meu lado nesses últimos anos e que não mediram esforços quando precisei, amigas engenheiras de uma vida toda: Agenara Quatrin Guerreiro e Thaís Martins de Paula.

Por fim agradeço à minha família, papi Lucio, mami Simone e gorda Raissa que aprenderam a aceitar minhas escolhas e me apoiaram como nunca nos momentos que mais precisei. Tenho muito orgulho de ser quem eu sou e da maneira como sou, a culpa é toda de vocês! Amo muito!

Instituições e fontes financiadoras:



RESUMO

FROENER, M. S. Valorização de cinza de fundo por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pastas e avaliação dos sistemas em argamassas. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Com o intuito de valorizar resíduos localmente disponíveis foi selecionada como principal matéria prima desta pesquisa, uma cinza de fundo proveniente da queima de carvão mineral para geração de energia em uma usina termoeletrica do Estado. Uma vez que este resíduo ainda não possui destinação que lhe agregue valor, o mesmo é amplamente utilizado no preenchimento de cavas de extração de carvão ou então permanece em bacias de sedimentação, criando assim um panorama suscetível a problemas ambientais além de gerar elevados custos para seu transporte. Neste âmbito surgem com grande destaque o desenvolvimento de ligantes álcali-ativados, dentre estes os geopolímeros, que por utilizarem diversos materiais provenientes de resíduos industriais na sua produção apresentam grande redução na emissão de CO₂ e no consumo energético quando são comparados ao cimento Portland. Estes materiais consistem na ativação alcalina de aluminossilicatos amorfos (precursor), sendo estes na maioria das vezes resíduos ou subprodutos industriais. Sendo assim, o presente trabalho teve por objetivo otimizar traços, com base em cinza de fundo, para a produção de ligantes e argamassas geopoliméricas. O método experimental proposto se encontra dividido em diferentes fases subsequentes à seleção e caracterização das matérias primas: (1) síntese de sistemas geopoliméricos em pasta, (2) otimização dos geopolímeros em pasta e (3) produção de argamassas geopoliméricas com verificação das propriedades mecânicas e de absorção de água. A partir da análise dos resultados observou-se que o teor de Na₂O = 15% com uma concentração de silicatos solúveis no ativador (expresso como a relação molar SiO₂/Na₂O) igual a 1 (sistema CF-15-1,0), se mostrou ideal para as misturas com cinza de fundo. A adição de silicatos solúveis propiciou um incremento de resistência aos sistemas produzidos no geral, atingindo em alguns casos o acréscimo de até 40% na resistência aos 28 dias. Quando avaliados diferentes tamanhos de partículas a partir do beneficiamento mecânico das cinzas, observou-se que um diâmetro médio de 7 µm é o mais adequado. Com relação aos sistemas binários e híbridos testados quando comparados aos seus referenciais moldados apenas com cinza de fundo, nenhuma combinação foi capaz de superar as resistências dos referenciais. Quando produzidas argamassas geopoliméricas a partir das combinações com outros resíduos (lodo de anodização do alumínio e catalizador de equilíbrio - resíduo proveniente do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado de frações pesadas do petróleo) e cimento Portland, houveram quedas na resistência à compressão de maneira generalizada. A argamassa utilizada como referência (CF-15-1,0) se mostrou a matriz mais densa e conseqüentemente atingiu o maior desempenho mecânico com menor absorção de água por capilaridade.

Palavras-chave: Geopolímeros, valorização de resíduos, cinza de fundo, argamassa

ABSTRACT

FROENER, M. S. Valorização de cinza de fundo por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pastas e avaliação dos sistemas em argamassas. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

In order to valorise locally available residues, bottom ash (BA) from a thermo-electrical plant was selected as the main material within the project presented here. BA does not have any commercial value and normally it is used to refill old coal mines or it is disposed in extended basins increasing the environmental impact as well as the cost related to its transport. Also there exist convincing interests in the development of non-conventional binders, i.e. alkali-activated cements (geopolymers), which can be a feasible pathway to the valorization of different industrial wastes. When alkali-activated concrete is produced under optimal conditions, it can exhibit similar or even higher mechanical performance and durability when compared to traditional Portland cement concrete. These materials are based on aluminosilicate mineral (precursor) chemically activated by an alkaline solution (activator). Thus, this project is focused in the optimization dosage of bottom ash based geopolymers in pastes and the subsequent mortars production and assessment. Mechanical performance and some permeability properties of the developed geopolymers were assessed. The results showed that 15% of Na₂O in respect to the bottom ash with 1,0 SiO₂/Na₂O molar ratio as activator produced more suitable geopolymeric paste. This material was used as a reference system for the development of the proposed project. Also mechanical treatment applied to the BA reduced x% the mean particle size obtaining 7 μm and this improved up to ~95% the mechanical performance of the produced geopolymers. The inclusion of Portland cement as a secondary precursor did not have significant effect under the compressive strength when compared to the BA-based systems. Furthermore, the use of other sources of aluminosilicates, such as aluminium anodizing sludge and spent fluid cracking catalyst, also did not present any improvement in the analysed geopolymeric systems. BA-based systems activated at 15% of Na₂O using an alkali activator solution with a Ms of 1.0 showed the lowest permeability and higher mechanical performance.

Key-words: Geopolymers, waste valorisation, bottom ash, mortar.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 JUSTIFICATIVA	23
1.2 OBJETIVOS	26
1.3 DELIMITAÇÕES.....	27
1.4 ESTRUTURA DA PESQUISA	27
2 GEOPOLÍMEROS	29
2.1 HISTÓRICO	29
2.2 CONTEXTUALIZAÇÃO	34
2.2.1 Processo de geopolimerização	37
2.2.2 Classificações e características	41
2.2.3 Geopolímeros com base em cinza de fundo	46
2.2.4 Precursores secundários (E-CAT e LAA).....	50
2.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO	52
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	53
3.1 MÉTODO	53
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	58
3.2.1 PRECURSORES	58
3.2.1.1 Cinza de fundo (CF).....	58
3.2.1.2 Lodo de anodização do alumínio (LAA)	65
3.2.1.3 Catalisador de equilíbrio (E-CAT)	68
3.2.1.4 Cimento Portland CP V.....	72
3.2.2 ATIVADORES	73
3.2.3 AGREGADO MIÚDO.....	74
4 ETAPA 1: SÍNTESE DE SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS	76
4.1 MÉTODO	76

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
4.2.1 Ajuste do teor de álcalis.....	79
4.2.2 Ajuste de teor de silicatos solúveis no ativador.....	82
4.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO	87
5 ETAPA 2: OTIMIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS	89
5.1 MÉTODO.....	89
5.1.1 Tratamento mecânico.....	90
5.1.2 Sistemas binários.....	91
5.1.3 Sistemas híbridos.....	92
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	92
5.2.1 Tratamento mecânico da cinza de fundo.....	92
5.2.2 Sistemas binários.....	95
5.2.2.1 E-CAT e E-CAT moído.....	95
5.2.2.2 LAA e LAA diluído.....	99
5.2.3 Sistemas híbridos.....	103
5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO	104
6 ETAPA 3: PRODUÇÃO DAS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS	106
6.1 MÉTODO.....	106
6.1.1 Resistência à compressão.....	107
6.1.2 Resistência à tração por compressão diametral.....	107
6.1.3 Resistência à tração na flexão.....	108
6.1.4 Absorção de água por capilaridade.....	109
6.1.4 Velocidade de propagação de onda ultrassônica.....	111
6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	111
6.2.1 Resistência à compressão.....	111
6.2.2 Resistência à tração por compressão diametral e Resistência à tração na flexão	113

6.2.3 Absorção de água por capilaridade e velocidade de propagação de onda ultrassônica.....	114
6.2.4 Velocidade de propagação de onda ultrassônica.....	115
6.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO	116
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	117
7.1 CONCLUSÕES.....	117
7.1.1 Cinza de fundo como precursor em pastas	117
7.1.2 Otimização dos sistemas geopoliméricos.....	118
7.1.3 Produção de argamassas geopoliméricas	119
7.2 TRABALHOS FUTUROS.....	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa das termoeletricas a carvão no Sul do Brasil (Adaptado de ANEEL, 2008)	18
Figura 2 – Localização geográfica do Estado de Santa Catarina (Sul do Brasil) e a localização das estações de amostragem de sedimentos de drenagens ácidos: SD1 e SD2 (Carbonífera Caratarinense, Lauro Muller), SD3 (Língua do Dragão, Treviso), SD4 (Rio do Rastro, Lauro Muller), SD5 e SD6 (mina de Urussanga), SD7 (Mina de São Geraldo), SD8 (Carbonífera de COMIN, Criciúma) e SD9, SD10 e SD11 (Capivari de Baixo) (Silva <i>et al.</i> , 2013).....	19
Figura 3 - Depósito de rejeitos da combustão de carvão mineral no município de Forquilha - SC (AMARAL FILHO <i>et al.</i> , 2013)	21
Figura 4 – Prédios ainda existente em Bruxelas construídos parcialmente com <i>Purdocement</i> (a) esquina entre Rua Brendel nº 9 e Avenida Oudergem nº 15 (b) Praça King Victor nº 12 e 13	29
Figura 5 - Identificação de ligantes cimentícios em relação à adição de CA, Al e álcalis (Adaptado de PROVIS & VAN DEVENTER (2014) e PROVIS (2015)).....	31
Figura 6 - Edifício residencial em Lipetsk, Rússia (SHI, KRIVENKO & ROY, 2006)	32
Figura 7 - Exemplos de aplicação dos produtos da Winblok no Brasil (a) elementos vazados utilizados no restaurante árabe Manish/SP (b) peças especiais replicando cor e textura da Pedra de Israel no Templo de Salomão/SP.....	34
Figura 8 - Rede tridimensional desordenada do geopolímero (Adaptado a partir de BARBOSA, MACKENZIE & THAUMATURGO, 2000; DAVIDOVISTS & QUENTIN, 1991).....	37
Figura 9 - Modelo conceitual de geopolimerização (Adaptado a partir de Provis e Bernal (2014))	38
Figura 10 - Programa experimental	57
Figura 11 – Peneiramento (* passante na peneira de abertura 0,297 mm).....	58
Figura 12 - MEV da CF não moída (a) magnificação 500X (b) magnificação 2000X	61
Figura 13 - MEV da CF após moagem (a) magnificação 500X (b) magnificação 2000X...	61
Figura 14 - Difratoograma da cinza de fundo.....	62
Figura 15 - Análise termogravimétrica e espectroscopia de massas da cinza de fundo. (a) TG/DTG (b) espectroscopia de massas para o CO ₂	64
Figura 16 - MEV do LAA (a) magnificação 500X (b) magnificação 2000X	66

Figura 17 - Difratoograma do lodo de anodização do alumínio.....	67
Figura 18 - Análise termogravimétrica do LAA	68
Figura 19 - MEV do E-CAT não moído (a) magnificação 500X (b) magnificação 2000X	69
Figura 20 - MEV do E-CAT moído (a) magnificação 500X (b) magnificação 2000X.....	69
Figura 21 - Difratoograma do catalisador de equilíbrio	70
Figura 22 - Análise termogravimétrica do E-CAT.....	71
Figura 23 - Análise termogravimétrica do CP V	73
Figura 24 - Distribuição granulométrica do agregado miúdo (limites conforme NBR 7221/2009).....	75
Figura 25 - Matriz de dosagem.....	77
Figura 26 - Resistência à compressão dos sistemas com base em cinza de fundo ativada usando como ativador alcalino NaOH, ($M_s = 0$).....	80
Figura 27 – Influência do teor de Na_2O na resistência à compressão dos sistemas com base em cinza de fundo ativada usando como ativador alcalino NaOH ($M_s = 0$) nas idades de 3, 7, 28 e 90 dias	82
Figura 28 - Resistência à compressão da cinza de fundo ativada com $M_s = 0,5$	83
Figura 29 - Resistência à compressão da cinza de fundo ativada com $M_s = 1,0$	84
Figura 30 - Resistência à compressão da cinza de fundo ativada com $M_s = 1,5$	85
Figura 31 – Análise comparativa da influência do teor de Na_2O na resistência à compressão dos sistemas com base em cinza de fundo, ativados para $M_s=0,5$, $M_s=1,0$ e $M_s=1,5$	86
Figura 32 – Matriz para otimização das pastas geopoliméricas	90
Figura 33 - Curva granulométrica da cinza de fundo com diferentes tempos de moagem ..	93
Figura 34 - Resistência à compressão da cinza de fundo com diferentes granulometrias para o sistema CF-15-0,5.....	94
Figura 35 -Resistência à compressão dos sistemas binários CF + E-CAT para $M_s =0$ e $M_s = 1$	96
Figura 36 - Resistência à compressão dos sistemas binários CF + E-CAT moído com $M_s = 0$ e $M_s = 1$	98

Figura 37 - Resistência à compressão dos sistemas binários CF + LAA para $M_s = 0$, $M_s = 0,5$ e $M_s = 1$	100
Figura 38 - Resistência à compressão dos sistemas binários CF + LAA diluído para $M_s = 0$ e $M_s = 0,5$	102
Figura 39 - Resistência à compressão dos sistemas híbridos CF + CP V com $M_s = 0$ e $M_s = 1$	103
Figura 40 - Representação esquemática de um aparato adequado para a realização do teste de flexão pelo método de carregamento no ponto central	108
Figura 41 - Procedimento de execução.....	110
Figura 42 - Aparelho para medição de onda ultrassônica da marca Proceq.....	111
Figura 43 - Resistência à compressão dos sistemas produzidos em argamassa	112
Figura 44 - Absorção de água por capilaridade em relação ao tempo de exposição das argamassas geopoliméricas produzidas	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de cinzas de fundo observadas pelo mundo (Adaptado de Antunes Boca Santa <i>et al.</i> (2013); Boonserm <i>et al.</i> (2012); Chindaprasirt <i>et al.</i> (2009); Jang <i>et al.</i> (2015); Kim <i>et al.</i> (2012b); Sathonsaowaphak, Chindaprasirt e Pimraksa (2009); Topçu, Toprak e Uygunoğlu (2014); ul Haq, Kunjalukkal Padmanabhan e Licciulli (2014); Xie e Ozbakkaloglu (2015); Xu <i>et al.</i> (2010))	50
Tabela 2 - Ensaios realizados com a cinza de fundo	54
Tabela 3 - Ensaio realizado (pasta)	55
Tabela 4 - Percentual de material retido nas peneiras da série normal e respectiva perda ao fogo	59
Tabela 5 – Características físicas da CF não moída	60
Tabela 6 - Características físicas da CF fundo moída	60
Tabela 7 - Composição de óxidos da cinza de fundo	62
Tabela 8 - Conteúdo de metais pesados lixiviados	63
Tabela 9 - Resultados de resistência à compressão para o ensaio de pozolanicidade com cinza de fundo não moída e moída	65
Tabela 10 - Características físicas do LAA	66
Tabela 11 - Composição de óxidos do LAA	66
Tabela 12 - Características físicas do E-CAT não moído	68
Tabela 13 - Características físicas do E-CAT moído	69
Tabela 14 - Composição de óxidos do E-CAT	70
Tabela 15 - Resultados de resistência à compressão para o ensaio de pozolanicidade com E-CAT não moído e moído	72
Tabela 16 - Características físicas do cimento Portland CP V utilizado	72
Tabela 17 - Composição de óxidos do CP V	72
Tabela 18 - Granulometria do agregado miúdo	74
Tabela 19 - Proporcionamento em massa dos sistemas produzidos	78
Tabela 20 – Análise estatística de variância dos sistemas com base em cinza de fundo ativada usando como ativador alcalino NaOH, (Ms = 0)	81

Tabela 21 - Análise estatística de variância dos sistemas com base em cinza de fundo ativada usando Ms=0,5, Ms=1 e Ms=1,5	86
Tabela 22 - Diâmetros da cinza de fundo após diferentes processos de moagem.....	93
Tabela 23- Resultados de resistência à compressão para o ensaio de pozolanicidade com cinza de fundo moída durante 120 min no periquito	95
Tabela 24 - Análise de variância dos sistemas binários CF + E-CAT para Ms =0 e Ms = 197	
Tabela 25 - Análise de variância dos sistemas binários CF + E-CAT moído com Ms = 0 e Ms = 1	98
Tabela 26 - Análise de variância dos sistemas binários CF + LAA para Ms = 0 e Ms = 1	101
Tabela 27 - Análise de variância dos sistemas binários CF + LAA diluído para Ms = 0 e Ms = 0,5	102
Tabela 28 - Análise de variância dos sistemas híbridos CF + CP V com Ms = 0 e Ms = 1	104
Tabela 29 - Proporcionamento em massa dos sistemas de argamassas geopoliméricas	107
Tabela 30 - Ensaio realizados (argamassa).....	107
Tabela 32 - Análise de variância para os diferentes traços produzidos em argamassa	113
Tabela 33 - Resistência à tração na flexão e por compressão diametral das argamassa para a idade de 28 dias de cura.....	114
Tabela 34 – Velocidade média de propagação de onda ultrassônica nas idade de 3, 7, 28 e 90 dias de cura das argamassas produzidas	116

1 INTRODUÇÃO

O carvão é o mineral fóssil mais abundante, e de baixo custo, utilizado para a geração de energia elétrica, sendo responsável por 40% da produção mundial de eletricidade (WORLD COAL ASSOCIATION, 2014). Dentre as formas de geração de energia, no Brasil a queima de carvão corresponde a apenas 2,9% do total de produção de energia elétrica do País, enquanto que a produção por meio de hidroelétricas corresponde a 72,1% (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2015). Já na região sul do Brasil, devido à presença de um cinturão carbonífero, destaca-se uma grande concentração de centrais termoelétricas (Figura 1), responsáveis por 25,6% da geração de energia do estado do Rio Grande do Sul (ANEEL, 2015²).



Figura 1 - Mapa das termoelétricas a carvão no Sul do Brasil (Adaptado de ANEEL, 2008)

Nos últimos anos devido à recorrente escassez de água nos reservatórios das hidroelétricas do País, buscou-se produzir energia elétrica nos estados do Sul por meio das termoelétricas. Além disso, devido à crescente demanda energética, nos últimos tempos, o Brasil tem importado em média mais de 20 Mt de carvão por ano (DNPM, 2015).

Como consequência deste panorama, tem-se na região sul do País uma grande extração e queima de carvão mineral para produção de energia. Com base em todas as usinas

²<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/ResumoEstadual/CapacidadeEstado.cfm?cmbEstados=RS:RIO%20GRANDE%20DO%20SUL>

termoelétricas do mundo, a poluição ambiental gerada pelo carvão é citada como uma das principais fontes de degradação do ambiente pela consequente contaminação da terra, solo, água e ar (ASOKAN, SAXENA & ASOLEKAR, 2005). A Figura 2 exemplifica a extensão da degradação aquática causada pela extração do carvão, na região sul do Brasil, relacionada a problemas como a drenagem ácida³. Desta forma os maiores impactos socioambientais do carvão decorrem pela sua extração, que no Brasil ocorre em sua maioria a céu aberto, e posterior beneficiamento, em face da emissão de gases poluentes, produção de rejeitos sólidos e transporte (o qual representa a atividade mais dispendiosa da cadeia de produção do carvão).

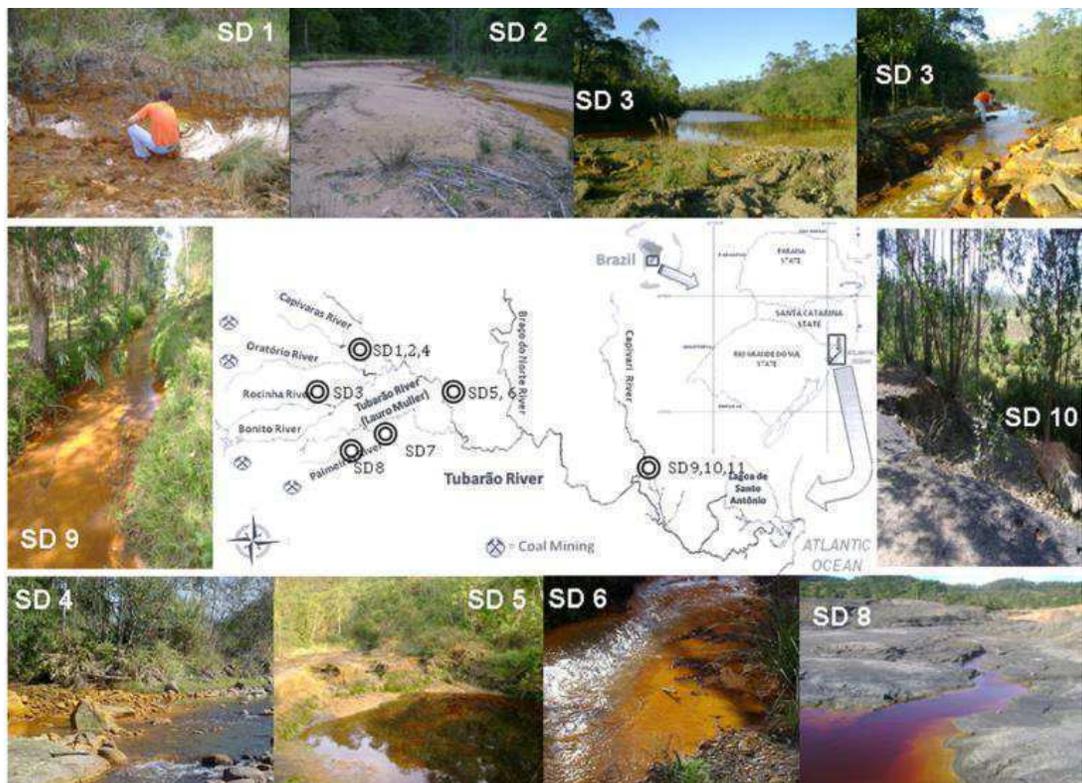


Figura 2 – Localização geográfica do Estado de Santa Catarina (Sul do Brasil) e a localização das estações de amostragem de sedimentos de drenagens ácidas: SD1 e SD2 (Carbonífera Caratarinense, Lauro Muller), SD3 (Língua do Dragão, Treviso), SD4 (Rio do Rastro, Lauro Muller), SD5 e SD6 (mina de Urussanga), SD7 (Mina de São Geraldo), SD8 (Carbonífera de COMIN, Criciúma) e SD9, SD10 e SD11 (Capivari de Baixo) (Silva *et al.*, 2013)

³ **Drenagem ácida** de minas (DAM) é a solução aquosa ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração (rejeito ou estéril) são oxidados em presença de água. Trata-se de um dos mais graves impactos ambientais associados à atividade de mineração.

Valorização de cinza pesada por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pastas e avaliação dos sistemas em argamassas.

O conjunto de resíduos provenientes da combustão do carvão, relativos aos diferentes processos de queima, abrange cinzas volantes, cinzas de fundo (também chamada de cinza pesada), escória de caldeira, cinzas de combustão em leito fluidizado e outras partículas sólidas finas (ASOKAN, SAXENA & ASOLEKAR, 2005; SAJWAN et al., 2006). Destes resíduos os principais são as cinzas volantes (partículas com tamanhos inferiores a 100 μm que acabam transportadas junto com os gases da combustão) e as cinzas de fundo ou pesadas (partículas mais grosseiras que ficam depositadas no fundo dos fornos). Estas cinzas apresentam características químicas similares entre si, sendo diferenciadas basicamente pelos contaminantes presentes (metais pesados ou voláteis) pela sua densidade e pela granulometria de seus pós e conteúdo de fases amorfas. A composição química dessas cinzas varia de acordo com as características do carvão calcinado, além dos processos de combustão utilizados.

Tais resíduos são reutilizados, no âmbito da engenharia civil, para estabilização de solos, base de pavimentos e preenchimento estrutural, assim como matéria prima na produção de cimentos, cimentos compostos, adições em concretos, blocos de concreto, tijolos cerâmicos ou fíler em asfaltos (SAJWAN et al., 2006). O material que não cumpre com as especificações para ser reutilizado é disposto como re-cultivo e restauração de minas a céu aberto. Sabe-se que este número pode ser expandido no futuro, visto a crescente demanda por energia elétrica e produtos industriais, desta forma é necessário focar as pesquisas e trabalhos de maneira a promover a disposição e reuso destes subprodutos de forma mais eficiente e ambientalmente mais segura.

O sistema de combustão em leito de arraste, que é o mais comum na região sul do País, faz com que das cinzas produzidas, 75% sejam cinzas volantes e 25% sejam cinzas de fundo (ROHDE et al., 2006). No ano de 2013 o País consumiu mais de 8 Mt de carvão para produção de energia em termoelétricas, e assim sendo aproximadamente 50% desta massa foi transformada em cinzas (DNPM, 2014).

A cinza volante tem um papel importante na indústria do concreto/cimento por ser considerada um material pozolânico e de baixo custo (BIJEN, 1996). No Brasil, as cinzas volantes são empregadas como adição ao clínquer na produção de cimento Portland desde a década de 70 (ROHDE et al., 2006). Desta forma, hoje é possível encontrar cinza volante

nos cimentos CP II – Z com teores entre 6% e 14% em massa (NBR 11578 - 1997) e CP IV que aceita de 15% a 50% em massa do material pozolânico (NBR 5736 - 1991).

Para que possam ser utilizadas desta forma, as cinzas volantes em conjunto com cimento Portland devem apresentar índice de pozolanicidade superior a 90% conforme NBR 5752 (2014). Além disso, devem cumprir exigências de apresentar menos de 8% de material retido na peneira 75 µm, início de pega maior que 1 hora, expansibilidade a quente menor que 5 mm, e valores de resistência à compressão encontrados na NBR 5736 (1991) de acordo com a classe de cada cimento. Desta forma nem todas as cinzas volantes podem ser reaproveitadas, destacando a importância da qualidade deste subproduto para seu reuso na indústria do cimento.

Enquanto isso, as cinzas de fundo que representam o segundo resíduo de maior relevância na indústria termoelétrica, não são utilizadas como adição pozolânica por serem de granulometria mais grosseira e menos reativas. No Brasil as cinzas de fundo são destinadas, em sua maioria, ao preenchimento de cavas de extração de carvão, ou então são depositadas em bacias de sedimentação (Figura 3). Tendo em vista o grande volume que é descartado desta forma, a cinza de fundo está se tornando uma preocupação ambiental e econômica devido à extensão de áreas utilizadas e contaminação dos solos e água. Deste modo, em alguns países os regulamentos e políticas de eliminação dos resíduos provenientes da queima de carvão vem sofrendo um processo de atualização e com isso a gestão da cinza de fundo foi alterada, passando a ser um assunto de maior relevância e interesse (BARNESLEY & HULL, 2015).



Figura 3 - Depósito de rejeitos da combustão de carvão mineral no município de Forquilha - SC (AMARAL FILHO et al., 2013)

Valorização de cinza pesada por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pastas e avaliação dos sistemas em argamassas.

Como uma alternativa para o aproveitamento e valorização da cinza de fundo, na literatura se reporta diferentes opções. A cinza de fundo tem sido usada como agregado artificial para substituição da areia em concretos de forma parcial e total (SINGH & SIDDIQUE, 2014a, 2014b). Outros estudos têm mostrado que este resíduo apresenta certa reatividade pozolânica, a qual pode ser melhorada se a mesma passar por tratamentos mecânicos (CHERIAF, ROCHA & PÉRA, 1999; JATURAPITAKKUL & CHEERAROT, 2003). No entanto, a sua utilização como material pozolânico não tem sido amplamente aceita devido à alta porosidade e baixa densidade que esse tipo de cinza apresenta, o que implica em um efeito negativo na demanda de água ou incremento em custos de produção dos concretos pelo uso de aditivos (JATURAPITAKKUL & CHEERAROT, 2003).

Além disso, por apresentar normalmente menor área superficial, menor reatividade e menor índice de amorfismo, quando comparada a cinza volante (SATHONSAOWAPHAK, CHINDAPRASIRT, & PIMRAKSA, 2009), por limitações normativas e de padrões, a cinza de fundo não pode ser utilizada na fabricação de cimentos e concretos (TOPÇU, TOPRAK & UYGUNOGLU, 2014). Sendo assim, a indústria da construção civil (principalmente ligada à produção de cimento) tem utilizado a cinza volante e a escória de alto forno como os principais materiais pozolânicos, e a cinza de fundo, devido a sua baixa reatividade e desvantagens técnicas, acaba não recebendo a atenção devida.

Como uma nova alternativa para a valorização da cinza de fundo surge então a possibilidade de utilização desta como matéria prima para a produção de ligantes alternativos, devido à sua composição química que apresenta grandes quantidades de SiO_2 e Al_2O_3 . A cinza de fundo possui ainda pouco ou quase nenhum uso na fabricação destes ligantes, mas sabe-se que por meio de um processo de beneficiamento, como moagem, esta pode ter suas propriedades melhoradas (SATHONSAOWAPHAK, CHINDAPRASIRT, & PIMRAKSA, 2009). Por conseguinte, vislumbram-se bons resultados para a aplicação da cinza de fundo em ligantes de baixo impacto ambiental. Assim sendo, o objetivo do presente trabalho é encontrar uma forma de valorização deste resíduo a partir de sua ativação alcalina e posterior observação dos materiais e técnica economicamente competitivos dentro da indústria da construção, para avançar em uma futura aplicação comercial do mesmo

1.1 JUSTIFICATIVA

O concreto de cimento Portland é colocado como sendo o segundo material mais consumido pela população mundial, ficando atrás apenas da água (AÏTCIN, 2000; VAN DEVENTER, PROVIS & DUXSON, 2012). Portanto, atualmente presta-se uma atenção especial a sua produção, utilização e deposição final. Com isso, surgem preocupações tanto com relação ao suprimento da demanda crescente por este material que duplicou nos últimos dez anos, quanto ligadas às relevantes emissões de CO₂ provenientes da produção do clínquer do cimento Portland. Ainda assim, estudos apontam que a indústria do cimento chega a ser responsável por ~8% do total de emissões mundiais de CO₂ (MÜLLER & HARNISCH, 2008; SCRIVENER & KIRKPATRICK, 2008).

Como visto no Relatório Anual de 2013 realizado pelo Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, a produção nacional de cimento Portland que chegou a 70,2 Mt, após ter suas plantas ampliadas, não conseguiu atender a necessidade do mercado, fazendo-se necessária a importação de ~1,0 Mt de cimento (SNIC, 2013). Sendo assim, na busca pela redução das emissões de CO₂, juntamente com a necessidade de complementar a produção dos concretos tradicionais, a base de cimento Portland, o desenvolvimento de ligantes alternativos tem se tornado atrativo tanto para diversos grupos de pesquisa quanto para a indústria do cimento e do concreto.

A substituição parcial ou total do cimento Portland no concreto por meio do uso de subprodutos com propriedades pozolânicas e/ou cimentícias para produção de cimentos compostos permite alcançar consideráveis economias de energia e de custo (METHA & MONTEIRO, 2014). Tais aglomerantes representam uma potencial valorização de milhões de toneladas anuais de resíduos de diversas indústrias como as de geração de energia, fabricação de aço e mineradoras, os quais depositados em aterros caracterizam além de um desperdício de material, possíveis causas de sérios problemas ambientais (METHA & MONTEIRO, 2014).

Mundialmente os resíduos provenientes tanto da queima de carvão usado como combustível em usinas de energia elétrica, quanto de alto-fornos metalúrgicos (produtores de ferro fundido) são as principais fontes de adições minerais utilizadas nos concretos

produzidos com cimento Portland e cimentos Portland compostos (LOTHENBACH, SCRIVENER & HOOTON, 2011). São estes a cinza volante com alto teor de cálcio (com propriedades cimentante e pozolânica), a cinza volante silico-aluminosas (pozolanas altamente reativas) e a escória granulada de alto forno (material com propriedades hidráulicas latentes) (METHA & MONTEIRO, 2014). Outras adições mineiras também utilizadas são a sílica ativa (pozolana altamente reativa), cinza de casca de arroz (pozolana de elevada reatividade, mas que demanda muita água e uso de aditivos na produção de concretos) e o metacaulim (super pozolana, utilizada principalmente em concretos brancos e de elevado custo para aquisição) (METHA & MONTEIRO, 2014). Além destas, outra adição mineral comumente utilizada é o calcário que, não sendo uma pozolana, atua como filer. Mesmo assim, são necessários maiores avanços e desenvolvimento das cimenteiras e concreteiras para que se atinja uma indústria mais ecoeficiente.

Na busca por um desenvolvimento mais sustentável surgem, em diversos âmbitos, políticas de conservação ambiental que juntamente à crescente utilização de recursos naturais nos levam ao uso de resíduos como matéria-prima a fim de mitigar os impactos ambientais gerados. No setor da construção civil, alguns desses materiais surgem como grandes promessas sendo eles os cimentos de aluminato de cálcio, cimentos de sulfoaluminatos, cimentos supersulfatados (JUENGER et al., 2011) e os cimentos livres de clínquer, como os magnesianos (MO et al., 2014) e os ligantes álcali-ativados (DAVIDOVITS, 1991; DUXSON et al., 2007a). Estes últimos podem ainda ser divididos em dois grupos, os que apresentam em suas matérias primas elevados teores de CaO e os que apresentam baixos teores de CaO os quais também são amplamente conhecidos como “geopolímeros”.

Conforme a descrição de Duxson et al. (2007a) os geopolímeros são produzidos a partir de uma reação química entre materiais ricos em alumino-silicato (também conhecidos como precursores) e ativadores a base de hidróxidos alcalinos altamente concentrados ou soluções de silicato. Tem-se, assim, como os principais precursores as escórias, as argilas calcinadas (tipo metacaulim) e as cinzas volantes (DUXSON & PROVIS, 2008). Tais materiais, quando produzidos corretamente, podem vir a apresentar propriedades técnicas satisfatórias e requisitos de desempenhos para diversas aplicações na engenharia (PROVIS & BERNAL, 2014).

Como visto, apesar da grande quantidade de subprodutos gerados, os principais precursores utilizados nos geopolímeros, como a cinza volante e a escória, já têm como desígnio a indústria do cimento e as concreteiras. E, além disso, no caso do metacaulim, esbarra-se na problemática do seu elevado custo de produção, devido à grande demanda de outras indústrias (papel, cerâmica, refratários, pinturas, etc) por este material. Desta maneira, vislumbra-se a possibilidade de valorizar diferentes resíduos industriais (de elevada produção) a partir da produção de cimentos do tipo álcali-ativados. Na literatura são reportados diversos estudos que demonstram a potencial viabilidade técnica de utilizar, para esta finalidade, resíduos gerados por diferentes indústrias, como é o caso do E-CAT⁴, lamas vermelhas⁵, cinzas da cana de açúcar, cinzas geradas pela queima de resíduos urbanos, resíduos de demolição e resíduos da indústria cerâmica, entre outros (BERNAL *et al.*, 2016).

Nesta linha, conforme apresentado anteriormente, as cinzas de fundo, que por possuírem baixa reatividade e propriedades diferenciadas das cinzas volantes, não proporcionam uma utilização em grande escala. No entanto, a cinza de fundo, quando beneficiada corretamente, com granulometria e grau de amorfismo adequado, torna-se um material com potencial para utilização como precursor sólido em geopolímeros como já descrito em trabalhos anteriores, uma vez que sua composição apresenta elevados teores de sílica e alumina (CHINDAPRASIRT *et al.*, 2009; TOPÇU, TOPRAK & UYGUNOGLU, 2014; LONGHI, 2015).

Tendo em vista que estudos com geopolímeros apontam reduções elevadas nas emissões de CO₂ (Habert, d'Espinose de Lacaillerie e Roussel, 2011; Heath, Paine e McManus, 2014; Heede, Van den e Belie, De, 2012; Mellado *et al.*, 2014), além de apresentarem maior durabilidade em comparação aos concretos de cimento Portland, quando em uma dosagem otimizada e cura adequada, torna-se este um material de grande interesse para pesquisa, desenvolvimento e aprimoramento (DUXSON *et al.*, 2007b; PROVIS & BERNAL, 2014).

⁴ Catalizador de equilíbrio - resíduo proveniente do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado de frações pesadas do petróleo

⁵ A lama vermelha (red mud) é a denominação genérica para o resíduo insolúvel gerado durante o processo de beneficiamento da bauxita para a produção da alumina (Al₂O₃), durante a etapa de clarificação do processo Bayer, sendo normalmente disposta em lagoas projetadas especialmente para este fim (Resende, 2013; Silva Filho, Alves e Motta, Da, 2007).

Com o intuito de contribuir na produção de um ligante cimentício alternativo, que busca a valorização de resíduos locais, propõe-se otimizar a utilização de uma cinza de fundo como principal precursor na produção de um geopolímero de desempenho satisfatório frente ao já usual cimento Portland.

Devido a então sabida baixa reatividade da cinza de fundo, vê-se a necessidade de buscar soluções tecnologicamente viáveis de beneficiamento da mesma, ou então o uso concomitante de outros materiais mais reativos nos sistemas. Esta pesquisa propõe o estudo de uma série de alternativas de ativação da cinza de fundo (em pasta) para a produção de argamassas geopoliméricas.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho é o aproveitamento de uma cinza de fundo localmente disponível, sem valor agregado, para produção de argamassas com base em ligantes alternativos do tipo álcali-ativados.

Como objetivos específicos que complementam o trabalho têm-se:

- a) caracterizar os resíduos frente as propriedades requeridas para precursores em geopolímeros;
- b) otimizar os sistemas em pasta a partir do ajuste dos parâmetros de síntese, tendo como base a resistência à compressão;
- c) avaliar o aglomerante produzido perante requisitos de resistência mecânica e absorção de água.

1.3 DELIMITAÇÕES

A fim de que se conclua a pesquisa no tempo disponível, e que todas as etapas propostas sejam finalizadas, o presente trabalho tem como delimitações os seguintes itens:

- a) foram utilizados três precursores sólidos disponíveis localmente e que atualmente não apresentam valor agregado expressivo;
- b) a relação água/ligante foi fixada na produção das pastas geopoliméricas;
- c) como ativadores foram utilizados apenas o hidróxido de sódio e silicato de sódio;
- d) não foi avaliado o efeito de diferentes tipos de curas (temperatura e umidade);
- e) foi ajustado o traço para argamassa a partir das combinações em pasta que apresentaram as melhores resistências mecânicas.

1.4 ESTRUTURA DA PESQUISA

Esta dissertação está organizada em 7 capítulos, como seguem:

O primeiro capítulo buscou contextualizar e justificar o tema proposto para este trabalho, mostrando sua importância e colaboração para a área de pesquisa. Além disso, apresentou-se o objetivo traçado e as delimitações impostas para o estudo.

No segundo capítulo foi apresentado, por meio de uma revisão bibliográfica, um breve histórico sobre os geopolímeros e seu desenvolvimento global, além de um esclarecimento sobre o que são esses materiais, suas principais características, processos de produção, matérias primas. Com isto foi possível posicionar o trabalho em uma lacuna de conhecimento e aprofundar a abordagem do assunto de acordo com o que foi observado.

O programa experimental geral foi apresentado no terceiro capítulo, onde estão descritas as etapas principais do trabalho, com os ensaios e análises necessárias a fim de que se alcance o objetivo proposto. Neste capítulo também foram apresentados os resíduos selecionados como matérias primas com suas caracterizações físico-químicas.

O quarto capítulo expôs a síntese do ligante geopolimérico e os ensaios preliminares que foram realizados em pasta. Nesta etapa teve-se como objetivo a produção de sistemas geopoliméricos com base unicamente na cinza de fundo em estudo. Para isto, foram testados diferentes condições de sínteses (particularmente os teores de álcalis e diferentes quantidades de silicatos solúveis nas misturas os quais foram descritos em maior detalhe nos capítulos seguintes), a fim de se encontrar as melhores proporções entre os compostos, como base no desempenho mecânico apresentado pelos mesmos.

Com isto, no quinto capítulo, foi desenvolvida a fase de otimização do desempenho mecânico dos geopolímeros por meio de tratamento mecânico da cinza de fundo (moagem) e produção de sistemas binários e híbridos. Esta etapa consistiu em avaliar o incremento na resistência mecânica de alguns sistemas produzidos na fase anterior a partir da melhora na reatividade da matéria prima ou melhora na cinética e grau de reações por meio da adição de um segundo precursor nos sistemas produzidos, criando assim sistemas binários e sistemas híbridos.

No sexto capítulo foi apresentado a produção de argamassas geopoliméricas tendo como base as melhores combinações obtidas na etapa precedente. Após produzidas, as argamassas foram avaliadas perante requisitos de suas propriedades mecânicas e absorção de água. Com os resultados obtidos tentou-se compreender as características do material produzido, relacionando tais resultados com os abordados na revisão de literatura sobre o assunto.

Com as etapas anteriores finalizadas, o sétimo capítulo apresenta as considerações finais sobre a pesquisa desenvolvida, mostrando a contribuição do trabalho para o meio acadêmico. Por fim, apontou-se sugestões de trabalhos futuros, que possam vir a agregar e complementar este trabalho além de ajudar a encontrar as possíveis aplicações do material desenvolvido, dando assim continuidade a esta pesquisa.

2 GEOPOLÍMEROS

2.1 HISTÓRICO

Estudos sobre o comportamento de misturas entre escória de alto forno e soluções cáusticas de potássio (K), realizados antes de 1930 por Kuhl, datam o início na produção de novos materiais cimentícios a partir da ativação alcalina. Os principais avanços históricos nas investigações sobre cimentos álcali-ativados seguiram com Chassevent (1937) em um trabalho de medição da reatividade de escórias usando soluções cáusticas de potássio e sódio (Na) (SHI, KRIVENKO & ROY, 2006).

Após a Segunda Guerra Mundial, na Bélgica, surgem investigações sobre cimentos livres de clínquer Portland devido a sua escassez. Purdon, em 1940, realizou estudos sobre cimentos que consistiam em escória e NaOH, com a avaliação conjunta de outros ativadores (SHI, KRIVENKO & ROY, 2006). Anos depois foi criada uma companhia que durou apenas três anos, mas produziu e comercializou seus cimentos de escória ativados alcalinamente com os quais foram construídas (parcialmente) diversas edificações até hoje existentes, como pode ser visto na Figura 4 (BUCHWALD et al., 2013).



Figura 4 – Prédios ainda existente em Bruxelas construídos parcialmente com *Purdocement*
(a) esquina entre Rua Brendel nº 9 e Avenida Oudergem nº 15 (b) Praça King Victor nº 12 e 13

As pesquisas seguiram e Glukhovsky, em 1957, introduziu as argilas como precursores na síntese desses ligantes (SHI, KRIVENKO & ROY, 2006). Na década de 70, após uma sequência de incêndios catastróficos na França, iniciaram pesquisas buscando novos materiais resistentes ao calor, não inflamáveis e não combustíveis, tendo como resultado o desenvolvimento dos geopolímeros (DAVIDOVITS & QUENTIN, 1991). Este material foi assim chamado por Davidovits uma vez que apresentava similaridade estrutural aos polímeros orgânicos, mas em sua composição moléculas de silício e alumínio substituíam as moléculas de carbono (tetraedros de Si e Al), resultando em polímeros minerais devido à sua geoquímica ou geosíntese (DAVIDOVITS, 2008).

Ainda que, atualmente seja de senso comum que os geopolímeros não são formados por cadeias poliméricas, o termo foi aceito pela comunidade científica internacional e é amplamente utilizado para definição deste material. Da mesma forma, Davidovits categoriza os geopolímeros em função do grau de comprimento das cadeias em polissialato (Si-O-Al-O-), polissialato siloxo (Si-O-Al-O-Si-O-) e polissialato dixisoloso (Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) (Davidovits, 2008). Enquanto essa nomenclatura é amplamente discutida na literatura, atualmente sabe-se que não é uma representação real da microestrutura do gel formado (PROVIS e van DEVENTER, 2009).

Em função do desenvolvimento e entendimento da química e estrutura destes materiais, tem-se identificado dois importantes grupos de ligantes, os álcali-ativados e os geopoliméricos (Figura 5). Tais cimentos alternativos e livres de clínquer Portland são distinguidos basicamente pela composição química de óxidos, sendo os álcali-ativados ricos em Cálcio (Ca) quando comparados aos geopolímeros, o que confere características e propriedades distintas a esses dois grupos. A matéria prima utilizada como precursor na produção de um álcali-ativado é composta essencialmente por silício Si/Al/Ca e a dos geopolímeros por Si e Al.

Segundo Palomo, Grutzeck, & Blanco (1999), os álcali ativados demandam concentrações baixas de ativador para sua produção mesmo que os geopolímeros necessitam uma alta concentração de ativador para sua síntese. Isto se deve principalmente ao fato de que a dissolução do Ca ocorre em ambientes alcalinos de menor concentração. Por outro lado, a

dissolução dos aluminossilicatos necessitam uma alcalinidade maior, uma vez que a energia de ligação entre Al-O e Si-O é significativamente mais elevada.

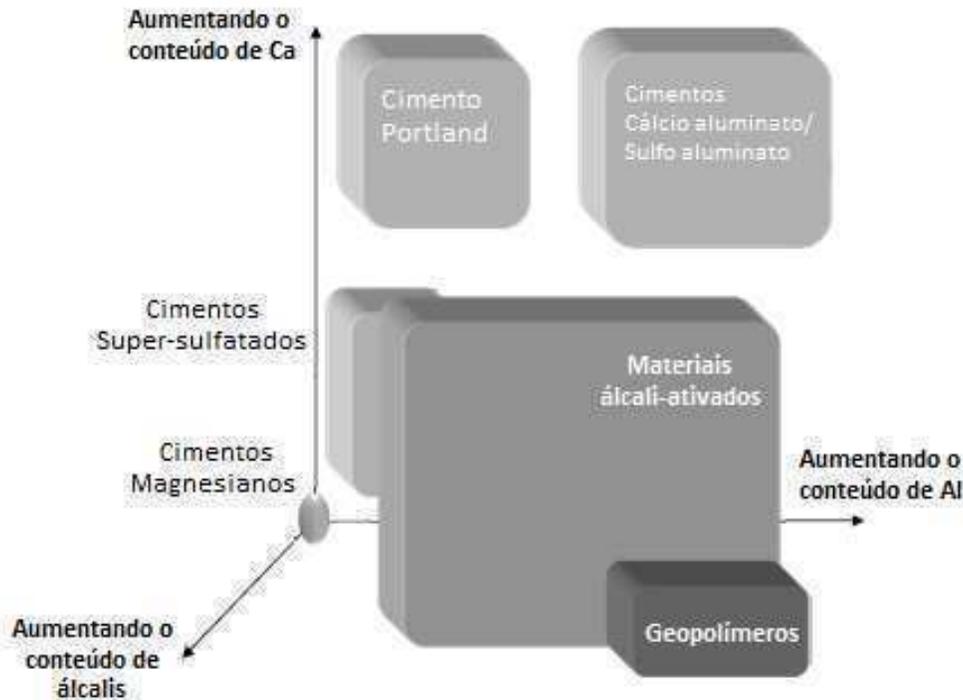


Figura 5 - Identificação de ligantes cimentícios em relação à adição de Ca, Al e álcalis (Adaptado de PROVIS & VAN DEVENTER (2014) e PROVIS (2015⁶))

Na década de 80, na China, com o aumento na demanda de concretos de resistência mecânica elevada, permeabilidade baixa e resistência a ataques químicos alta, iniciou-se a comercialização de concretos produzidos com um ligante baseado em escória ativada alcalinamente (WANG, 1991). Em 1994, na Rússia (Figura 6), concluiu-se uma das principais e pioneiras aplicações estruturais dos concretos de escória ativada (NaOH), com a construção de um prédio residencial de 24 pavimentos (SHI, KRIVENKO & ROY, 2006). O concreto utilizado em tal construção foi dosado para 25 MPa, com uma composição de 450 kg/m³ de escória e 160 L/m³ de NaOH, a estrutura era pré-moldada com cura térmica local. Após 27 anos, em um estudo de restauração de prédios históricos de Lipetsk, foram retirados corpos de prova deste edifício, os quais atingiram uma resistência média de 43,2 MPa, aproximadamente o dobro do dosado na década de 90 (DEJA, 2002).

⁶Notas de aula apresentadas na disciplina de Tópicos Especiais em Engenharia, ministradas pelo Prof^o John Provis na UFRGS em 2015/1



Figura 6 - Edifício residencial em Lipetsk, Rússia (SHI, KRIVENKO & ROY, 2006)

Após serem realizados testes de produção de geopolímeros em plantas piloto nos Estados Unidos e União Européia, algumas empresas passaram a comercializar estes novos ligantes em escala industrial. Sendo assim, entre as décadas de 80 e 90, estavam disponíveis no mercado cimenteiro os *Trolitbinders* (Alemanha), *Geopolymitebinders* (França) e *Pyramencements* (Estados Unidos) (DAVIDOVITS & QUENTIN, 1991).

Entre os anos de 1999 e 2000, um grupo de cientistas da Ucrânia iniciou uma inspeção em diversas estruturas construídas com cimentos álcali-ativados com base em escória, compreendendo prédios residenciais, depósitos, rodovias, dutos de irrigação, peças pré-moldadas e blocos de concreto utilizados em diversos países da Europa durante os anos 40s. Com isso mostraram que em todos os casos o desempenho apresentado pelo material permanecia adequado e superior ao concreto de cimento Portland utilizado nas mesmas áreas (SHI, KRIVENKO & ROY, 2006).

Nos últimos anos a Austrália vem se destacando com relação à produção em escala comercial de materiais geopoliméricos. No ano de 2007 a empresa *Zeobond*⁷ iniciou sua produção em escala piloto, e hoje comercializa seu concreto *E-Crete*, que tem como matérias prima a mistura de cinzas volantes e escória granulada de alto forno, para projetos de infraestrutura civil (VAN DEVENTER, PROVIS & DUXSON, 2012). O primeiro edifício no País que utilizou concreto geopolimérico para fins estruturais foi inaugurado em 2013, na Universidade de Queensland⁸, o mesmo é um projeto piloto que vem sendo monitorado e estudado com o intuito de verificar o desempenho destes novos cimentos. No ano seguinte, a *Wagners EFC*⁹ produziu mais de 30.000 m³ de concreto geopolimérico para a construção do aeroporto *Brisbane West Wellcamp* em Brisbane, onde se reporta uma redução do impacto ambiental de 6.600 t de CO₂¹⁰ que não foram emitidas pela substituição total do cimento Portland.

No Brasil atualmente a comercialização de geopolímeros é realizada pela empresa Wincret, com a marca Geo-Pol¹¹, a qual abrange três produtos: o Cimento GP, o Microcimento GP-E (composto por cimento geopoliméricos, agregados e fibras sintéticas), os quais são disponibilizados em forma bi-componente, compostos por um ativador e um precursor e a “Musse” GP-B (um isolante térmico expandido/”musse” geopolimérica). A empresa também produz elementos pré-moldados vazados de concreto estrutural sob a marca Winblok¹² (Figura 7), a qual aplica a tecnologia de geopolimerização para fachadas ventiladas, elementos vazados, peças especiais, pisos e revestimentos, entre outros. Apesar da existência dessa empresa, não ficam claros quais elementos do catálogo são fabricados com cimentos geopoliméricos, e se existem grandes aplicações dos cimentos e “musses” comercializados.

⁷<http://www.zeobond.com/index.html>

⁸<http://www.geopolymer.org/news/worlds-first-public-building-with-structural-geopolymer-concrete>

⁹<http://www.wagner.com.au/>

¹⁰<http://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport>

¹¹<http://www.geopolymer.com.br/>

¹²<http://www.winblok.com.br/por/default.htm>

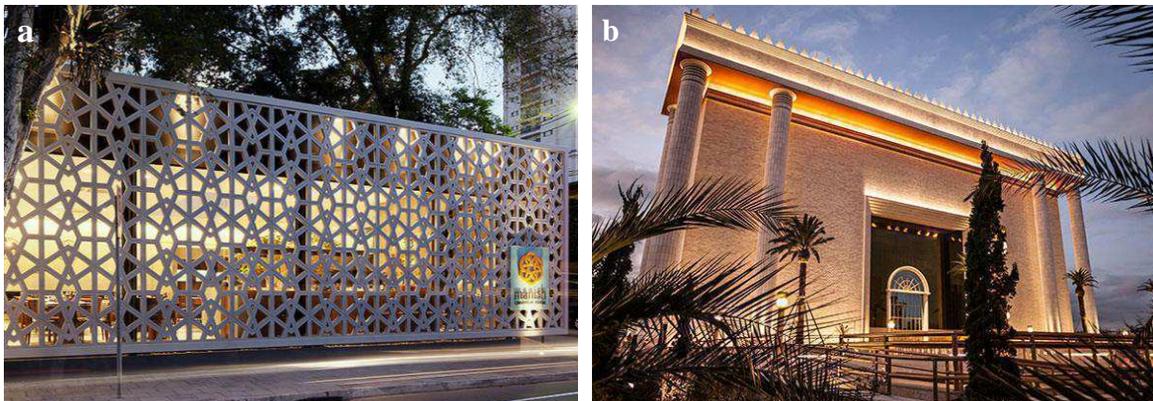


Figura 7 - Exemplos de aplicação dos produtos da Winblok no Brasil (a) elementos vazados utilizados no restaurante árabe Manish/SP (b) peças especiais replicando cor e textura da Pedra de Israel no Templo de Salomão/SP

Sendo assim, no decorrer destes anos foram adquiridas valiosas experiências a respeito do design, produção e aplicação dos cimentos e concretos álcali-ativados, uma vez que os resultados obtidos em campo indicaram que estes podem se tornar melhores que os concretos e cimentos tradicionais (SHI, KRIVENKO & ROY, 2006). Além disso, cria-se uma cultura de edificações com reduzidas emissões de CO₂ e utilização de produtos e materiais com elevados níveis de sustentabilidade, necessários ao desenvolvimento ecoeficiente das construções civis.

2.2 CONTEXTUALIZAÇÃO

De maneira genérica o termo geopolímero é usado para descrever o produto gerado por meio da reação de síntese de aluminossilicatos quando em contato com soluções de hidróxidos e silicatos alcalinos para formar um material com propriedades cimentantes (DUXSON et al., 2007b). Dessa forma o ligante álcali-ativado é um produto de duas partes, um precursor de aluminossilicatos em forma de pó e uma solução alcalina aquosa de elevado pH. As características desses ligantes são determinadas pela natureza e composição dos precursores e dos critérios de síntese utilizados (PROVIS & VAN DEVENTER, 2009).

As principais matérias primas utilizadas como precursores sólidos na síntese de materiais álcali-ativados são as escórias de alto forno, as argilas calcinadas (principalmente metacaulim) e as cinzas volantes provenientes da queima de carvão. Tais precursores também são amplamente estudados e usados como materiais complementares aos sistemas

produzidos com base em cimento Portland (cimentos adicionados) (DUXSON & PROVIS, 2008; PROVIS & BERNAL, 2014). Isso gera um grande problema quando se trata da tentativa de utilização de materiais álcali-ativados em escala industrial, fortalecendo a necessidade da busca por outros tipos de matérias-primas para tal aplicação (van DEVENTER, PROVIS e DUXON, 2011).

Os ativadores devem se apresentar como uma solução de elevada alcalinidade, tais como soluções de hidróxido, silicatos, carbonatos ou sulfatos alcalinos (PROVIS, 2013). Usualmente são empregados como ativadores composições entre silicatos (líquido ou sólido dissolvido em água) e hidróxidos (diluídos) (CRIADO, PALOMO & FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005). Sendo os mais comuns os hidróxidos de Na, Ca, K e os silicatos de Na e K (PROVIS & BERNAL, 2014). Por ser o mais econômico e de maior disponibilidade, o NaOH, também conhecido como soda cáustica, é o hidróxido mais utilizado como ativador, entretanto devido a sua natureza corrosiva requer equipamentos e manuseio apropriados para sua utilização (PROVIS & VAN DEVENTER, 2009). Os geopolímeros produzidos com NaOH regularmente apresentam uma menor resistência mecânica em comparação a sistemas produzidos com ativadores baseados em silicatos (PROVIS, LUKEY & VAN DEVENTER, 2005).

A adição de silicatos solúveis às soluções de ativação favorece a formação de estruturas mais densas e compactas em curtos espaços de tempo (DUXSON et al., 2007b). Os silicatos mais utilizados são os de sódio e potássio, sendo o de sódio o mais comum uma vez que seu preço é reduzido quando comparado aos outros silicatos por ter um processo de produção mais simplificado. O silicato de sódio é composto por SiO_2 , Na_2O e H_2O , e a relação molar $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ representa um parâmetro importante para sua classificação, sendo assim, quanto menor esta relação maior será o pH da (PROVIS & VAN DEVENTER, 2009), sendo este módulo ajustado conforme as características necessárias à composição do material que se deseja (LONGHI, 2015). Estudos realizados por Zhang et al. (2012) (2013) mostraram que o uso de silicato de sódio como ativador proporciona maiores benefícios, quando comparado somente ao uso do hidróxido de sódio. Isto ocorre, devido a um incremento na cinética das reações durante o processo de geopolimerização, que reflete em melhores propriedades mecânicas, principalmente nas idades iniciais.

De acordo com o que foi exposto nos trabalhos de Longhi *et al.* (2015); Sagoe-Crentsil e Weng (2007), sistemas com base em silicatos apresentam os processos de dissolução e condensação quase simultaneamente, comparados aos sistemas ativados com NaOH. Isto ocorre devido ao fato de que a condensação entre as espécies $[Al(OH)_4]^-$, provenientes da dissolução do precursor, e as unidades monoméricas de silicato originárias do ativador alcalino, ocorre de forma bastante rápida. As espécies de sílica diluídas no ativador são consumidas progressivamente em conformidade com as espécies $[Al(OH)_4]^-$ que são liberadas durante a dissolução do precursor. A coexistência destas espécies no início da dissolução e a sua rápida formação de compostos oligoméricos conduz a um incremento da cinética de formação do gel geopolimérico, e por tanto um incremento do desempenho mecânico em idades iniciais. No caso de sistemas ativados exclusivamente com NaOH, a liberação das espécies ativas de Si ocorre durante a dissolução do precursor e sua interação com $[Al(OH)_4]^-$ ocorre em tempo mais prolongados e mais lentamente nas primeiras idades (LONGHI *et al.*, 2015).

Os geopolímeros foram inicialmente designados por Davidovits (1994) como Polisialatos, sendo Sialato uma abreviação para silício-oxi-alumínio. Esses Polisialatos são polímeros formados por uma rede de tetraedros constituídos por SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente, onde todos os oxigênios são compartilhados. Tem-se então um material representado empiricamente pela equação:



Onde $z \geq 1$, M é um cátion (K, Na, entre outros), n é o grau de policondensação e w possui um valor em torno de 7, gerando uma rede tridimensional desordenada como é ilustrado na Figura 8. Assim como já citado anteriormente, esta categorização não representa a real estrutura dos produtos de reação formados (PROVIS e van DEVENTER, 2009).

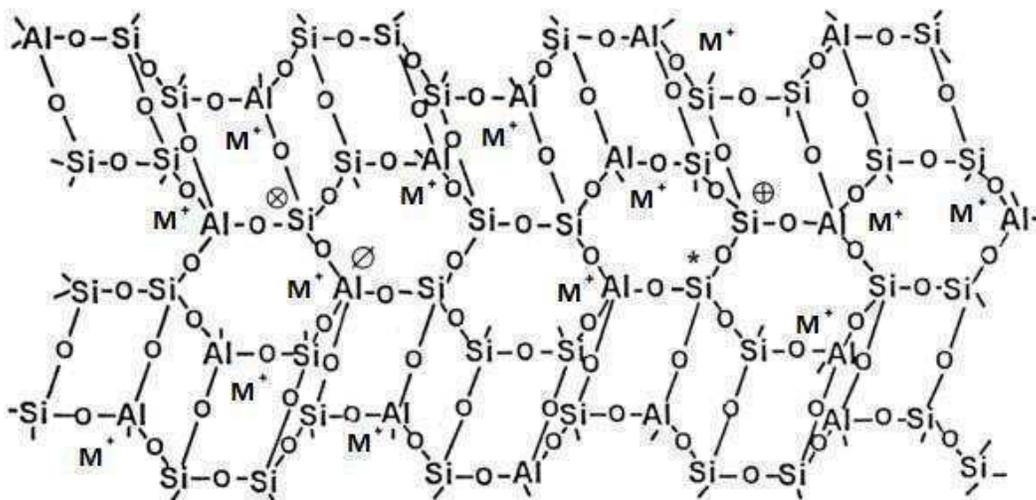


Figura 8 - Rede tridimensional desordenada do geopolímero (Adaptado a partir de BARBOSA, MACKENZIE & THAUMATURGO, 2000; DAVIDOVISTS & QUENTIN, 1991)

A ampla variedade de propriedades e características dos geopolímeros depende fundamentalmente das condições de processo dos mesmos e das matérias primas utilizadas. Desta forma estes podem apresentar elevada resistência à compressão, pouca retração, variados tempos de pega, resistência a ácidos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica (DUXSON et al., 2007b). Sendo este um material sintetizado por meio de reações químicas é importante que se compreenda o mecanismo pelo qual ele foi formado (PROVIS, 2013). Esse processo é denominado geopolimerização e será descrito no próximo tópico.

2.2.1 Processo de geopolimerização

Em uma primeira tentativa de explicar e ilustrar tal processo, Glukhovsky, entre os anos de 1950 e 1970, propôs um modelo, que com o passar dos anos foi aprimorado, passando a ser explicado por diversos pesquisadores como um processo que consiste em quatro fases basicamente: dissolução, precipitação de espécies ativas, condensação e re-solidificação (PROVIS, 2013). Estas mesmas etapas foram denominadas por Xu (2002) de lixiviação, difusão, condensação e endurecimento.

Dessa forma, acredita-se que a formação do gel geopolimérico pode ser similar com a síntese das zeólitas¹³, porém é importante ressaltar que o mecanismo exato responsável por este processo ainda é objeto de estudo de muitos pesquisadores (MELO, 2011). A Figura 9 apresenta um modelo conceitual dessa definição.

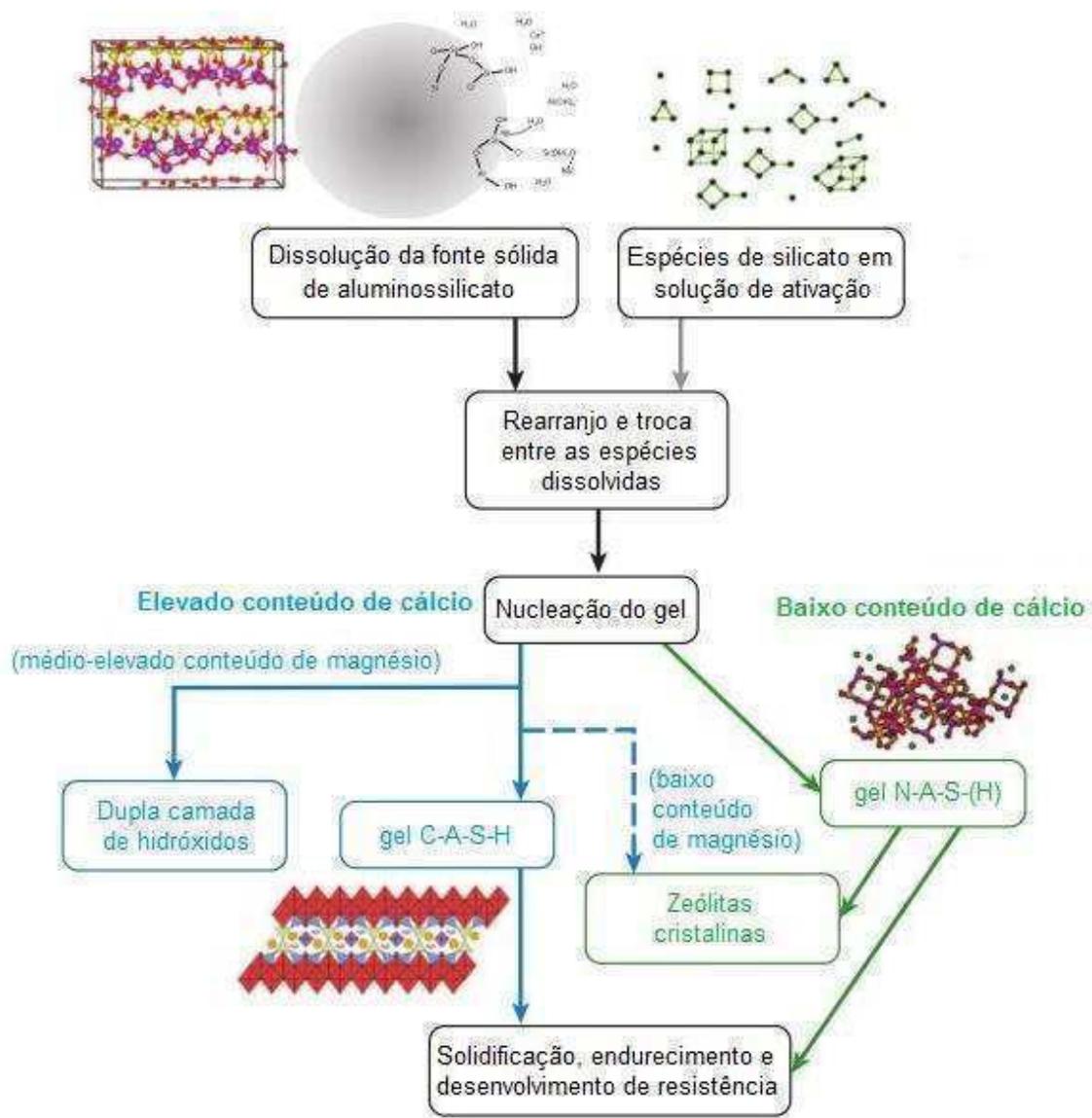


Figura 9 - Modelo conceitual de geopolimerização (Adaptado a partir de Provis e Bernal (2014))

¹³Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos utilizados amplamente na indústria como catalisadores sintéticos, principalmente nas refinarias de petróleo (BRAGA & MORGON, 2007).

Tratando-se de um caso de ativação alcalina, tem-se que a geopolimerização é um processo mediado por uma solução. Sendo assim, as reações que ocorrem entre a solução alcalina de ativação e os precursores sólidos de aluminossilicatos irão definir a natureza do produto formado (PROVIS, 2013). Quando são utilizados precursores com baixos teores de Ca, o principal produto formado é um gel de (N,K)-A-S-H¹⁴, que se apresenta de forma desordenada com curto alcance, baixa cristalinidade e elevado grau de reticulação para a posterior formação de estruturas tridimensionais (GARTNER & MACPHEE, 2011).

A dissolução depende de algumas características específicas da superfície do material, sendo que a dissolução de materiais amorfos ocorre rapidamente quando na presença de um ambiente com elevado pH, o que causa uma saturação de aluminossilicatos, permitindo o início da formação de uma cadeia pelo rearranjo das ligações (DUXSON et al., 2007a). Sharp, Macphee, & Gartner (2010) comentam que com a etapa de dissolução surgem mecanismos de condensação entre as unidades monoméricas liberadas do precursor durante a sua dissolução, resultando na formação de ligações tridimensionais, as quais são responsáveis pelo desenvolvimento da microestrutura e da resistência mecânica.

Desta forma, na fase de dissolução/lixiviação os aluminossilicatos (Al-Si) dos precursores lixiviam da superfície das partículas liberando-se na solução. Por meio da ação dos íons hidróxidos dos ativadores, os aluminatos e silicatos são difundidos para a fase aquosa. Este processo depende da concentração da solução alcalina, do cátion metálico alcalino utilizado como ativador, tamanho das partículas, área específica do material e o teor de Al-Si nas fontes (MELO, 2011).

O uso de silicato de sódio como ativador influencia no desenvolvimento da microestrutura do gel geopolimérico por permitir uma condensação mais rápida e controlar a polimerização da sílica e da alumina (WENG & SAGOE-CRENTSIL, 2007). A dissolução do precursor inicia com a ruptura das ligações Al-O (por apresentarem uma menor energia de ligação). A ruptura das ligações Si-O requer maior tempo e maior alcalinidade, sendo assim a liberação das espécies ativas Si(OH)₄ é mais lenta. A presença dessas espécies já dissolvidas, provenientes do ativador, faz com que a medida que ocorra a liberação das

¹⁴S=SiO₂, H= H₂O, N= Na₂O, K=K₂O, A= Al₂O₃

espécies $\text{Al}(\text{OH})_3$ estas se unam imediatamente com o silício do ativador. Isto contribui com a formação de produtos de reação em tempos mais curtos e, portanto, com um maior desempenho mecânico.

Na etapa de difusão/rearranjo são formadas preferencialmente ligações do tipo Al-O-Si, esse processo libera a água consumida na etapa anterior, a qual permanece nos poros do gel, formando a estrutura bifásica do geopolímero água/gel (XU, 2002). Com maiores teores de Si pode-se conseguir uma distribuição desta água em pequenos poros, o que acarretaria melhorias nas propriedades mecânicas do material (DUXSON et al., 2005).

Elevadas temperaturas, pH e tamanho atômico do cátion metálico alcalino beneficiam a fase de condensação. Nesta etapa ainda pode ocorrer lixiviação e difusão entre as superfícies das partículas e a fase gel (DUXSON et al., 2005). Desta forma o sistema continua a se rearranjar e reorganizar, aumentando a conectividade das ligações do gel, resultando na formação de uma rede tridimensional, sendo que tal reação ocorre de forma contínua (DUXSON et al., 2007a).

A variação na relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modifica significativamente o grau de polimerização das espécies dissolvidas em soluções alcalinas de silicato, e isto influencia na estrutura e nas propriedades dos géis geopoliméricos assim sintetizados (DUXSON et al., 2007b). De Silva, Sagoe-Crenstil & Sirivivatnanon (2007) ressaltam ainda que pequenas variações nas concentrações de Si e Al também podem afetar drasticamente as propriedades dos geopolímeros.

Atualmente são encontrados na literatura três diferentes métodos para expressar as condições de ativação utilizadas (KIRCHHEIM e RODRIGUEZ, 2014¹⁵):

(1) O ativador alcalino é preparado inicialmente com uma concentração molar dada a partir da dissolução do hidróxido de sódio (geralmente maior que 8 M). A quantidade de ativador alcalino é ajustada a partir de uma relação entre o ativador alcalino e o precursor. Este método foi um dos primeiros utilizados e aplicados nos diferentes sistemas, independentemente do tipo de precursor usado (rico ou pobre em Ca). Cabe resaltar que

¹⁵ Notas de aula apresentadas na disciplina de Tópicos Especiais em Engenharia – Cimentos Alternativos, ministradas pela Prof^a Ana Paula Kirchheim e Dr. Erich David Rodriguez na UFRGS em 2014/2.

este método só foi utilizado para condições de ativação com base exclusivamente em NaOH e sem a utilização de silicatos solúveis. Com o avanço do conhecimento e desenvolvimento destes materiais, este método foi trocado por outros que permitem calcular com maior exatidão a concentração de ativação.

(2) Relações molares totais: para o caso de sistemas geopoliméricos (baixo conteúdo de Ca) vem sendo utilizadas as expressões de relações molares totais de M_2O/Al_2O_3 (onde M pode ser Na ou K, dependendo do hidróxido utilizado), SiO_2/Al_2O_3 e Na_2O/H_2O . A alcalinidade do sistema é ajustada a partir da incorporação de KOH ou NaOH em proporções ajustadas para alcançar valores de $Na_2O/Al_2O_3 \sim 1$. Do mesmo modo, o conteúdo de silicatos solúveis (proveniente da incorporação de silicatos solúveis) é ajustado pela relação molar total SiO_2/Al_2O_3 . De acordo com a literatura, os valores ótimos, com o quais se conseguem as resistências mecânicas mais elevadas nos sistemas geopoliméricos com base em metacaulim correspondem a: $Na_2O/Al_2O_3 \sim 1$ (DUXSON *et al.*, 2007; ROWLES e O'CONNOR, 2003) e $3 < SiO_2/Al_2O_3 < \sim 4.5$ (DUXSON *et al.*, 2007; RODRÍGUEZ *et al.*, 2009). No entanto, embora este método tenha sido amplamente utilizado, só é útil nos sistemas em que o conteúdo de fases de SiO_2 e Al_2O_3 do precursor, são em sua maioria amorfos ou se conhece com exatidão a fração solúvel destes compostos.

(3) Um método amplamente utilizado, principalmente em sistemas com base em escória, é a incorporação de um agente alcalino expresso em uma porcentagem em massa de M_2O em função da quantidade de precursor e ativador. A incorporação dos silicatos solúveis é ajustada a partir do módulo da solução (M_s) expresso como SiO_2/Na_2O . Cabe ressaltar que esta relação molar só faz referência à fração de espécies de SiO_2 e Na_2O presentes no ativador alcalino. Por ser este um método mais simples de compreender e de não contar com as restrições relacionadas à reatividade do precursor, é o método seguido e utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

2.2.2 Classificações e características

De acordo com as distintas composições dos componentes cimentantes dos ligantes álcali-ativados, estes podem ser classificados basicamente de cinco maneiras diferentes (SHI, KRIVENKO e ROY, 2006; SHI *et al.*, 2012).

- a) cimentos álcali-ativados a base de escória;
- b) cimentos álcali-ativados a base de pozolanas;
- c) cimentos álcali-ativados a base de óxido de cálcio, pozolana/escória;
- d) cimentos álcali-ativados a base de misturas de minerais de aluminato de cálcio;
- e) cimentos álcali-ativados a base de misturas de cimento Portland (cimentos híbridos).

(a) Os sistemas álcali-ativados produzidos com escórias são os mais amplamente estudados, principalmente entre as décadas de 80 e 90. Tem-se como os principais responsáveis pelo desempenho destes cimentos a natureza das escórias e a dosagem dos ativadores utilizados, podendo até apresentar resistências mecânicas mais elevadas quando comparados ao cimento Portland. Além de na maioria das vezes serem menos permeáveis à água e a cloretos, e mais resistentes à corrosão por ataques ácidos, de cloretos e sulfatos. Fazem parte desta categoria as escórias de fósforo, e os sistemas compostos por escória de alto forno e cinza volante, escória de alto forno e escória de aço, escória de alto forno e MgO e escória de alto forno e múltiplos componentes do cimento (SHI, JIMÉNEZ e PALOMO, 2011; SHI *et al.*, 2012).

(b) Quando se trata de cimentos álcali-ativados a base de materiais pozolânicos, são possíveis os sistemas com metacaulim, com cinza volante, com “soda lime glass” e com pozolanas naturais (solos vulcânicos). Para tais cimentos podem ser utilizados como ativadores apenas um hidróxido e um silicato alcalino. Quando curados em temperaturas ambientes apresentam baixas resistências e alta retração. Estes cimentos apresentam boa resistência à água e ácidos (SHI, JIMÉNEZ e PALOMO, 2011; SHI *et al.*, 2012).

O principal produto destes sistemas cimentícios é o gel N-A-S-H, tendo a possibilidade de se obter uma mistura entre géis N-A-S-H, quando realizados tratamentos hidrotérmicos, podem ser, também, identificadas zeólitas nos produtos formados. De qualquer forma são indicadas curas a altas temperaturas e alta concentração de álcalis nos ativadores para estes sistemas (SHI, JIMÉNEZ e PALOMO, 2011; SHI *et al.*, 2012).

(c) As argamassas de cal e pozolanas estão entre os materiais de construção mais antigos, os quais foram amplamente utilizados por operários Romanos para a construção de archedutos, pontes, muros de arrimo e edifícios (HAZRA, P. C. e KRISHNASWAMY, V.S¹⁶. APUD SHI, JIMÉNEZ e PALOMO, 2011). Apesar de terem perdido mercado após o surgimento do cimento Portland, devido ao seu baixo custo e durabilidade, este tipo de cimento ainda continuou sendo atrativo para determinadas aplicações. Após receberem ativação alcalina, particularmente com sulfatos, estes sistemas melhoraram o desenvolvimento de suas características e resistência mecânica. As possíveis combinações destes cimentos englobam: pozolanas naturais, cinzas volantes, metacaulim e escórias de alto forno. Desta forma, somente hidróxidos e sulfatos alcalinos podem ser utilizados como ativadores (SHI, JIMÉNEZ e PALOMO, 2011; SHI *et al.*, 2012). A ativação alcalina pode dobrar ou triplicar a resistência mecânica desses cimentos principalmente nas idades iniciais. O principal produto de reação formado é o gel C-A-S-H. (ALONSO e PALOMO, 2001; PALOMO *et al.*, 2007).

(d) As três principais combinações encontradas para os cimentos álcali-ativados a base de misturas de minerais e aluminato de cálcio (CAC), incluem o metacaulim, pozolanas e a cinza volante. Este tipo de cimento álcali-ativado surge com o objetivo de dispor uma fonte rica em alumina reativa para complementar os sistemas, visto que normalmente são mais abundantes matérias primas que possuam teores elevados de sílica reativa (SHI, JIMÉNEZ e PALOMO, 2011; SHI *et al.*, 2012). Isto porque sabe-se que os materiais de aluminossilicatos podem ser ativados por álcalis se os mesmo apresentarem solubilidade em meio básico, e elevada disponibilidade de Al_2O_3 e SiO_2 no meio para as reações ocorrerem (CARRASCO, JIMÉNEZ e PALOMO, 2007; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2007). Desta forma, proporções de até 30% de CAC pode ser utilizado como uma fonte de Al reativo para materiais de elevado teor de sílica reativa mas baixos teores de alumina reativa. Com isso é obtido um gel primário N-A-S-H como produto de reação da ativação alcalina destes materiais (SHI, JIMÉNEZ e PALOMO, 2011; SHI *et al.*, 2012).

¹⁶ P.C. Hazra and V.S. Krishnaswamy, Natural pozzolans in India, their utility, distribution and petrography, Records of the Geological Survey of Indian, Vol. 87, Part 4, 675–706.

Sendo assim, cada categoria engloba diversas possibilidades de combinações entre precursores (binárias/ternárias), das quais pode-se obter as mais distintas características químicas, físicas e morfológicas. Enquanto a maioria destes grupos são considerados “livres de cimento”, os chamados cimentos híbridos utilizam, ainda que em pequenas quantidades (menos de 20% em massa), o cimento Portland na sua composição.

(e) Os cimentos híbridos alcalinos têm sido tema de estudos mais recentes dentro da ativação alcalina (NATH e SARKER, 2014, 2015; SHI, JIMÉNEZ e PALOMO, 2011). Diversos trabalhos foram desenvolvidos buscando combinar as características positivas do tradicional cimento Portland com as dos materiais álcali-ativados (MEJÍA *et al.*, 2015). Desta forma, segundo (GARCIA-LODEIRO, JIMÉNEZ e PALOMO, 2013) nestes sistemas dois géis de natureza cimentante coexistem, o C-(A)-S-H (produto hidratado do cimento Portland) e o N-A-S-H (proveniente da álcali ativação dos aluminossilicatos).

A principal vantagem apontada no desenvolvimento dos cimentos híbridos tem sido o aumento da reatividade dos precursores e a melhora das propriedades dos respectivos sistemas cimentantes nas primeiras idades (SHI, JIMÉNEZ e PALOMO, 2011; SHI, KRIVENKO e ROY, 2006). Como consequência dessas melhoras tem-se, no caso do uso com cinzas volantes, a diminuição das temperaturas usuais de cura dos sistemas e/ou viabilizando de acordo com o objetivo a cura ambiente (NATH e SARKER, 2015). Isto ocorre devido ao fato da reação de hidratação do cimento Portland ser um processo exotérmico, o que acaba colaborando com a diminuição de gastos energéticos do sistema (PHOO-NGERNKHAM *et al.*, 2013). Para sistemas com elevados teores de cimento Portland tem-se como um ativador efetivo o Na_2SO_4 , já quando usados baixos teores de cimento Portland o silicato de sódio se mostra um ativador mais eficiente (SHI, KRIVENKO e ROY, 2006). A presença do cimento Portland durante a hidratação, contribui para aumentar o conteúdo de espécies ativadas de Si, Al e Ca durante a ativação, sendo estas liberadas mais rapidamente devido ao maior grau de dissolução do cimento Portland frente a um precursor de baixa reatividade. Isto contribui para um rápido crescimento do gel em poucas idades de cura, contribuindo para o aumento de resistência. Sendo assim, sob essas condições os produtos de hidratação do cimento Portland (tais como

Ca(OH)₂, monosulfoaluminatos, etringita, e outros produtos de hidratação) não são identificados (MEJÍA *et al.*, 2015).

Mejía *et al.* (2015) apontam que diante dos resultados obtidos em diversas pesquisas, os cimentos híbridos tem a sua comercialização para a indústria da construção considerada altamente viável. Mas, assim como para todas as outras categorias dos cimentos álcali-ativados, os autores expõem que a falta de políticas, investimentos e condições de comercialização são os principais responsáveis pelo atraso do sucesso do uso em grande escala dessa tecnologia.

O uso dos geopolímeros e suas propriedades vem sendo explorados tanto no âmbito científico quanto industrial em áreas como química inorgânica moderna, químico-física, química dos colóides, mineralogia, geologia e outros tipos de processos tecnológicos de engenharia (DAVIDOVITS, 2008). De uma perspectiva ambiental os geopolímeros se destacam, com relação ao cimento Portland, por sua produção emitir baixos teores de CO₂ além do reduzido consumo energético (DUXSON *et al.*, 2007b).

Ainda assim, quando usados na produção de concreto, pode-se desenvolver propriedades técnicas que atendem quase todos os requisitos de desempenho aplicadas aos concretos regulares à base de cimento Portland. As aplicações podem variar de imobilização de resíduos nucleares a fabricação de componentes da infra-estrutura (PROVIS & BERNAL, 2014). Os álcali-ativados podem ainda servir como material cerâmico, cimentos alternativos, tintas protetoras, entre outros, tudo isso depende de um grande número de variáveis como tipo de precursor, condições de ativação, desempenho mecânico desejado, etc. Cabe ressaltar que é improvável que em uma única formulação consiga-se o melhor desempenho em todas as áreas, de modo que o material tem que ser otimizado para a aplicação pretendida (PROVIS & BERNAL, 2014).

Apesar de se saber que qualquer material com teores elevados de Al₂O₃ reativo e espécies de SiO₂ pode ser ativado alcalinamente, tem-se um cenário onde as cinzas volantes, e as escórias de alto forno são os principais precursores utilizados para a produção e comercialização (ainda que muito recente) dos cimentos álcali-ativados (DUXSON e PROVIS, 2008). Uma vez que tais resíduos passaram a subprodutos da indústria

cimenteira, a implantação destes novos materiais de maneira comercial e em grande escala passa por dificuldades. Desta forma crescem as pesquisas para o desenvolvimento do uso de diferentes tipos de resíduos urbanos, industriais e de mineração como possíveis precursores para sistemas álcali-ativados (BERNAL *et al.*, 2016; van DEVENTER, PROVIS e DUXSON, 2011). Além disso, estes podem sinalizar uma opção de baixo custo para a produção de material álcali-ativado, visto que a crescente demanda das cinzas volantes e escórias de alto forno para produção de cimento Portland acarretou em um maior custo associado de aquisição destes subprodutos (PROVIS e van DEVENTER, 2014).

2.2.3 Geopolímeros com base em cinza de fundo

O uso de cinzas de fundo na síntese de cimentos alternativos, além de agregar valor a esta matéria, pode ajudar tanto na solução dos problemas provenientes do descarte deste resíduo, como também, auxiliar na redução do uso de cimento Portland (BOONSERM *et al.*, 2012). Isto porque são geradas enormes quantidades dessas cinzas e as mesmas são depositadas em aterros sanitários, processo esse que pode levar a problemas ambientais, além do inconveniente devido aos custos originados no seu transporte e deposição (CHINDAPRASIRT *et al.*, 2009; TOPÇU, TOPRAL & UYGUNOGLU, 2014).

Um estudo desenvolvido por Jaturapitakkul & Cheerarot (2003) mostrou que cinzas de fundo com finuras adequadas podem servir como pozolanas na produção de concretos de cimento Portland com resistência mecânica relativamente alta. No Brasil, apesar de a cinza de fundo também não ser reconhecida como sendo material pozolânico, pela NBR 12653 (2014), teve este comportamento observado em experiência realizada pela Fundação de Ciência e Tecnologia (Cientec), na qual ficou demonstrado que as cinzas de fundo, assim como as cinzas volantes, possuem capacidade de formar compostos com propriedades pozolânicas, reagindo com a cal em presença de água (ROHDE *et al.*, 2006).

Chindaprasirt *et al.* (2009), em um dos primeiros estudos relativos à utilização da cinza de fundo em sistemas álcali-ativados, comparou sistemas geopoliméricos produzidos com cinza volante e cinza de fundo (ambos com teor de CaO de ~16,5%). Como era de se esperar, os geopolímeros de cinza volante apresentaram resistências à compressão consideravelmente maiores que os sistemas com base em cinza de fundo, devido à maior

reatividade e teor de fases amorfas presentes na cinza volante. Mesmo assim, os geopolímeros de cinza de fundo formulados com uma proporção molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,05 e razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,05 apresentaram resistência à compressão de 18 MPa após cura térmica a 65°C durante 48 h. Outros autores relataram desempenhos mecânicos maiores com materiais à base de cinza de fundo quando são utilizadas diferentes condições de síntese e matérias primas (BOONSERM et al., 2012; TOPÇU, TOPRAK & UYGUNOGLU, 2014).

Trabalhos realizados com cinzas de fundo na síntese de argamassas geopoliméricas mostram que, apesar de suas características menos reativas, foi possível alcançar resistências próximas a 45 MPa aos 7 dias, com cura a 75°C por 48 h, relação ativador alcalino/cinza de fundo de 0,597 e silicato de sódio/hidróxido de sódio de 1,50 (SATA, SATHONSAOWAPHAK & CHINDAPRASIRT, 2012). Topçu, Toprak & Uygunoglu (2014) produziram argamassas geopoliméricas com sistemas de proporções molares de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,05 e 5,0 respectivamente (ou concentração de ativação de 12% de Na_2O , com solução de ativador com módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 0,33) e cura a 80°C durante 20 h, que obtiveram resistência à compressão de $\sim 25\text{MPa}$. Outro estudo recente de Kim *et al.* (2012) obteve 52 MPa, aos 28 dias de cura, quando desenvolvidas argamassas também à base de cinzas de fundo, com relação ativador alcalino/cinza de fundo igual a 0,55 e cura a 60°C por 48 h.

Como identificado por Sathonsaowaphak, Chindaprasirte & Pimraksa (2009) em sistemas com cimento Portland, a aplicação de tratamentos mecânico pode aumentar a reatividade das cinzas de fundo, e dessa forma foram produzidas argamassas geopoliméricas com melhor desempenho mecânico e trabalhabilidade. Assim como nos geopolímeros tradicionais a base de cinza volante ou metacaulim, a trabalhabilidade dos geopolímeros a base de cinza de fundo aumenta com maiores concentrações de ativadores alcalinos e maiores proporções de água/ligante. Por outro lado, a presença de silicato de sódio reduz progressivamente a trabalhabilidade das misturas frescas e a resistência à compressão máxima (48 MPa) foi alcançada com uma relação de silicato de sódio/ NaOH de 1,50 em uma solução alcalina com concentração de 10 M (SATHONSAOWAPHAK, CHINDAPRASIRT & PIMRAKSA, 2009).

Outra maneira que se tem para melhorar o desempenho mecânico dos geopolímeros à base de cinza de fundo é por meio da inclusão de precursores de maior reatividade nas misturas. Boonserm *et al.* (2012) produziram geopolímeros à base de cinza volante e cinza de fundo, os quais apresentaram um aumento progressivo da resistência à compressão quanto maior foi o teor de cinza volante no sistema. A resistência à compressão de uma mistura entre cinza de fundo e cinza volante de 50/50 apresentou resultados 33% mais elevados quando comparados aos sistemas geopoliméricos com base unicamente em cinza de fundo. Desta forma, a melhoria do desempenho mecânico foi atribuída à maior reatividade da cinza volante, assim como o seu maior teor de CaO (~25%), o que contribuiu para a formação de fases tipo C-S-H¹⁷ adicionais.

No Brasil, Boca Santa (2012) desenvolveu um trabalho em pasta com cinza de fundo em combinação ao metacaulim, onde foram variadas as proporções desses dois precursores e testadas diferentes concentrações de ativador, os resultados obtidos chegaram a valores de 20 MPa para uma concentração de NaOH de 15 mol/L em uma relação de 2:1 (CP:MK). Já no trabalho de Longhi (2015), também realizado em pasta, foi utilizado metacaulim proveniente do resíduo de beneficiamento de caulim como principal precursor e cinza de fundo, porém ambos os materiais tiveram a granulometria ajustada de modo a propiciarem uma maior reatividade aos precursores. Com a concentração de sódio dosada para a relação molar Na₂O/Al₂O₃ = 1, obteve-se valores de até 80 MPa com a combinação de 75% metacaulim e 25% cinza de fundo como precursores e silicato de sódio como parte do ativador alcalino. Na ativação apenas da cinza de fundo com diâmetro médio de partícula de 17,4 µm, o autor obteve valores de até 48 MPa de resistência mecânica com o teor de sódio ajustado para a relação molar Na₂O/SiO₂ = 0,15. Os melhores valores foram obtidos com a adição de silicato de sódio como parcela do ativador, sendo esta realizada para uma relação molar SiO₂/Al₂O₃ = 7,0.

Tendo em vista que o desenvolvimento de geopolímeros com base em cinza de fundo é recente, existem ainda poucos relatos relacionados ao seu desempenho quando expostos a ambientes agressivos com a finalidade de se prever o seu comportamento real durante a vida útil. Sata *et al* (2012) estudaram geopolímeros de cinza de fundo moída em diferentes

¹⁷C= CaO, S= SiO₂, H= H₂O:

tempos quando expostos em soluções de 3% de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 5% de solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4). As argamassas geopoliméricas exibiram um desempenho excelente após a imersão de Na_2SO_4 ou H_2SO_4 , o que ainda poderia ser melhorado, segundo os autores, com a redução do tamanho da partícula da cinza de fundo utilizada, visto que esta possuiria poros menores e subsequente menor permeabilidade (CHOTETANORM & CHINDAPRASIRT, 2013). A redução da resistência à compressão e alterações na estabilidade dimensional são mais baixas comparados à sistemas tradicionais de argamassa de cimento Portland expostos sob condições semelhantes (SATA, SATHONSAOWAPHAK & CHINDAPRASIRT, 2012). Outros estudos com sistemas a base de cinza de fundo sintetizados com diferentes concentrações de álcali (8-16% de Na_2O) apresentaram um perda de resistência de 20% após 30 ciclos de gelo e degelo (TOPÇU, TOPRAK & UYGUNOGLU, 2014).

Pimraksa et al. (2013) recentemente avaliaram uma cinza de fundo previamente moída a qual foi tratada magneticamente a fim de reduzir o teor de ferro para produção de zeólitas para encapsulamento de metal pesado. K-Natrolite e K-A-S-H-zeólita foram sintetizados a 100-110°C durante 24 h utilizando soluções de 7 M e 9 M de KOH, respectivamente. A inclusão destes materiais sintetizados em sistemas de cimento Portland permitiu o eficiente encapsulamento de Cr (~98%), Ni (~98%) e Cd (~85%). Como outra forma de utilização da cinza de fundo, a mesma já foi avaliada servindo de agregado artificial em geopolímeros com base em cinza volante expostos a diferentes temperaturas (HARDJITO & FUNG, 2010).

Sendo assim, as diferenças na composição química, no grau de amorfismo e na distribuição granulométrica das partículas das cinzas de fundo produzidas em diferentes plantas termoelétricas, tornam evidente e esclarecem a variabilidade no desenvolvimento e otimização da formulação dos sistemas álcalis-ativados. Na Tabela 1 são apresentadas diferentes composições de cinzas de fundo, utilizadas em estudos com ligantes álcali-ativados, observadas por alguns pesquisadores.

Tabela 1 - Composição de cinzas de fundo observadas pelo mundo (Adaptado de Antunes Boca Santa *et al.* (2013); Boonserm *et al.* (2012); Chindaprasirt *et al.* (2009); Jang *et al.* (2015); Kim *et al.* (2012b); Sathonsaowaphak, Chindaprasirt e Pimraksa (2009); Topçu, Toprak e Uygunoğlu (2014); ul Haq, Kunjalukkal Padmanabhan e Licciulli (2014); Xie e Ozbakkaloglu (2015); Xu *et al.* (2010))

Autor	Chindaprasirt et al.	Sathonsaowaphak et al.	Xu et al.	Kim et al.	Boonserm et al.	Antunes Boca Santa et al.	Topçu et al.	Haq et al.	Jang et al.	Xie & Ozbakkaloglu
Origem cinza	Tailândia	Tailândia	China	Coréia do Sul	Tailândia	Brasil	Turquia	Itália	Coréia do Sul	Austrália
Ano	2009	2009	2010	2012	2012	2013	2014	2014	2015	2015
SiO ₂	38,8	39,3	61,17	58,3	35,5	59,8	51,51	46,2	50,1	54
Al ₂ O ₃	21,3	21,3	26,78	22,2	16,8	25,2	18,76	27	26,9	25
Fe ₂ O ₃	12,1	13,5	4,35	7,62	15,1	4,5	9,57	10,61	10,8	4
CaO	16,5	16,5	2,06	4,4	13	1,3	5,08	9,07	3,95	5
TiO ₂	0,8	-	0,95	-	0,3	1,1	-	2,6	2,52	2
K ₂ O	2,5	2,1	1,54	-	1,8	2,3	2,56	1,41	4,22	1

Uma vez que a geração de energia é essencial do ponto de vista social e econômico, embora ainda em desenvolvimento a substituição do carvão por combustíveis de fontes renováveis, tem-se um panorama que mostra o crescente uso das centrais termoelétricas e consequentemente um grande volume de resíduos gerados a cada ano. Sendo assim, com base nos estudos apresentados e que ainda estão em desenvolvimento, o uso da cinza de fundo como matéria prima na síntese de ligantes geopoliméricos, se mostra uma opção viável à necessidade de encontrar um método de gestão de resíduos mais ambientalmente eficiente para esta indústria.

2.2.4 Precursores secundários (E-CAT e LAA)

De forma a contextualizar os outros dois resíduos também utilizados como precursores nesta pesquisa, segue uma breve definição dos mesmos.

O catalizador de equilíbrio (E-CAT), também conhecido como catalizador gasto ou exausto, é um produto formado por zeólitas ou outros tipos de aluminossilicatos, amplamente utilizado em refinarias de petróleo para a obtenção do GLP, gasolina e diesel, por exemplo. Durante o processo de craqueamento, o catalisador sofre desativação do componente ativo, colapso da estrutura cristalina e envenenamento por compostos metálicos, sendo substituído em parte por outro virgem, enquanto conseguir manter o percentual de conversão (CUNHA, 2012). Uma vez que este catalisador perde a sua atividade (se torna “gasto”), se o mesmo não puder ser eficazmente ou economicamente regenerado, ele é descartado e tratado como resíduo (BERNAL *et al.*, 2016). Quando não

depositado em aterros, o resíduo catalítico é vendido para cimenteiras onde serve de fonte de sílica e alumina no processo de clínquerização do cimento (CUNHA, 2012).

De acordo com estudos desenvolvidos nos últimos anos, este resíduo demonstrou potencial para a produção de cimentos álcali-ativados, podendo desenvolver resistência à compressão elevada (dependendo da dosagem) e sendo muitas vezes utilizado como precursor único como mostrado por Rodríguez *et al.* (2013); Tashima *et al.* (2012, 2013); Trochez *et al.* (2015). Cabe ressaltar que a reatividade deste resíduo varia muito conforme a sua fonte, natureza do catalizador de origem, ciclos de uso, mineralogia e distribuição de tamanho de partículas (PACEWSKA, WILINSKA e KUBISSA, 1998; PACEWSKA *et al.*, 2002).

O lodo de anodização do alumínio (LAA) proveniente do beneficiamento do alumínio, é um resíduo rico em alumina, possuindo altos teores quando seco ou calcinado (COSTA, 2013). Este processo de oxidação forçada do alumínio, confere ao material proteção contra a ação de agentes oxidantes externos, elimina irregularidades superficiais, proporciona à superfície alta resistência à abrasão, corrosão e intempéries, além de ser responsável pelo aspecto decorativo do produto final (SILVA, 1981).

Este resíduo deve passar por um tratamento físico-químico que o faça atingir limites previstos na legislação ambiental para a descarga de efluentes, uma vez que este se encontra em forma líquida, concentrado ou diluído (SARTOR, 2006). Em função do complexo manuseio deste subproduto, durante anos o mesmo nunca teve uma aplicação relevante, sendo então depositado em aterros sanitários (GOMES, 2005).

Nos últimos anos com as crescentes exigências ambientais, elevados custos de deposição e de transporte, estudos visando uma utilização ampla desses lodos tem sido desenvolvidos, principalmente na área de produtos e pigmentos cerâmicos. Além disso, pesquisas mais recentes e inovadoras, buscaram o uso do LAA em cimentos cálcio sulfoaluminato belíticos e belíticos como o desenvolvido por Costa (2013) e Pereira (2006). Este resíduo de coloração branca acinzentada e inodoro é classificado como não tóxico, volumoso, com baixo peso específico, constituído majoritariamente por água, hidroxissulfatos de alumínio e aluminatos sódicos em forma coloidal (RIBEIRO *et al.*, 2002).

Sartor (2006) mostrou, caracterizando amostras de LAA de diferentes indústrias Brasileiras em diferentes regiões, que em média os mesmos apresentam 85% de umidade, e que quando calcinados em forno tipo mufla durante duas horas, com temperatura máxima de 1200 °C, observa-se nas suas composições 94% de Al_2O_3 . Apesar de se tratar de um resíduo de elevado teor de alumina, este ainda não é difundido no uso como precursor sólido em ligantes geopoliméricos, tendo um dos seus primeiros estudos nesta área realizados por Ren *et al.* (2014) no uso para encapsulamento de rejeitos de minas de extração de cobre.

2.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Tendo em vista a contínua produção da cinza de fundo, os passivos já existentes, e a consequente contaminação dos solos e água, este resíduo passou a receber uma atenção maior no que diz respeito a políticas de disposição e reaproveitamento. Diversos estudos realizados nos últimos anos mostraram algumas das possíveis maneiras de aproveitamento desta cinza, e tornaram notável o seu potencial de uso como precursor geopolimérico, devido principalmente a sua composição química.

Dentre as vantagens e desvantagens do seu uso, sabe-se que a baixa reatividade desta cinza pode ser melhorada por meio de beneficiamentos tais como moagem e/ou tratamentos térmicos. Outra alternativa à melhora da reatividade da cinza de fundo é o uso combinado com outros precursores disponíveis na região (de natureza mais reativa, e/ou de composição química complementar), conforme aqui apresentados, para então a produção de um cimento alternativo. Com este intuito os próximos capítulos mostram a caracterização dos materiais utilizados, os beneficiamentos testados para o uso da CF como principal precursor geopolimérico e os resultados obtidos em cada uma das etapas propostas.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 MÉTODO

O programa experimental a ser seguido tem a finalidade de viabilizar e desenvolver ligantes alternativos a partir de cinzas de fundo e colaborar para uma futura aplicação destes como matéria prima na produção de elementos pré-fabricados não estruturais. Este estudo faz parte de um grupo de projetos financiados pelo CNPq, FAPERGS e Programa *Newton* (Reino Unido/Brasil), que buscam o desenvolvimento de diferentes cimentos alternativos a partir de resíduos brasileiros.

O método experimental proposto se encontra dividido em diferentes fases: (1) seleção e caracterização das matérias primas, (2) síntese de sistemas geopoliméricos, (3) otimização dos geopolímeros e desenvolvimento de argamassa geopolimérica. Estas etapas se complementam e serão apresentadas com maiores detalhes na Figura 10.

Na **seleção e caracterização das matérias primas** buscou-se informações a respeito dos resíduos e subprodutos industriais localmente abundantes e disponíveis que pudessem apresentar características aptas a serem viáveis como precursores geopoliméricos. Tendo em vista os resultados positivos apresentados por Longhi (2015) e Longhi *et al.* (2015), este trabalho apresenta a continuidade nas pesquisas realizadas com a cinza de fundo fornecida por uma central termoelétrica do Rio Grande do Sul, porém com coletas distintas.

Cabe ressaltar aqui as principais diferenças entre a presente pesquisa e o trabalho realizado por Longhi (2015):

- a) uma vez coletadas em datas que distam entre si ~1 ano, tratam-se de cinzas de fundo com características diferentes;
- b) a principal matéria prima utilizada por Longhi (2015) foi o lodo de caulim calcinado (LCC) com proporções de 50 e 75% e cinza pesada nos teores de 50% e 25%;

Valorização de cinza pesada por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pastas e avaliação dos sistemas em argamassas.

- c) uma vez que o foco foi o LCC, sua síntese foi baseada em relações molares totais de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, não utilizadas no desenvolvimento deste trabalho;
- d) nesta pesquisa focou-se em uma melhor opção de dosagem de ativadores alcalinos para a cinza de fundo.

Para conhecer e avaliar as principais propriedades físico-químicas e características microestruturais desta cinza de fundo utilizada neste estudo foram realizados ensaios de caracterização utilizando diferentes técnicas instrumentais. Os ensaios propostos, assim como sua finalidade/importância, estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Ensaios realizados com a cinza de fundo

Técnica	Objetivo	Equipamento/Laboratório	Características
Difração de raio-x (DRX)	Análise cristalográfica qualitativa da matéria prima. Permite a identificação das fases mineralógicas dos precursores.	Philips X'Pert MPD Tubo PW 3373/00 detector PW 3011/10 LACER/UFRGS PanAlytical X'Pert MPD PW3373/00 (radiação Cu k) ILS/University of Sheffield	V: 1° ou 0,5°/min Passo: 0,02° 2 θ (5° a 75°) . Passo: 0,01° 2 θ (5° a 55°)
Fluorescência de raio-x (FRX)	Obtenção da composição de óxidos das matérias-primas. Possibilita o cálculo das relações entre os materiais precursores e ativadores.	Shimadzu, modelo XRF1800 LACER/UFRGS	-
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Análise da morfologia das partículas .	JMS 6060 CME/UFRGS	Voltagem 7 kV
Análise termogravimétrica (TGA)	Análise da variação da perda de massa ao longo do incremento de temperatura. Permite a identificação dos picos de perda de massa, que podem ser relacionada há um específico composto.	Shimadzu TA-60WS LACER/UFRGS Perkin Elmer TGA 4000 com espectrometro para análise de gases acoplado ILS/University of Sheffield	V: 10°C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de nitrogênio de 100ml/min. Temperatura entre 40°C e 1000°C
Área superficial BET	Verificação da área superficial dos materiais por meio da permeabilidade ao nitrogênio dos mesmos.	Nova Station A LACER/UFRGS	Atmosfera de nitrogênio
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
Digestão química	Verificação do conteúdo de metais pesados lixiviados no material analisado.	ILS/University of Sheffield	-

Com as matérias primas definidas e devidamente caracterizadas, iniciou-se a etapa de **síntese de sistemas geopoliméricos**, onde conhecendo-se os diferentes parâmetros de

síntese de geopolímeros, foram produzidas pastas baseadas unicamente em cinza de fundo. A parcela líquida das misturas foi composta por uma mistura em proporções ajustadas entre um hidróxido de sódio (sólido) e uma solução de silicato de sódio. Nesta etapa foi avaliado o efeito de diferentes teores de álcalis e diferentes quantidades de silicatos solúveis presentes nas misturas. Sendo assim, o teor de álcalis é representado pela porcentagem em massa de Na_2O em relação à CF que se deseja ativar. Para os teores de 10%, 15% e 20% (como é mostrado na Figura 10) se adicionou 10, 15 e 20% de Na_2O para cada 100 g de CF. A quantidade de Na_2O requerido pelas misturas foi suprida mediante a incorporação do NaOH . Complementarmente, se avaliou o efeito da utilização do silicato de sódio (ou seja, uma fonte extra de SiO_2 solúvel) sobre o desempenho mecânico dos sistemas. O teor de silicato de sódio (SS) foi ajustado mediante a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (também conhecido pelo módulo Ms) do ativador alcalino com valores compreendidos entre 0.0 e 1.5.

A etapa de **otimização dos geopolímeros**, neste caso, está relacionada à busca por melhor desempenho mecânico das pastas produzidas. Desta forma, a partir dos resultados obtidos na etapa anterior, foram selecionados dois principais sistemas com objetivo de melhorar seus desempenhos mecânicos. Estas melhorias foram avaliadas mediante diferentes alternativas:

- a) tratamentos mecânicos da cinza de fundo (moagem em moinho de bolas) para o aumento da superfície específica do material;
- b) produção de sistemas binários que utilizem um segundo precursor de natureza mais reativa que a cinza de fundo (catalizador de equilíbrio/E-CAT e lodo de anodização de alumínio/LAA) e;
- c) produção de sistemas híbridos (cinza de fundo + cimento Portland).

A otimização foi verificada por meio de ensaios preliminares de resistência à compressão dos corpos de prova moldados em pasta (Tabela 3).

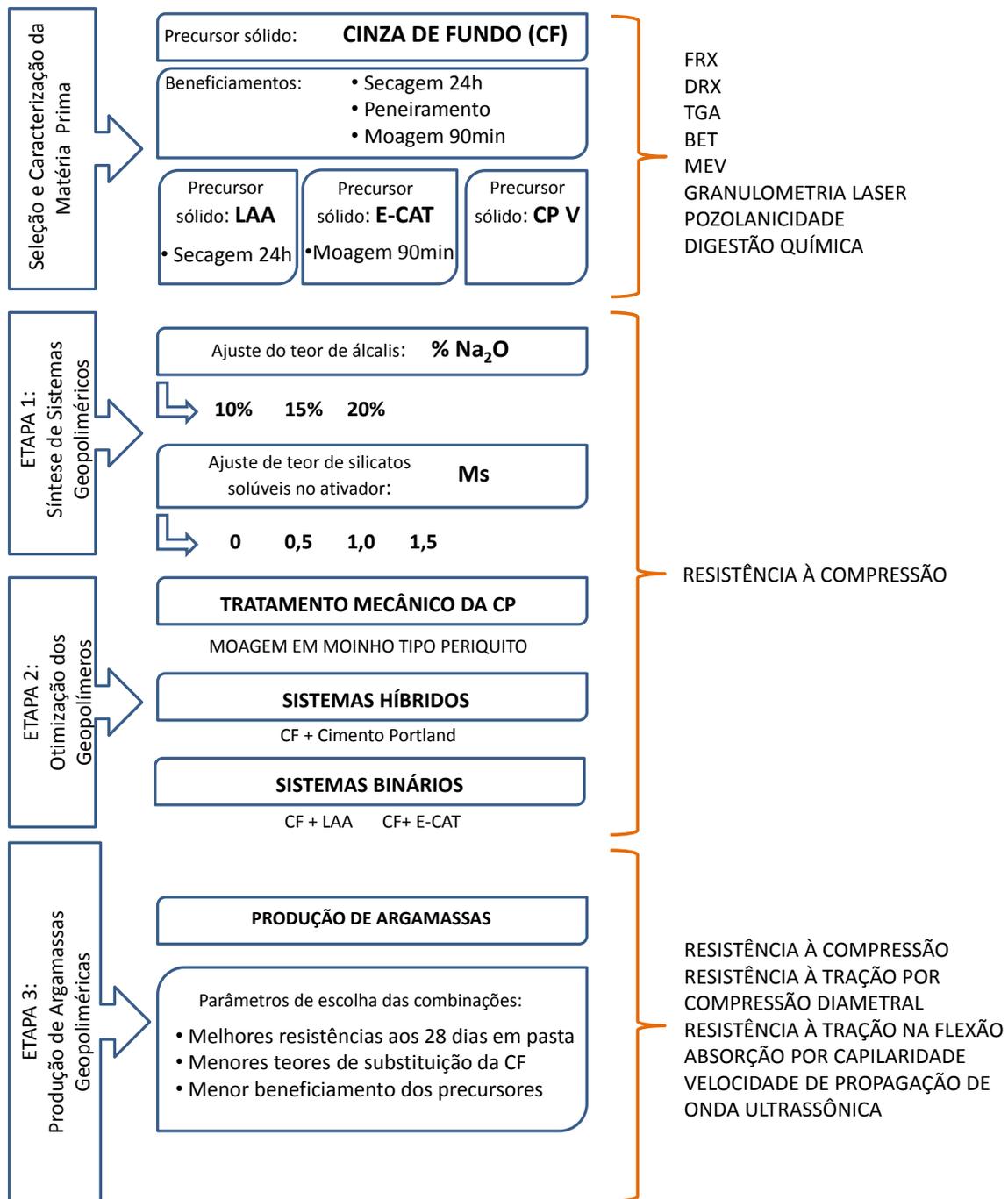
Tabela 3 - Ensaio realizado (pasta)

Técnica	Objetivo	Equipamento/Laboratório	Características	Tamanho dos corpos de prova
Resistência à compressão	Verificação da resistência à compressão de um material quando submetido a uma carga.	EMIC DL 20000 LAMTAC	Precisão de 1 N e deslocamento de 0,5 mm/min	20 x 20 x 20 mm

Valorização de cinza pesada por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pastas e avaliação dos sistemas em argamassas.

Com a segunda etapa finalizada e diante dos resultados obtidos foram selecionados 5 sistemas que serviram de referência para a **produção de argamassas geopoliméricas**. Os critérios de seleção foram baseados nas diferentes variáveis de síntese (como teor de álcalis, teor de SS, tipo e quantidade dos precursores utilizados). Na terceira etapa do programa experimental, além de determinar as características mecânicas das argamassas produzidas, avaliou-se o desempenho do material por meio da sua absorção de água, buscando colaborar no entendimento das características dos geopolímeros produzidos.

Para um melhor entendimento do desenvolvimento desta pesquisa, na Figura 10 encontra-se um fluxograma que correlaciona cada etapa com os materiais, ensaios e análises realizados. Os métodos empregados separadamente nas etapas 1, 2 e 3, descritas anteriormente, são apresentadas neste trabalho em forma de capítulos, juntamente com os respectivos resultados encontrados e discutidos.



Onde:

- LAA – Lodo de Anodização do Alumínio
- E-CAT – Catalisador de Equilíbrio
- CP V – Cimento Portland CP V
- Na₂O – Óxido de Sódio, relativo ao efeito da concentração de álcalis
- Ms – Módulo Ms, relativo ao efeito do conteúdo de silicatos solúveis

Figura 10 - Programa experimental

Valorização de cinza pesada por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pastas e avaliação dos sistemas em argamassas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Uma vez que algumas das principais matérias primas, apresentadas no fluxograma da Figura 10, receberam beneficiamento, nos próximos itens foram detalhadas as etapas destes processos, além da caracterização de todos materiais necessários para o desenvolvimento deste trabalho. Tendo em vista o papel de cada material na sintetização dos geopolímeros, estes foram divididos em precursores, ativadores e agregado miúdo.

3.2.1 PRECURSORES

3.2.1.1 Cinza de fundo (CF)

Como o material encontrava-se inicialmente em estado úmido, foi necessário efetuar secagem em estufa a 100 ± 5 °C por 24 h. Quando em estado seco, foi realizada a caracterização granulométrica da cinza seguindo o que preconiza a NBR NM ISO 3310-1 (2010) (com exceção da peneira de abertura 0,15 mm) conforme Figura 11.

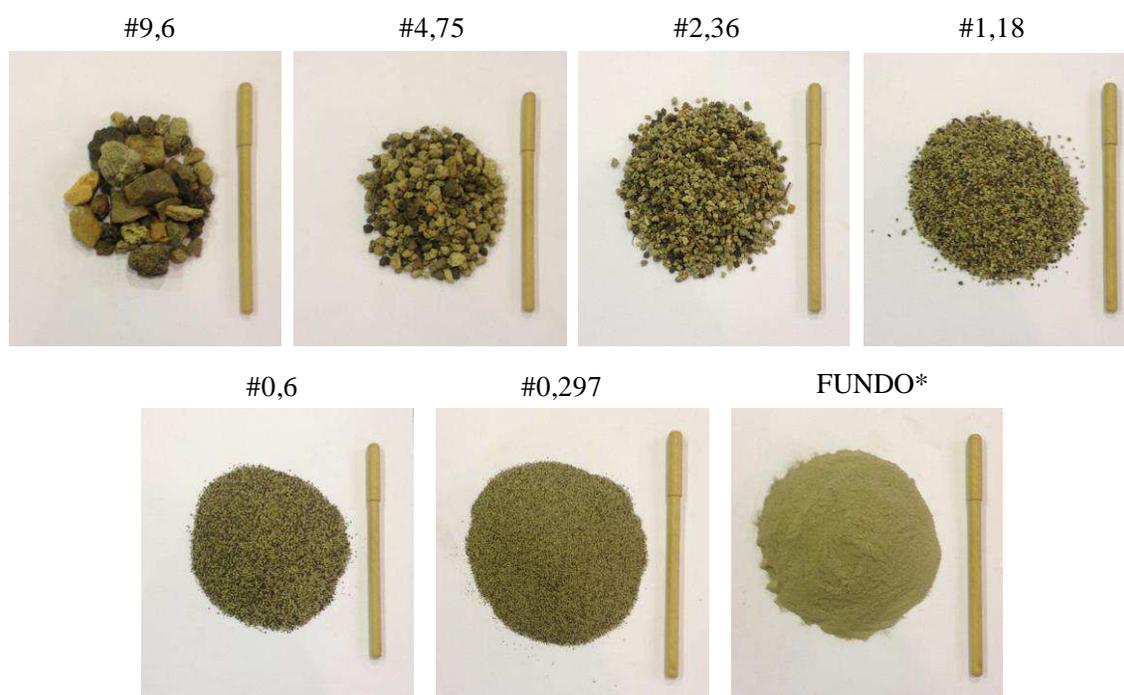


Figura 11 – Peneiramento (* passante na peneira de abertura 0,297 mm)

Verifica-se a presença de partículas de diferentes tamanhos, morfologia e a coloração, possivelmente formadas por carvão não totalmente queimado. Na Tabela 4 é apresentada a distribuição dos grãos nas peneiras da série normal e suas respectivas perdas ao fogo. O ensaio de perda ao fogo foi realizado para cada fração do peneiramento seguindo procedimento similar ao da NBR NM 18 (2012). Os resultados mostram que as partículas mais grosseiras exibem uma maior perda ao fogo (até 20%) o qual corrobora a presença do carvão remanescente na cinza. Uma vez que a NBR 12653 (2014) preconiza um limite máximo de 10% de perda ao fogo para materiais pozolânicos, optou-se por utilizar somente o material passante na peneira de abertura 0,297 mm, que representa aproximadamente 70% do material seco. Para tal, a cinza foi primeiramente peneirada para que se retirassem as frações indesejadas da mesma.

Tabela 4 - Percentual de material retido nas peneiras da série normal e respectiva perda ao fogo

Peneira abertura (mm)	Retido (%)	Perda ao Fogo (%)
9,6	0,31	14
4,75	0,67	11
2,36	2,90	16
1,18	8,91	20
0,6	8,78	20
0,297	8,96	12
FUNDO*	69,47	3

* Passante na peneira de abertura 0,297 mm

A cinza de fundo utilizada como matéria prima principal desta pesquisa apresentou um diâmetro médio dos grãos de 85,70 μm (Tabela 5), sendo esta considerada com uma granulometria grosseira quando comparada principalmente à cinza volante e outros precursores já utilizados em geopolímeros. Desta forma realizou-se um processo de moagem em moinho de bolas durante 90 minutos com o propósito de obter um material mais fino e mais reativo e com uma granulometria similar a encontrada no trabalho realizado por (Longhi, 2015) de 17,38 μm . As quantidades de cinza e bolas utilizadas em cada jarra do moinho foram definidas por semelhança de volume, resultando em 1.500 g de esferas metálicas (de aço) para cada 200 g de cinza de fundo.

A caracterização física da cinza de fundo não moída e após o processo de moagem foi realizada através de análises de granulometria a laser, massa unitária e massa específica, as quais são apresentadas na Tabela 5 e Tabela 6 respectivamente.

Tabela 5 – Características físicas da CF não moída

Granulometria (μm)	Diâmetro a 10%	10,73	Granulometria à laser
	Diâmetro a 50%	63,51	
	Diâmetro a 90%	186,54	
	Diâmetro médio	85,7	
Massa unitária (g/cm^3)		0,80	NBR NM 45 - 2006
Massa específica (g/cm^3)		2,08	NBR NM 23 - 2001

Tabela 6 - Características físicas da CF fundo moída

Granulometria (μm)	Diâmetro a 10%	1,44	Granulometria à laser
	Diâmetro a 50%	15,39	
	Diâmetro a 90%	39,08	
	Diâmetro médio	18,14	
Massa unitária (g/cm^3)		0,86	NBR NM 45 - 2006
Massa específica (g/cm^3)		2,34	NBR NM 23 - 2001

A fim de que os efeitos morfológicos do processo de moagem estipulado para o desenvolvimento do trabalho ficassem mais visíveis, foram capturadas imagens (Figura 12 e Figura 13) das partículas da cinza não moída e moída com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Desta forma observa-se a predominância de grãos de formato irregular em ambas as situações. Conforme Figura 12, a cinza não moída apresentou partículas constituídas por uma série de unidades menores. Assim, após o processo de moagem, não necessariamente houve apenas a diminuição das grandes partículas, mas também o desprendimento das partículas menores, atuando na redução do diâmetro médio de aproximadamente 85 μm para 18 μm após o beneficiamento.

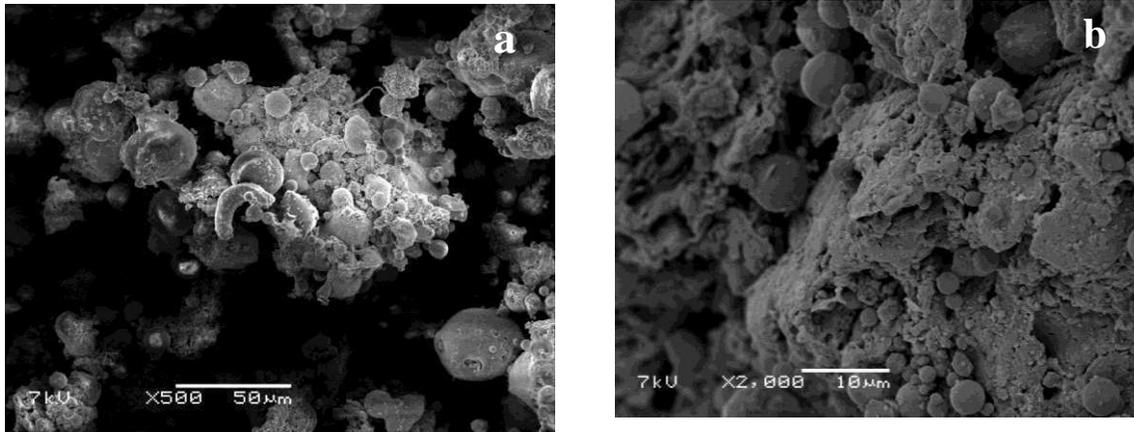


Figura 12 - MEV da CF não moída (a) magnificação 500X (b) magnificação 2000X

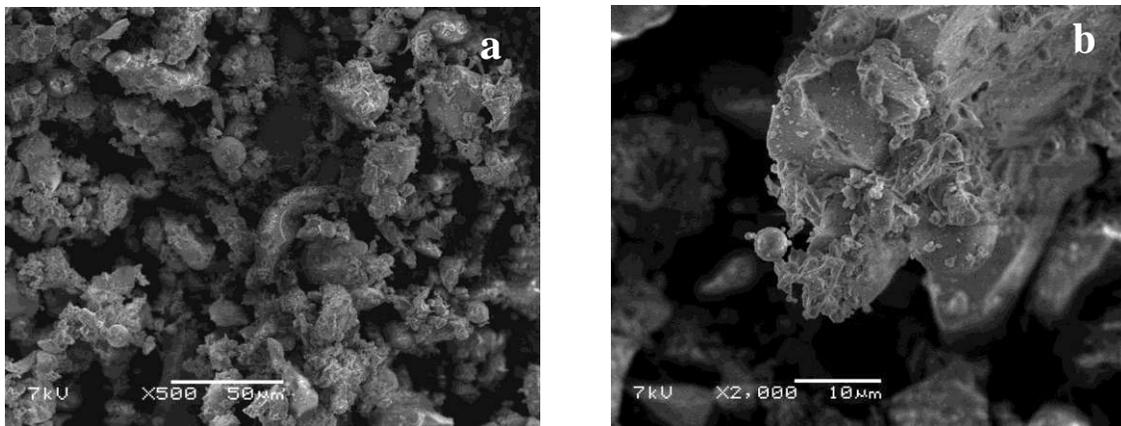


Figura 13 - MEV da CF após moagem (a) magnificação 500X (b) magnificação 2000X

Para que fossem identificados os óxidos constituintes da cinza em estudo, assim como suas características mineralógicas foram realizadas as análises de fluorescência de raio-X, ensaio de lixiviação e difração de raio-X mostradas na Tabela 7, Tabela 8 e Figura 14. Desta forma pode-se observar que esta cinza de fundo é composta basicamente por óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de ferro, cujos minerais se apresentam na forma de picos cristalinos bem definidos, tais como a mulita, ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$; PDF # 01-083-1881), o quartzo (SiO_2 ; PDF # 00-0461045) e a hematita (Fe_2O_3 ; PDF # 01-079-0007). Cabe ressaltar que se trata de uma cinza com baixo teor de cálcio em sua composição, principalmente quando comparada às cinzas encontradas na Ásia (mostradas na Tabela 1, pag. 47), visto que este é um índice importante na definição dos tipos de produtos de reação, como já visto na Figura 9 (pag. 35).

Tabela 7 - Composição de óxidos da cinza de fundo

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MgO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	MnO	OUTROS	PF
62,68	18,80	7,41	3,47	1,85	1,52	0,29	0,25	0,14	0,10	0,09	0,20	3,18

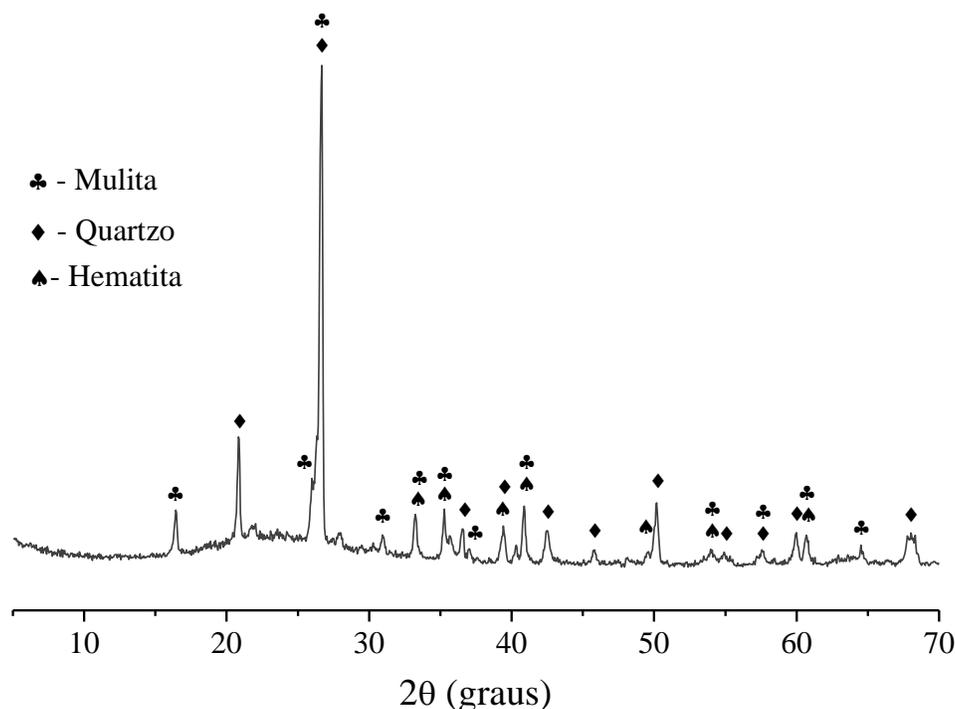


Figura 14 - Difratograma da cinza de fundo

Além disso, conforme os limites prescritos na normativa Britânica BS EN 12457 (2002)¹⁸, este resíduo apresenta níveis de extrato lixiviado superiores aos permitido, quando se trata de elementos preocupantes como o Ba, As, Cr e Pb conforme Tabela 8. Deste modo, a cinza de fundo em questão pode vir a apresentar problemas e inconvenientes legais, (relativos a NBR 1004:2004 e NBR 1005:2004) quando busca-se o seu maior aproveitamento, fundamentalmente como pozolana. Por outro lado, sabe-se que os geopolímeros são considerados isolantes ou encapsuladores de resíduos perigosos, mesmo os geopolímeros feitos com cinzas de fundo (KUPWADE-PATIL *et al.*, 2014; PIMRAKSA *et al.*, 2013; VIGURI *et al.*, 2001). Estudos futuros poderão ser focados na valorização e encapsulamentos destes compostos na matriz formada.

¹⁸https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/321207/Sampling_and_testing_of_waste_for_landfill.pdf

Tabela 8 - Conteúdo de metais pesados lixiviados

Elementos Químicos	mg/kg	Limites BS EN 12457 (mg/kg)		
		Resíduos inertes	Resíduos perigosos e resíduos não perigosos co-disposto com resíduos perigosos estáveis não reativos	Resíduos perigosos
As	5,2	0,5	2	25
Ba	419	20	100	300
Cd	5,3	0,04	1	5
Cr	140	0,5	10	70
Cu	35,6	2	50	100
Mo	<5	0.5	10	30
Ni	36,5	0.4	10	40
Pb	19,1	0.5	10	50
Zn	108	4	50	200

Mesmo após o processo de secagem a uma temperatura de 1000 °C, a cinza de fundo apresentou perda de massa de aproximadamente 3% ao longo do incremento de temperatura, como é possível observar na Figura 15a. Essa redução de massa é proveniente da liberação do CO₂ no material (Figura 15b), como consequência do material orgânico ou não calcinado remanescente. A liberação da água ocorre com maior intensidade na faixa de temperatura próxima a 100 °C e o CO₂ na faixa variando entre 600 e 700 °C, o que vai de acordo com a curva de DTG do material. A curva de DTG concorda com os resultados reportados pela espectroscopia de massas, a qual mostra a liberação de CO₂ em temperaturas compreendidas principalmente entre 250 e 750 °C como consequência da queima de material orgânico e descarbonatação de alguns produtos.

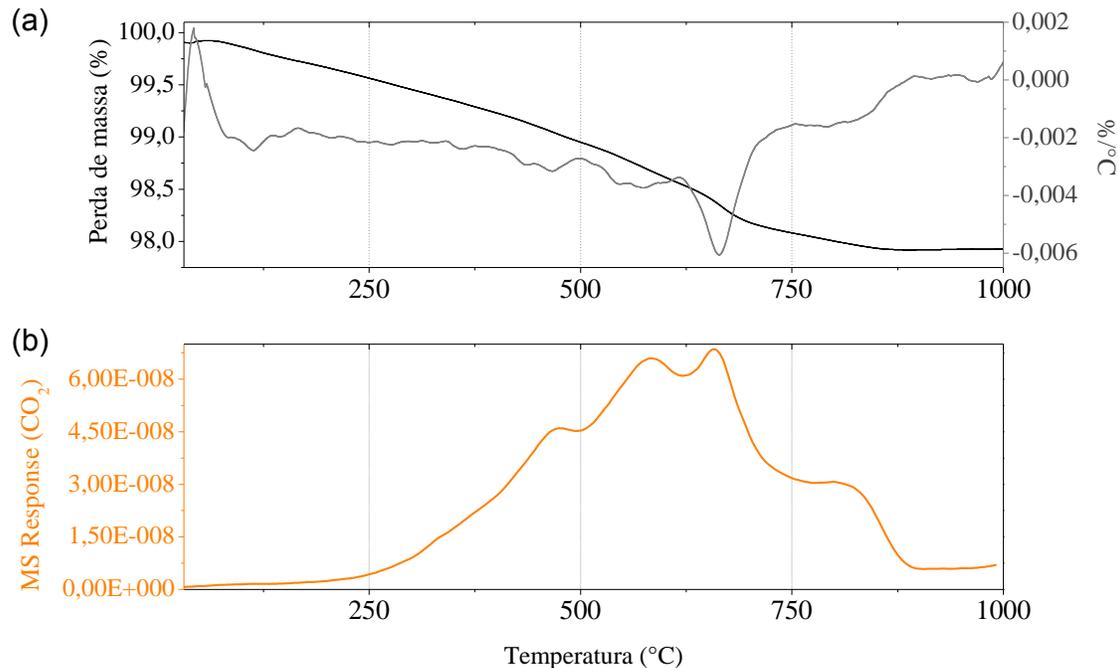


Figura 15 - Análise termogravimétrica e espectroscopia de massas da cinza de fundo.
(a) TG/DTG (b) espectroscopia de massas para o CO₂

Além da caracterização físico-química proposta à cinza de fundo, procurou-se identificar se a mesma apresentava comportamento pozolânico. Para tal, com base na ASTM C311 calculou-se o índice de atividade pozolânica desta cinza de fundo e assim obteve-se o valor de 65% para a cinza sem tratamento mecânico e 74% para a cinza moída. Este ensaio foi realizado utilizando um traço referência de 100% cimento Portland CP V e um traço com substituição de 20% do cimento Portland CP V por cinza de fundo, os corpos de prova foram ensaiados aos 28 dias de cura, sendo os resultados de resistência à compressão, média, desvio padrão e coeficiente de variação apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de resistência à compressão para o ensaio de pozolanicidade com cinza de fundo não moída e moída

REFERÊNCIA (a/l=0,48)		CP V + CINZA DE FUNDO (não moída) (a/l=0,52)		CP V + CINZA DE FUNDO (moída) (a/l=0,48)	
AMOSTRA	fck (MPa)	AMOSTRA	fck (MPa)	AMOSTRA	fck (MPa)
CP 1	46,00	CP 1	29,89	CP 1	32,32
CP 2	40,24	CP 2	26,68	CP 2	31,91
CP 3	44,80	CP 3	26,64	CP 3	33,44
CP 4	42,89	CP 4	28,66	CP 4	28,65
CP 5	41,79	CP 5	28,08	CP 5	32,59
MÉDIA	43,14	MÉDIA	27,99	MÉDIA	31,79
DESVIO	2,30	DESVIO	1,38	DESVIO	1,84
COEF. VARIAÇÃO	5%	COEF. VARIAÇÃO	5%	COEF. VARIAÇÃO	6%
ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA		65%		74%	

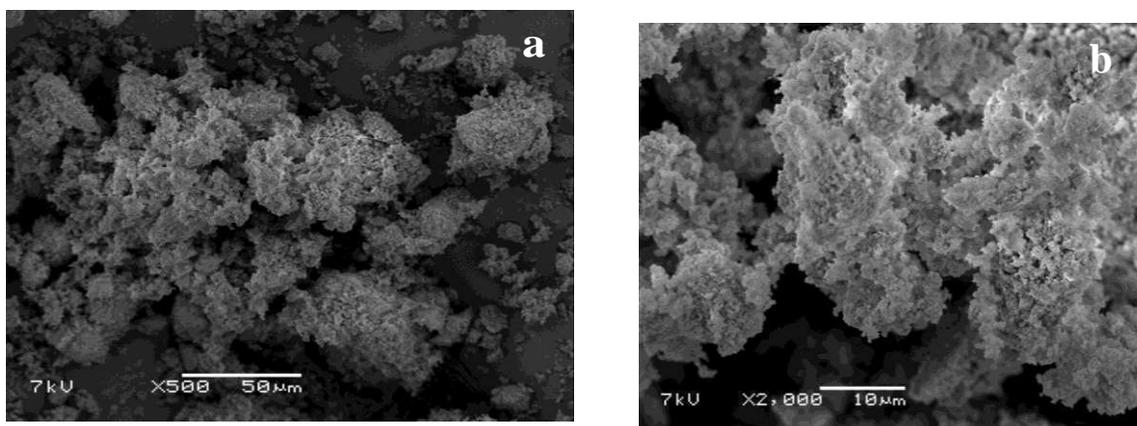
De acordo com a ASTM C311 (2013) e ASTM C618 (2015) este resíduo não pode ser considerado pozolânico, uma vez que, apesar da proximidade, apresentou índice inferior a 75% com o cimento Portland, tanto na versão não moída quanto moída. Este índice pode ser melhorado utilizando-se tratamentos mecânicos mais eficientes, visto que o incremento da superfície específica do material aumenta a sua reatividade (PAYÁ *et al.*, 1995).

3.2.1.2 Lodo de anodização do alumínio (LAA)

O resíduo da anodização do alumínio utilizado é proveniente do estado de Santa Catarina, fornecido pela Alcoa (indústria anodizadora). A amostra recebida apresentava-se em estado úmido e em forma de torrões, a mesma foi quarteada e homogeneizada para que fossem selecionados aproximadamente 20 kg do material. Desta forma, o material foi seco em estufa a 100 ± 5 °C por 24 h e seus torrões foram desmanchados, o pó resultante foi então caracterizado de forma física conforme a Tabela 10. A partir das imagens de MEV realizadas (Figura 16) pode-se verificar que as partículas do LAA são de morfologia esponjosa.

Tabela 10 - Características físicas do LAA

Granulometria (μm)	Diâmetro a 10%	1,96	Granulometria à laser
	Diâmetro a 50%	9,88	
	Diâmetro a 90%	31,46	
	Diâmetro médio	13,89	
Massa unitária (g/cm^3)	0,32	NBR NM 45 - 2006	
Massa específica (g/cm^3)	2,36	NBR NM 23 - 2001	

**Figura 16 - MEV do LAA (a) magnificação 500X (b) magnificação 2000X**

Com as análises químicas e mineralógicas realizadas (Tabela 11 e Figura 17), pode-se observar a predominância do óxido de alumínio (Al_2O_3 ; PDF # 01-077-2135) e aluminas hidratadas em suas formas (estruturas polimorfas) de bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$; PDF # 00-001-0287) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$; PDF # 00-001-0263). Além desses, foi identificada a presença do sulfato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{H}_{10}\text{O}_9\text{S}$; PDF # 00-036-0569).

Tabela 11 - Composição de óxidos do LAA

Al_2O_3	SO_3	CaO	SiO_2	MgO	P_2O_5	Fe_2O_3	Na_2O	SnO_2	K_2O	NiO	PF
56,25	7,01	2,95	2,81	2,07	0,82	0,70	0,59	0,49	0,27	0,21	25,84

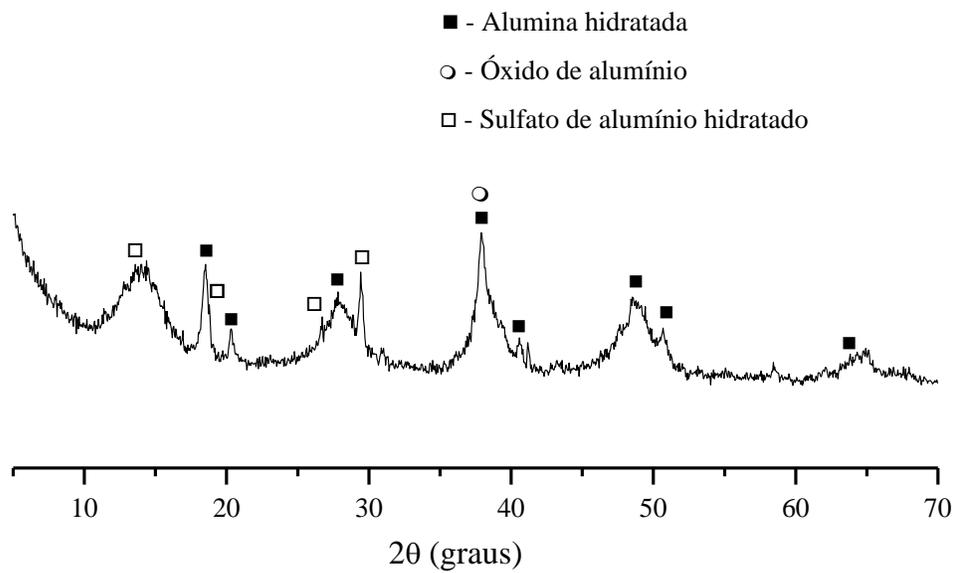


Figura 17 - Difratograma do lodo de anodização do alumínio

Em análise termogravimétrica do lodo (Figura 18), foram identificados 3 picos principais, o primeiro deles a 100 °C corresponde a desidratação de água livre. Os demais picos são relativos à decomposição térmica do hidróxido de alumínio (aprox. 267 °C) (Du *et al.*, 2009; MacKenzie, 1999) e desidratação do sulfato de alumínio hidratado (388 °C) (ÇILGI e CETIŞLI, 2009). Conforme o observado, ao longo do aquecimento o LAA perde aproximadamente 34% da sua massa.

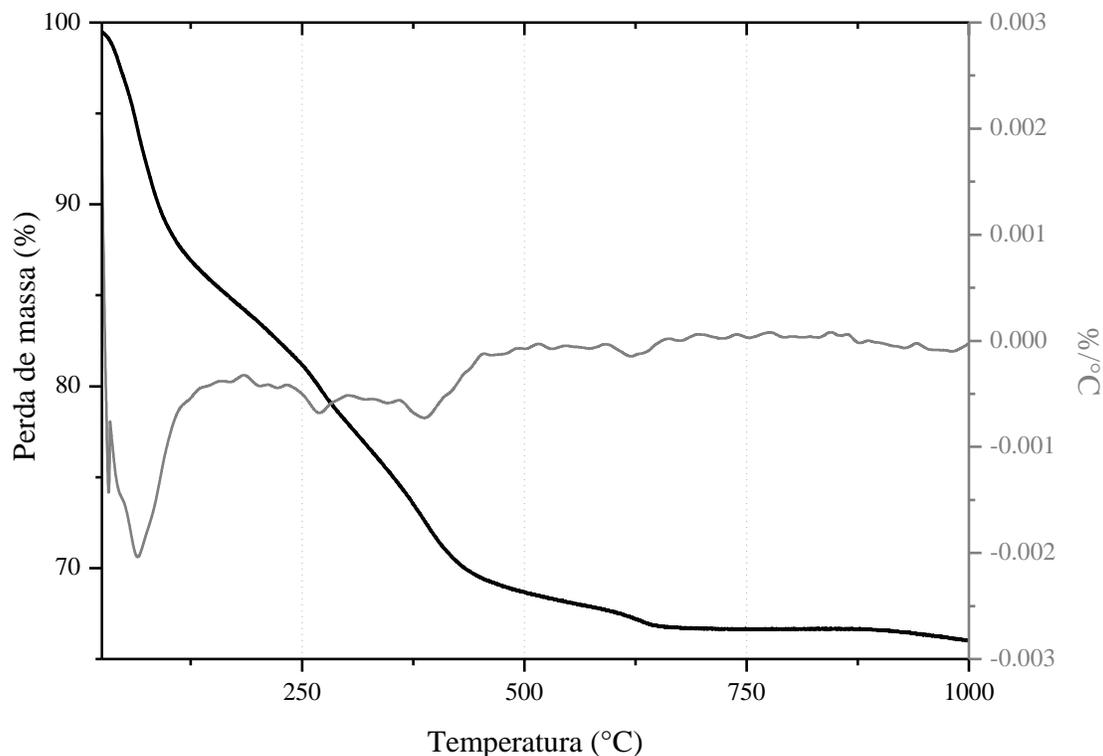


Figura 18 - Análise termogravimétrica do LAA

3.2.1.3 Catalisador de equilíbrio (E-CAT)

O resíduo proveniente do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado de frações pesadas do petróleo foi coletado junto a uma refinaria de petróleo do Rio Grande do Sul. O material concedido se encontrava em estado seco com dimensão média dos grãos de 82 μm . As demais caracterizações físicas realizadas com o E-CAT estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Características físicas do E-CAT não moído			
Granulometria (μm)	Diâmetro a 10%	46,55	Granulometria à laser
	Diâmetro a 50%	78,33	
	Diâmetro a 90%	123,4	
	Diâmetro médio	82,04	
Massa unitária (g/cm^3)	0,90	NBR NM 45 - 2006	
Massa específica (g/cm^3)	2,52	NBR NM 23 - 2001	

Uma parcela deste material passou por um processo de moagem, em moinho de bolas durante 90 min, com a finalidade de se obter um material com grãos menores e maior

superfície específica. Para cada jarra do moinho foram utilizadas 1500 g de esferas metálicas e 200 g de E-CAT (seguindo os parâmetros de tempo e proporção de material e bolas metálicas estipulados para a cinza de fundo). Como esperado a dimensão média dos grãos foi reduzida em aproximadamente 66%. Sendo assim, a caracterização do E-CAT moído é apresentada na Tabela 13. Quando feitas imagens de MEV ficam visíveis os efeitos da moagem na forma e tamanho dos grãos do FCC (Figura 19 e Figura 20).

Tabela 13 - Características físicas do E-CAT moído

Granulometria (μm)	Diâmetro a 10%	2,74	Granulometria à laser
	Diâmetro a 50%	29,46	
	Diâmetro a 90%	48,15	
	Diâmetro médio	27,37	
Massa unitária (g/cm^3)	0,66	NBR NM 45 - 2006	
Massa específica (g/cm^3)	93,98	NBR NM 23 - 2001	

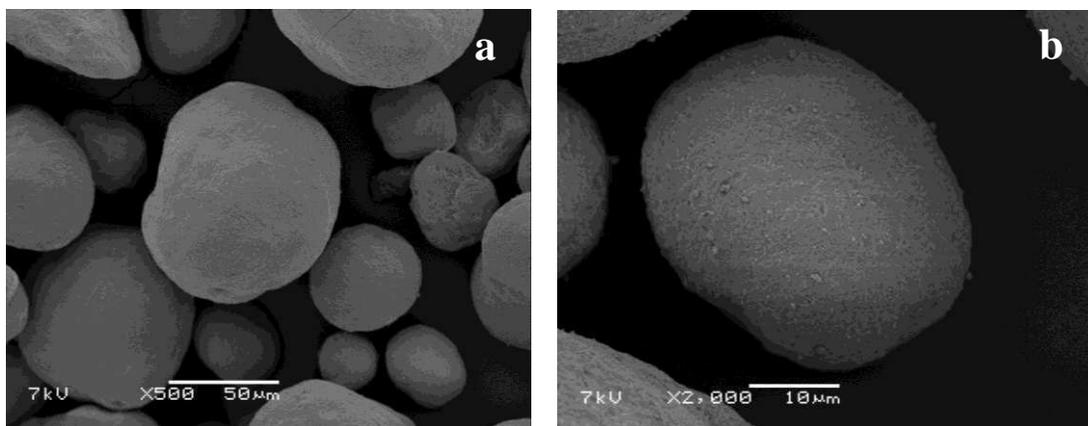


Figura 19 - MEV do E-CAT não moído (a) magnificação 500X (b) magnificação 2000X

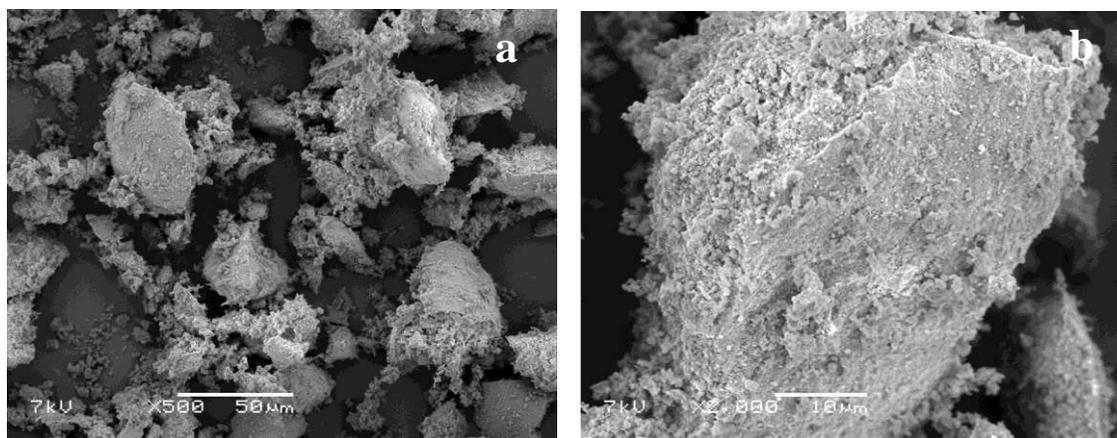


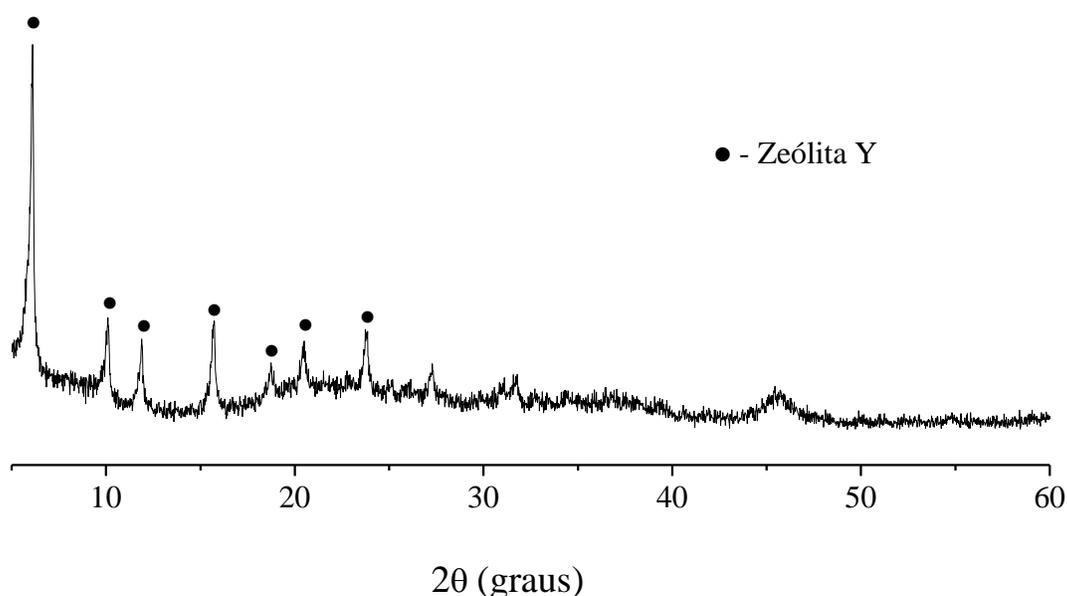
Figura 20 - MEV do E-CAT moído (a) magnificação 500X (b) magnificação 2000X

Valorização de cinza pesada por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pastas e avaliação dos sistemas em argamassas.

Tabela 14 - Composição de óxidos do E-CAT

SiO ₂	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Na ₂ O	OUTROS	PF
51,43	36,55	3,72	1,76	1,60	1,07	0,59	0,57	0,55	0,20	0,37	1,59

Na Figura 21 estão quantificados os óxidos constituintes deste resíduo, o qual baseia-se principalmente em sílica e alumina (Tabela 14), os quais se apresentam na forma de Zeólita Y (Al_{2.6001}O_{19.44}Si_{17.8003}, PDF # 01-088-2290) como visto na Figura 21.

**Figura 21 - Difratograma do catalisador de equilíbrio**

A Figura 22 apresenta as curvas da análise termogravimétrica do E-CAT utilizado. A DTG deste material mostra que faixa de temperatura até 150 °C é a que concentra praticamente a totalidade da perda de massa da amostra, caracterizada pela desidratação da mesma. Em situações de um catalisador virgem, é esperado um pico entre 100 °C e 400 °C atribuído à desidratação das zeólitas e/ou a um pré-tratamento para sua posterior disposição. Uma vez não identificado nesta análise, considera-se que as zeólitas que compõe o E-CAT apresentam-se estruturalmente destruídas pelo processo que o originou. O ganho de massa ao final da análise deve-se a possível cristalização. Entre as temperaturas de 700 °C e 950 °C também podem ser removidas as impurezas prejudiciais às propriedades do material cimentante (ANTONOVICĀ *et al.*, 2010; PUNDIENE, ANTONOVICĀ e STONYS, 2014).

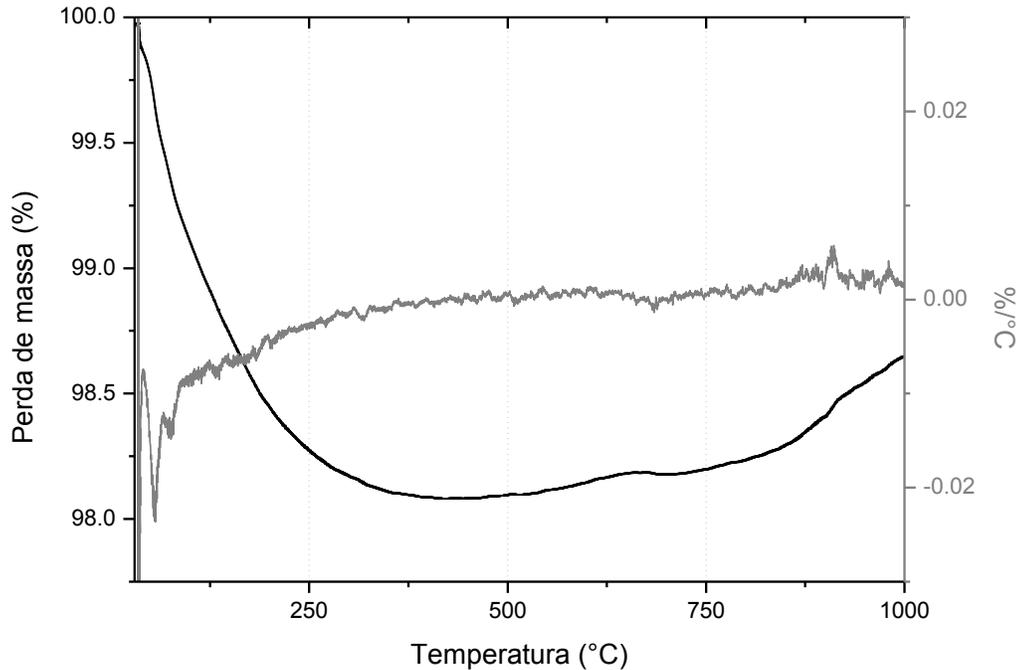


Figura 22 - Análise termogravimétrica do E-CAT

Análoga à caracterização realizada nas matérias primas descritas anteriormente, realizou-se o ensaio de pozolanicidade para o E-CAT não moído e moído. Ambos não se mostraram como sendo materiais pozolânicos, visto que os índices apresentados na Tabela 15, de 64% para o E-CAT não moído e 67% para o E-CAT moído, são valores inferiores ao limite mínimo imposto pelas normas ASTM C311 (2013) e ASTM C618 (2015) de 75%. Uma vez que na literatura são encontrados trabalhos que utilizam catalizadores de equilíbrio que apresentam atividade pozolânica, como pode ser visto nos trabalhos realizados por Chen, Tseng e Hsu (2004); Izquierdo *et al.* (2013) e Payá, Monzó e Borrachero (1999), fica evidenciado que o E-CAT obtido para este estudo se encontra muito gasto, devido provavelmente ao seu uso demasiado.

Tabela 15 - Resultados de resistência à compressão para o ensaio de pozolanicidade com E-CAT não moído e moído

REFERÊNCIA (a/l=0,48)		CP V + E-CAT (não moído) (a/l=0,55)		CP V + E-CAT (moído) (a/l=0,54)	
AMOSTRA	fck (MPa)	AMOSTRA	fck (MPa)	AMOSTRA	fck (MPa)
CP 1	38,56	CP 1	24,14	CP 1	24,71
CP 2	45,76	CP 2	27,07	CP 2	26,89
CP 3	45,62	CP 3	26,42	CP 3	32,67
CP 4	38,06	CP 4	29,23	CP 4	23,97
CP 5	44,34	CP 5	29,68	CP 5	33,68
MÉDIA	42,47	MÉDIA	27,31	MÉDIA	28,38
DESVIO	3,84	DESVIO	2,24	DESVIO	4,52
COEF. VARIAÇÃO	9%	COEF. VARIAÇÃO	8%	COEF. VARIAÇÃO	16%
ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA		64%		67%	

3.2.1.4 Cimento Portland CP V

O cimento utilizado na confecção dos geopolímeros híbridos foi o cimento Portland CP V, sendo este classificado segundo a NBR 5733 como um cimento de alta resistência inicial. As suas características físicas e químicas encontram-se dispostas na Tabela 16 e Tabela 17.

Tabela 16 - Características físicas do cimento Portland CP V utilizado

Granulometria (µm)	Diâmetro a 10%	1,88	Granulometria à laser
	Diâmetro a 50%	12,83	
	Diâmetro a 90%	25,78	
	Diâmetro médio	13,74	
Massa unitária (g/cm³)	0,75	NBR NM 45 - 2006	
Massa específica (g/cm³)	2,98	NBR NM 23 - 2001	

Tabela 17 - Composição de óxidos do CP V

CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	SrO	OUTROS	PF
56,85	22,52	5,49	5,36	4,40	1,84	1,62	0,64	0,40	0,55	0,33

O CP V apresenta uma baixa perda total de massa conforme Figura 23. Sendo o primeiro pico relativo à desidratação (~100 °C) e o segundo pico relacionado aos carbonatos (~700 °C). Este segundo pico indica a possível carbonatação do cimento durante a sua armazenagem. Mesmo assim, de acordo com a norma NBR 5733 (1991) referente ao CP V, esta porcentagem de perda de massa se enquadra dentro dos limites utilizáveis.

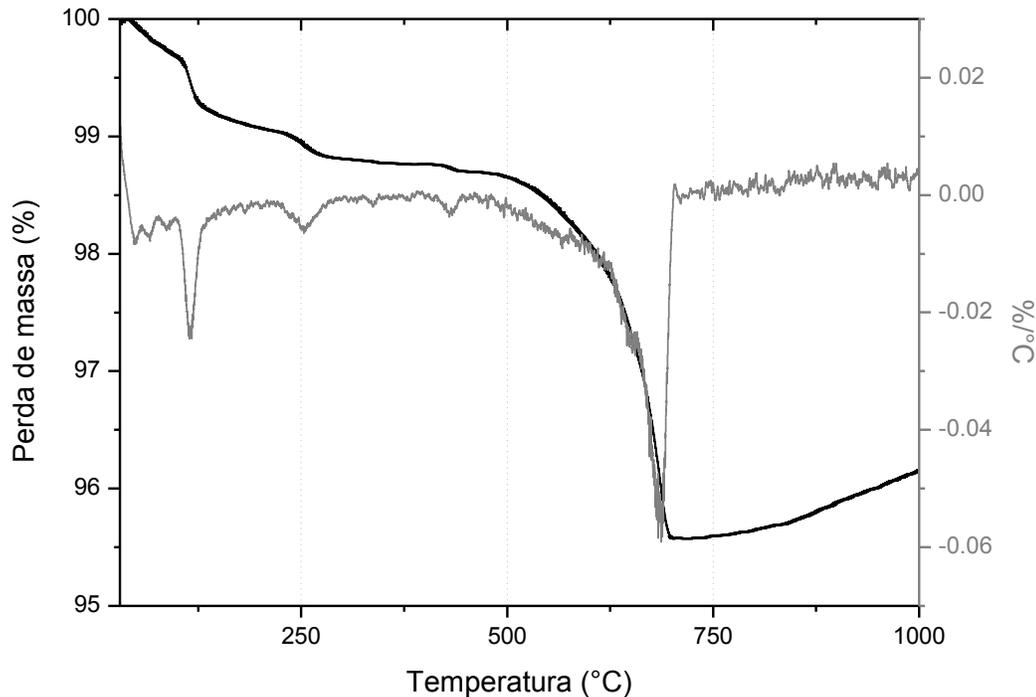


Figura 23 - Análise termogravimétrica do CP V

3.2.2 ATIVADORES

O principal ativador utilizado foi o NaOH (hidróxido de sódio) e como fonte adicional de silicatos solúveis foram selecionados duas fontes de silicatos de sódio (SS) com o intuito de melhorar as condições de ativação e conseqüentemente o desempenho mecânico do material. Sendo assim, em todas as etapas da pesquisa utilizou-se o hidróxido de sódio de grau analítico da marca Nuclear P.A. com 99% de pureza.

Nas etapas realizadas em pasta consumiu-se um silicato de sódio de grau analítico da marca Sigma-Aldrich composto por 10,6% de Na_2O , 26,5% de SiO_2 e 62,9% de H_2O com densidade de 1,39 g/ml. Já para produção das argamassas, devido à grande quantidade de material necessário, o elevado custo do SS até então utilizado (em torno de 100,00 R\$/L) e visando uma futura aplicação comercial, optou-se pela substituição do SS P.A. por um silicato comercial intitulado Silicato de Sódio Alc. C-112 da marca Fama-Química composto por 15,01% de Na_2O , 32,59 de SiO_2 e 52,7 de H_2O e com densidade de 1,58

g/ml. Tanto em argamassa quanto em pasta, foram realizados ajustes nas quantidades de SS dos ativadores, levando em consideração a sua composição química.

3.2.3 AGREGADO MIÚDO

Na produção das argamassas geopoliméricas utilizou-se como agregado miúdo uma areia quartzosa, denominada comercialmente como “média” proveniente do Rio Jacuí/RS. Esta areia antes de ser caracterizada foi seca em estufa. A caracterização granulométrica foi realizada de acordo com a NM 248/2003 e NBR 7211/2009, conforme apresentado na Tabela 18 e Figura 24. Conforme ensaios de caracterização física, esta areia apresenta massa unitária igual a 1,46 g/cm³ (NBR NM 45/2006), massa específica igual a 2,64 g/cm³ (NBR MN 52/2009), absorção de 0,40% (NBR MN 30/2001) e módulo de finura igual a 2,36.

Tabela 18 - Granulometria do agregado miúdo

Abertura da Peneira (mm)	Massa retirada (g)	% Retido individual		% Retido acumulado	% Passante acumulado
4,8	1,88	0,19	0	0	100
2,4	45,63	4,51	4	4	96
1,2	106,35	10,52	11	15	85
0,6	207,24	20,49	20	35	65
0,3	482,66	47,73	48	83	17
0,15	158,9	15,71	16	99	1
< 0,15	8,54	0,84	1	100	0
TOTAL	1011,2	SOMA	100	336	
Módulo de Finura	2,36	Dimensão máxima característica		2,4	

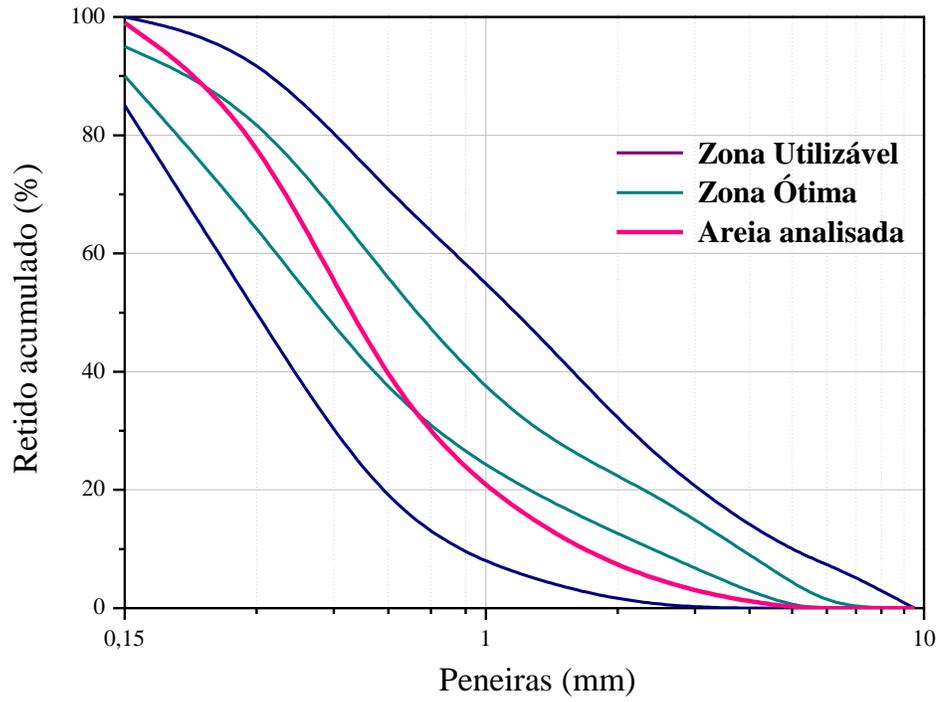


Figura 24 - Distribuição granulométrica do agregado miúdo (limites conforme NBR 7221/2009)

4 ETAPA 1: SÍNTESE DE SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS

Nesta etapa buscou-se produzir sistemas geopoliméricos que utilizam a cinza de fundo como único precursor e ativadores tradicionais como o hidróxido e silicato de sódio. Visto que são os ativadores que mais impactam na pegada de carbono de ligantes geopoliméricos (MELLADO *et al.*, 2014), buscou-se encontrar as composições que proporcionassem um melhor desempenho mecânico das misturas com uma menor quantidade destes ativadores.

4.1 MÉTODO

Sabe-se que dentre os principais parâmetros de síntese estão a relação entre diferentes precursores, os teores de silicato solúvel e álcalis, a relação água/ligante e a temperatura de cura. Assim, com base na literatura existente e com os resultados de ensaios preliminares estipulou-se trabalhar primeiramente com variações nos teores de álcalis na mistura, bem como adição de silicatos solúveis com uma relação água/ligante¹⁹ fixa de 0,35 (conforme proposto por Longhi (2015)) e o mesmo padrão de cura para todos os sistemas.

Na Figura 25 podem ser visualizadas as combinações e variações de parâmetros definidas para iniciar a síntese dos geopolímeros com base em cinza de fundo. A mistura das pastas seguiram os seguintes passos:

- 1 - dissolução do NaOH em água;
- 2 – adição e mistura do SS à solução NaOH + água;
- 3 - solução de ativadores + água permanece em recipiente vedado para equilíbrio de temperatura;
- 4 - em uma argamassadeira adiciona-se os precursores à solução de ativadores com mistura mecânica por 6 minutos.

¹⁹ Foram considerados como ligantes a massa do precursor sólido, juntamente com a massa de sólidos dissolvidos no ativador (NaOH + sólidos presentes no SS)

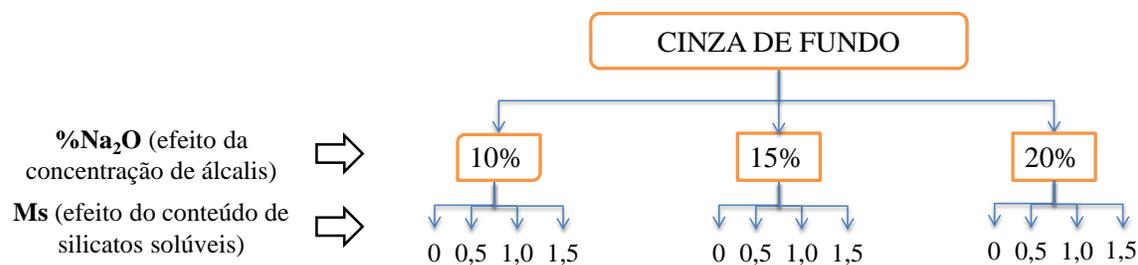


Figura 25 - Matriz de dosagem

A cura realizada segue o proposto por Longhi (2015), esta compreende duas fases: nas primeiras 24 horas os corpos de prova permaneceram protegidos da perda de umidade por um filme plástico a uma temperatura de 50°C, posteriormente os corpos de prova foram submetidos a mesma temperatura de cura, porém suscetíveis a perda de umidade por mais 48 horas (pós cura seca), então os mesmos foram desformados com 72 horas de cura e permaneceram mantidos em temperatura ambiente até a data das rupturas.

A variação na porcentagem de Na₂O é relativa aos teores de álcalis nas misturas, estes provenientes do NaOH e do silicato de sódio (SS), já o módulo Ms é relativo a presença ou não de silicatos solúveis no ativador, o qual é representado pela relação SiO₂/Na₂O da solução. O incremento do teor de Na₂O proporciona um aumento no pH da mistura necessário na etapa de dissolução do precursor. Já a adição de silicatos solúveis proporciona uma maior velocidade de reação e densificação da matriz devido à facilidade de ligação das moléculas de silício presentes. A presença de silicatos solúveis no ativador alcalino conduz a um aumento na cinética da reação. As espécies ativas de Al, liberadas pela dissolução do precursor, se unem mais rapidamente com as espécies ativas de Si do ativador. Isto ocorre porque a dissolução de SiO₂ e rompimento das ligações Si-O do precursor exigem uma maior energia, fazendo com que a cinética seja maior. Entretanto é importante ressaltar que assim como a falta destes componentes, o excesso não garante o êxito da mistura, sendo necessário o equilíbrio entre todos os fatores envolvidos nos sistemas.

Uma vez que a concentração do ativador alcalino é uma variável fundamental no processo de geopolimerização, e que a solubilidade do aluminossilicato é favorecida com o aumento da concentração de íons hidroxila, pode-se assim obter materiais com resistência mecânica mais elevada (Hardjito et al., 2004). As resistências mecânicas dos geopolímeros podem ser

Valorização de cinza pesada por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pastas e avaliação dos sistemas em argamassas.

melhoradas significativamente por meio do incremento da concentração de silicatos solúveis presentes no ativador alcalino (DAVIDOVITS, 1991). Sendo assim, as propriedades e características microestruturais dos sistemas geopoliméricos dependem tanto da concentração de silicatos solúveis incorporados, como da alcalinidade da solução, a qual determina o grau de polimerização (CRIADO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2007).

Na Tabela 19 estão identificadas as diferentes misturas produzidas e são representadas em massa as variações propostas para a síntese de sistemas geopoliméricos com base em cinza de fundo. Desta forma pode-se compreender com mais facilidade como variaram as quantidades de cada componente para cada situação. Para cada sistema são mostradas as concentrações de ativação expressas em % de Na₂O (com variação de 10% a 20%) e a presença de silicatos solúveis a partir do ajuste do módulo Ms das soluções. Desta maneira, o módulo Ms = 0,0 foi empregado em sistemas ativados unicamente pelo NaOH dissolvido. Sendo assim, quando se acrescenta silicato de sódio ao ativador, o Ms aumenta, pois são adicionadas ao sistema quantidades de silicatos solúveis.

Em cada uma das misturas a quantidade de água foi ajustada para que se obtivesse uma relação água/ligante de 0,35 com exceção dos sistemas CF-15-1,5 e CF-20-1,5. Tais sistemas tiveram suas relações água/ligante alteradas uma vez que para atingir os teores indicados de silicatos solúveis as quantidades de água necessárias eram inferiores as presentes no silicato de sódio utilizado.

Tabela 19 - Proporcionalamento em massa dos sistemas produzidos

Sistema	%Na ₂ O	Ms	água/ligante	CF (g)	NaOH (g)	SS (g)	H ₂ O (g)
CF-10-0,0	10	0	0,35	100	12,9	0	39,5
CF-10-0,5	10	0,5	0,35	100	10,4	18,3	29,5
CF-10-1,0	10	1	0,35	100	7,9	36,5	19,5
CF-10-1,5	10	1,5	0,35	100	5,4	54,8	9,6
CF-15-0,0	15	0	0,35	100	19,4	0	41,8
CF-15-0,5	15	0,5	0,35	100	15,6	27,4	26,8
CF-15-1,0	15	1	0,35	100	11,9	54,8	11,8
CF-15-1,5	15	1,5	0,38*	100	8,1	82,2	1,0
CF-20-0,0	20	0	0,35	100	25,8	0	44,0
CF-20-0,5	20	0,5	0,35	100	20,8	36,5	24,1
CF-20-1,0	20	1	0,35	100	15,8	73,0	4,1
CF-20-1,5	20	1,5	0,46*	100	10,8	109,6	0,8

Para a realização do ensaio de resistência à compressão, que indica o comportamento mecânico do material produzido, foram utilizadas formas acrílicas de corpos de prova cúbicos de 20 x 20 x 20 mm (conforme proposto por Longhi (2015)). De forma preliminar o ensaio foi realizado em cinco corpos de prova para cada idade de cura, 3, 7, 28 e 90 dias em uma prensa EMIC DL 20000, com precisão de 1 N e deslocamento de 0,5 mm/min, seguindo o método adotado por Longhi (2015).

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o objetivo de compreender o comportamento mecânico da cinza de fundo quando ativada com NaOH e silicato de sódio foram produzidas pastas com 12 combinações distintas entre os ativadores. Estão dispostos a seguir os resultados obtidos por meio do ensaio de resistência à compressão e análise estatística de variância das misturas. Os valores do ensaio de resistência à compressão realizado, assim como as médias e desvios são apresentados como apêndices deste trabalho.

4.2.1 Ajuste do teor de álcalis

Os resultados obtidos para as pastas estudadas nas diferentes concentrações, assim como o intervalo de variação, são apresentados na Figura 26.

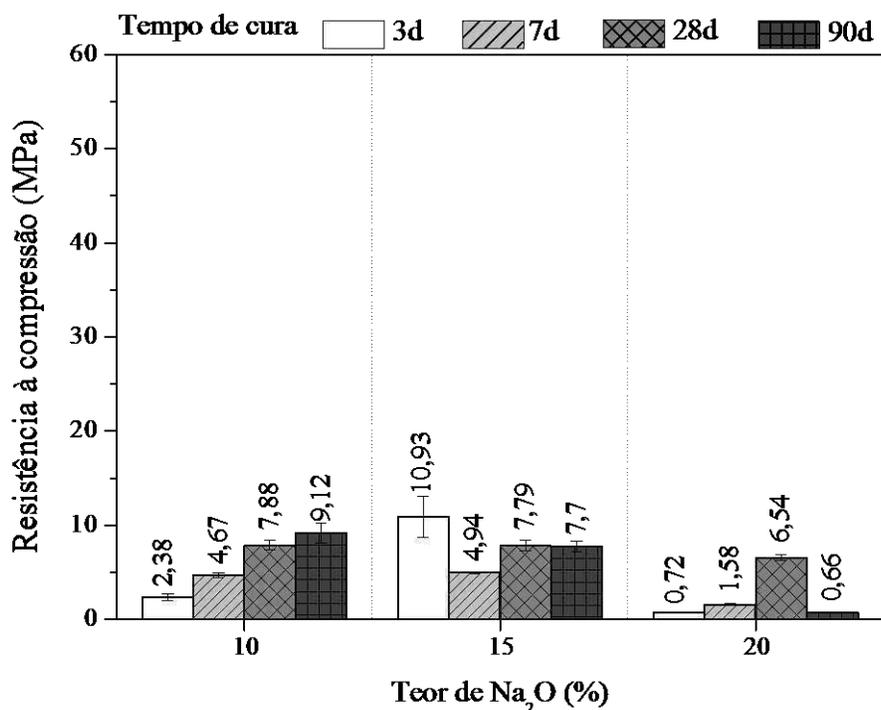


Figura 26 - Resistência à compressão dos sistemas com base em cinza de fundo ativada usando como ativador alcalino NaOH, (Ms = 0)

A variação da concentração de álcalis nas misturas, representado pelo teor de Na₂O, mostrou não ter grande influência na idade de cura de 28 dias. De uma maneira geral o comportamento apresentado indicou a influência na velocidade de reação a partir da variação da quantidade de Na₂O das misturas e consequente alteração do pH das mesmas. Sendo assim, quando em uma quantidade adequada possibilitou a melhor dissolução do precursor, para a posterior liberação de espécies ativas de silicato e aluminato (Si(OH)₃⁻ e Al(OH)₄⁻). Os quais, com o avanço das relações, aumentam suas concentrações, condensam e precipitam para formação de oligômeros que posteriormente se polimerizam e formam um gel de aluminossilicato (geopolímero) (PROVIS e BERNAL, 2014).

A baixa reatividade da cinza de fundo é responsável pelo baixo desempenho mecânico exibido pelos geopolímeros ativados apenas com NaOH. A maior resistência mecânica foi observada em geopolímeros ativados com 15% de Na₂O depois de três dias de cura. No entanto, com um maior teor de álcalis as resistências são ainda menores nas primeiras idades de cura (3 e 7 dias) onde o excesso de álcalis no sistema conduziu a uma redissolução dos produtos recentemente formados e portanto uma redução da resistências.

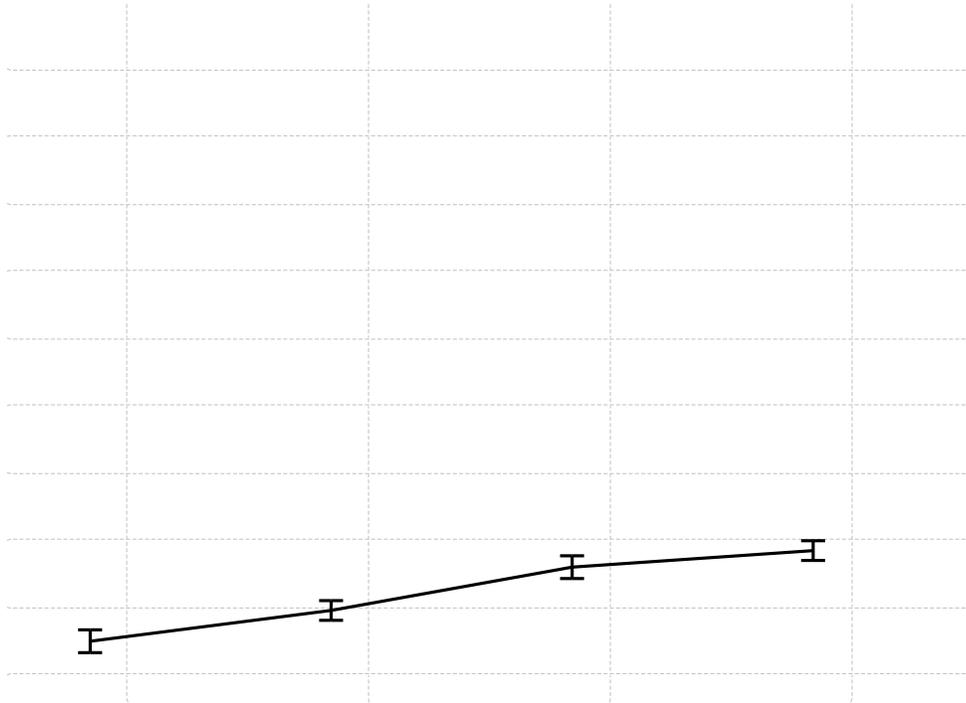
De modo auxiliar ao apresentado na Figura 26, foi realizada uma análise estatística de variância com um intervalo de confiança de 95% (ANOVA) apresentada na Tabela 20.

Tabela 20 – Análise estatística de variância dos sistemas com base em cinza de fundo ativada usando como ativador alcalino NaOH, (Ms = 0)

FONTE	SQ	nGL	MQ	Teste F	Prob	Significância
Teor de Na ₂ O	217,8	2	108,9	211,7	0,0%	S
Tempo de cura	76,9	3	25,6	49,8	0,0%	S
Teor de Na ₂ O * Tempo de cura	155,0	6	25,8	50,2	0,0%	S
Erro	15,9	31	0,514			
TOTAL		42				

SQ = soma quadrática nGL = número de graus de liberdade MQ = média quadrática

A partir da análise dos resultados possível observar uma variação significativa relacionada a mudança dos teores de Na₂O, o que indica que o mesmo é uma fator estatisticamente relevante perante o desempenho mecânico à compressão. Da mesma forma salienta-se a alteração significativa da resistência a partir dos diferentes tempos de cura, bem como do teor de Na₂O e do Tempo de cura em uma interação de segunda ordem. A Figura 27 apresenta a influência do incremento do teor de álcalis (representado pelo % de Na₂O) nos sistemas produzidos com base em cinza de fundo e ativados somente com NaOH na resistência à compressão para as idades de 3, 7, 28 e 90 dias. Apesar destas relações se mostrarem significativas, não foi possível observar graficamente nenhuma tendência.



a partir da adição de SS, como pode ser visto nos trabalhos de Chindaprasirt *et al.* (2009; Chotetanorm *et al.* (2013); Sathonsaowaphak, Chindaprasirt and Pimraksa (2009) e Longhi (2015). Já Topçu, Toprak e Uygunoğlu (2014), avaliou a ativação de cinza pesada com valores similares de Ms, variando entre 0 e 1,5, e Longhi (2015) entre Ms = 0 e 1,3.

Na Figura 28 pode-se observar que ao se adicionar uma pequena quantidade de silicato de sódio como ativador, os sistemas com 10% e 15% de Na₂O tem suas resistências mecânicas aumentadas em aproximadamente duas vezes e três vezes, respectivamente. Já para o sistema com maior teor de álcalis (20% de Na₂O) quando então adicionado silicato de sódio ao ativador da mistura (Ms = 0,5) ocorre uma queda na resistência à compressão. Esse resultado pode estar relacionado à baixa reatividade da cinza de fundo ou então ao excesso de alcalinidade proveniente da mistura (elevado pH), uma vez que foi observada uma maior dificuldade de endurecimento das pastas para as combinações com elevados teores de Na₂O. No sistema com 10% de Na₂O, foram necessários 90 dias para que a resistência das pastas alcançassem valores próximos aos da combinação CF-15-0,5 aos 28 dias.

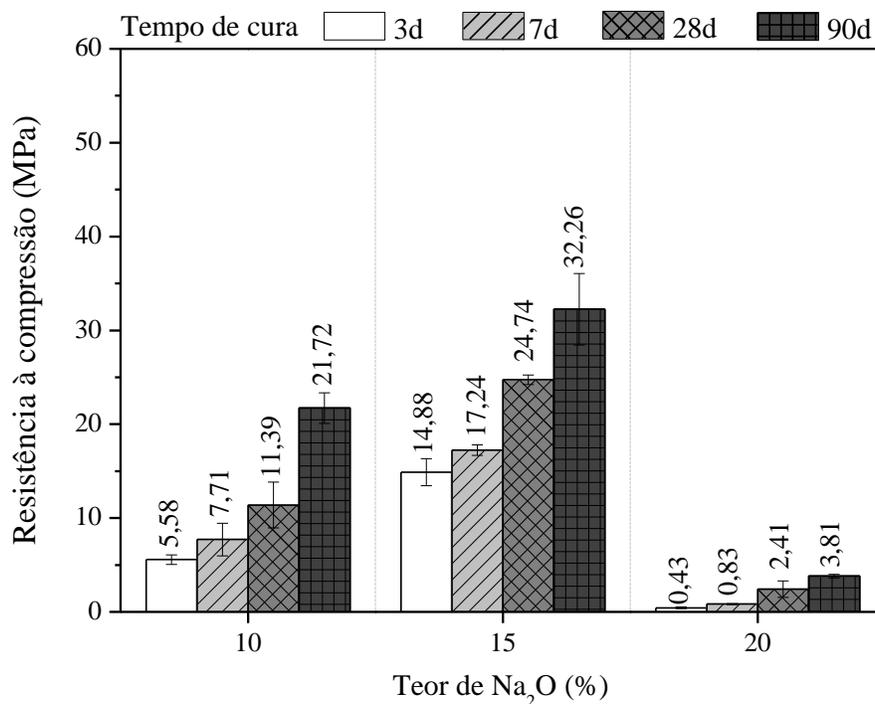


Figura 28 - Resistência à compressão da cinza de fundo ativada com Ms = 0,5

Ao se ajustar a composição dos sistemas geopoliméricos para um $M_s=1,0$, foram obtidos os melhores resultados de desempenho mecânico das pastas produzidas. Conforme mostrado na Figura 29, atingiu-se uma resistência média de 41,59 MPa aos 28 dias de cura, quando ativada a cinza de fundo com um teor de 15% de Na_2O , o que representa quase o dobro dos valores médios obtidos para os demais sistemas de mesmo módulo M_s . Porém, não se pode observar uma evolução ou incremento da resistência aos 90 dias, possivelmente devido ao fato de que todas as frações amorfas da cinza já reagiram. O mesmo comportamento foi identificado em estudos anteriores (LONGHI, 2015) e em outros sistemas (LONGHI *et al.*, 2015). No trabalho de Longhi (2015) foi alcançada resistência média de 40 MPa, aos 28 dias, para a combinação de 13% de Na_2O e $M_s = 1,3$, a qual utilizou aproximadamente 10g a menos de silicato de sódio quando comparada a mistura analisada nesta pesquisa de 15% de Na_2O com $M_s = 1$, que atingiu aos 28 dias, resistência similar de 41 MPa.

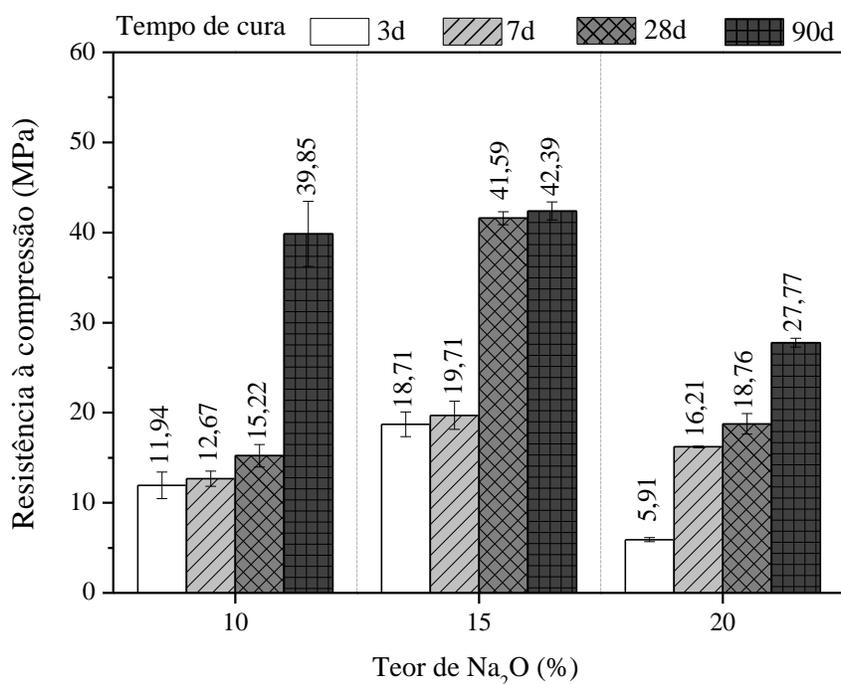


Figura 29 - Resistência à compressão da cinza de fundo ativada com $M_s = 1,0$

Na Figura 30 pode-se observar que, de maneira geral, com a maior adição de silicatos solúveis ao ativador ($M_s = 1,5$) houve uma queda nos valores de resistência mecânica das misturas. Com a maior % de Na_2O observa-se também uma queda de resistência. O sistema $M_s = 1,5$ e 10% de Na_2O apresentou a maior resistência à compressão deste conjunto.

Mesmo que se alcancem resistências mais elevadas com um $M_s = 1,5$; o sistema seria economicamente inviável devido à alta demanda de SS, quando comparado aos sistemas de $M_s = 0,5$ e $M_s = 1,0$. Como mostrado, a presença de silicato auxilia, de maneira expressiva, no ganho de resistência, até certo ponto, em sistemas de CF. Da mesma forma, Topçu, Toprak e Uygunoğlu (2014) obtiveram os melhores resultados em sistemas de CF para a combinação de 12% de Na_2O e $M_s = 0,69$, a qual apresentou grande queda de desempenho mecânico quando elevados os índices de $%Na_2O$ e M_s . Neste trabalho foram obtidos valores próximos de 42 MPa, com um teor de 15% de Na_2O e $M_s=1$, já no trabalho mencionado anteriormente, nas mesmas proporções utilizadas neste estudos, apresentou aproximadamente 28 MPa, o que mostra que a cinza e os teores utilizados nesse trabalho são adequados.

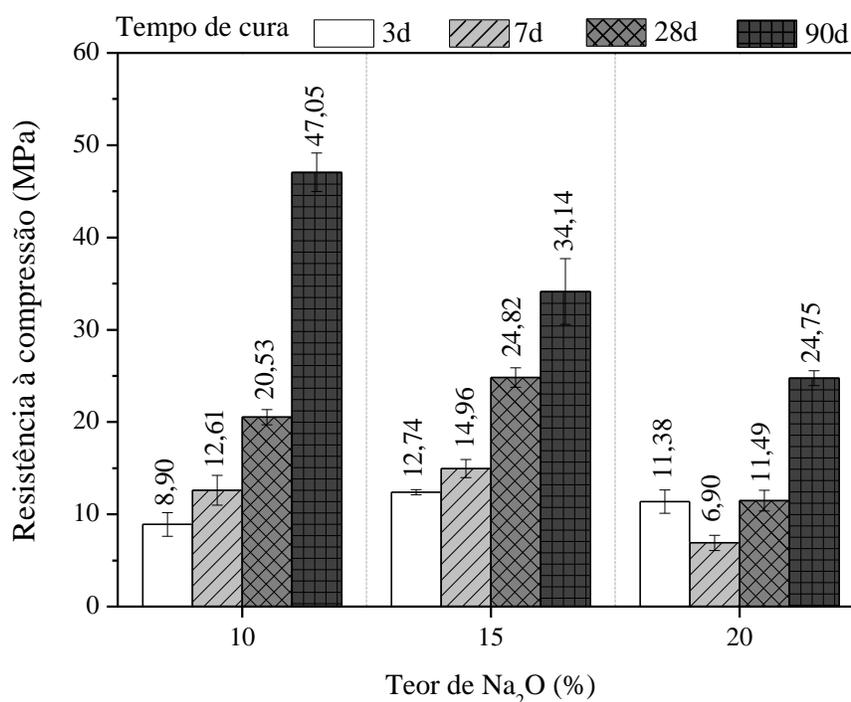


Figura 30 - Resistência à compressão da cinza de fundo ativada com $M_s = 1,5$

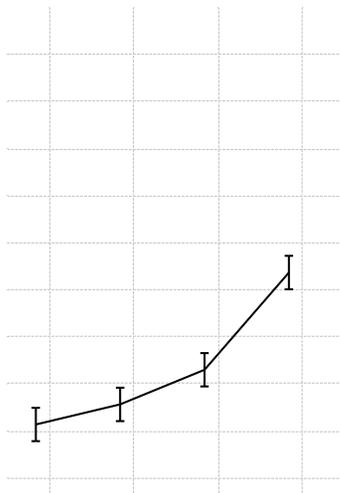
De modo geral, observa-se para todos os sistemas com adição de teores de silicato de sódio avaliados, que o tempo de cura exerce uma influência significativa, o que é confirmado com a Tabela 21 e Figura 31, sendo ainda os melhores valores obtidos para idades mais avançadas de cura. O mesmo ocorre para as demais variáveis, onde o teor de Na_2O de 15%

apresenta os valores mais elevados, já em relação ao Ms, os melhores resultados são obtidos para o módulo igual a 1,0. Outro dado importante relacionado a essa análise é a interação entre os fatores Teor de Na₂O*Ms*Tempo de cura, onde os dados obtidos apresentam uma variância significativa, indicando que todas as combinações são diferentes entre si e que todos os fatores exercem influência sobre o resultado final.

Tabela 21 - Análise estatística de variância dos sistemas com base em cinza de fundo ativada usando Ms=0,5, Ms=1 e Ms=1,5

FONTE	SQ	nGL	MQ	Teste F	Prob	Significância
Teor de Na ₂ O	3990,0	2	1995,0	836,4	0,0%	S
Ms	2313,6	2	1156,8	485,0	0,0%	S
Tempo de cura	7787,0	3	2595,7	1088,2	0,0%	S
Teor de Na ₂ O * Ms	855,6	4	213,9	89,7	0,0%	S
Teor de Na ₂ O * Tempo de cura	1140,3	6	190,1	79,7	0,0%	S
Ms * Tempo de cura	729,6	6	121,6	51,0	0,0%	S
Teor de Na ₂ O * Ms * Tempo de cura	569,5	12	47,5	19,9	0,0%	S
Erro	205,1	86	2,39			
TOTAL		121				

SQ = soma quadrática nGL = número de graus de liberdade MQ = média quadrática



ligantes menos resistentes. Já o uso de soluções alcalinas com silicatos solúveis (de sódio ou potássio) promove reações de maior cinética quando comparadas a soluções de hidróxidos alcalinos (ALONSO e PALOMO, 2001) e geram uma estrutura mais compacta e de maior estabilidade (LEE e van DEVENTER, 2002; PALOMO, ALONSO e FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2004). Da mesma forma, a incorporação de silicatos solúveis ao ativador provoca um incremento na relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do sistema, resultando em estruturas com maior grau de amorficidade, e conseqüentemente resistências mecânicas mais elevadas (PROVIS e BERNAL, 2014). No entanto esse valor tem um limite, podendo diminuir a resistência para valores muito elevados, como foi observado no presente trabalho onde os melhores resultados foram obtidos com $M_s = 1$. No trabalho de Topçu, Toprak e Uygunoğlu (2014), o melhor resultado foi obtido para um M_s de 0,69, já Fernández Jiméñez e Palomo (2005) e Swaddle (2001) indicam valores ideais entre 1 e 1,4, o que torna o valor obtido no trabalho similar ao indicado pela literatura.

Por outro lado, o impacto ambiental dos cimentos álcali-ativados também aumenta significativamente com o incremento dos silicatos solúveis, principalmente quando utilizado o silicato de sódio, devido ao seu maior consumo energético e emissão de gases de efeito estufa durante a sua produção. Este processo demanda a utilização de elevadas quantidades de energia para se alcançar temperaturas entre 1400 e 1500 °C, e promove a emissão de grandes volumes de CO_2 (como produto secundário do processo) (DEABRIGES, 1982; FAWER, CONCANNON e RIEBER, 1999). Em vista disso, deve-se enfatizar as tentativas de redução do consumo de SS e otimização dos sistemas, para que o material tenha o menor impacto ambiental possível e seja ao mesmo tempo mais econômico.

4.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Na síntese de sistemas geopoliméricos, independentemente da fonte de aluminossilicatos utilizada, os ativadores são os responsáveis por acelerar a solubilização desses precursores. Além disso, devem favorecer a formação de hidratos estáveis de baixa solubilidade e promover a formação de uma estrutura compacta a partir destes hidratos (PROVIS e BERNAL, 2014).

Valorização de cinza pesada por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pastas e avaliação dos sistemas em argamassas.

Desta forma notou-se que a melhor dosagem experimentada para produzir pastas geopoliméricas, a partir das matérias primas selecionadas, é a combinação de 15% de Na_2O com $M_s = 1,0$. Os sistemas ativados apenas com NaOH mostraram resistências reduzidas (< 15 MPa), sendo necessário o uso de SS para ativar os sistemas. Os maiores teores de álcalis (20% Na_2O) também não se mostraram eficientes no intuito de acelerar as reações, e materiais mais resistentes não foram obtidos. Assim sendo, a combinação intitulada CF-15-1,0 não consome grandes quantidades de silicato de sódio para ativação, quando comparada às outras misturas testadas. Por não necessitar um alto grau de beneficiamento da cinza de fundo, esta representa uma opção tecnicamente viável, mais sustentável, e de desempenho mecânico satisfatório comparada com as demais.

Os resultados obtidos mostram que é possível utilizar a CF como precursor para produção de uma pasta geopolimérica, permitindo a valorização de tal resíduo. Portanto, com o intuito de otimizar as pastas então produzidas de maneira mais ecoeficiente, optou-se por utilizar apenas as combinações CF-15-0,0; CF-15-0,5 e CF-15-1,0; de modo comparativo, para a continuidade do presente trabalho.

5 ETAPA 2: OTIMIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS

Na tentativa de otimizar a síntese dos geopolímeros foi dada sequência ao trabalho realizando melhorias na reatividade da cinza de fundo por meio (1) da aplicação de tratamentos mecânicos. Também foi testada a (2) adição de um segundo precursor (sistemas binários) de características químicas e mineralógicas complementares às da cinza e a (3) substituição de parcelas do precursor por cimento Portland (cimento híbrido).

5.1 MÉTODO

Ao fim da etapa anterior foram selecionados três traços para dar continuidade à fase de otimização das pastas (CF-15-0,0; CF-15-0,5 e CF-15-1,0 da Tabela 19 na página 785) conforme Figura 32. Nos itens a seguir estão descritas com maior detalhe as sub-etapas deste processo e os diferentes métodos empregados em cada uma delas.

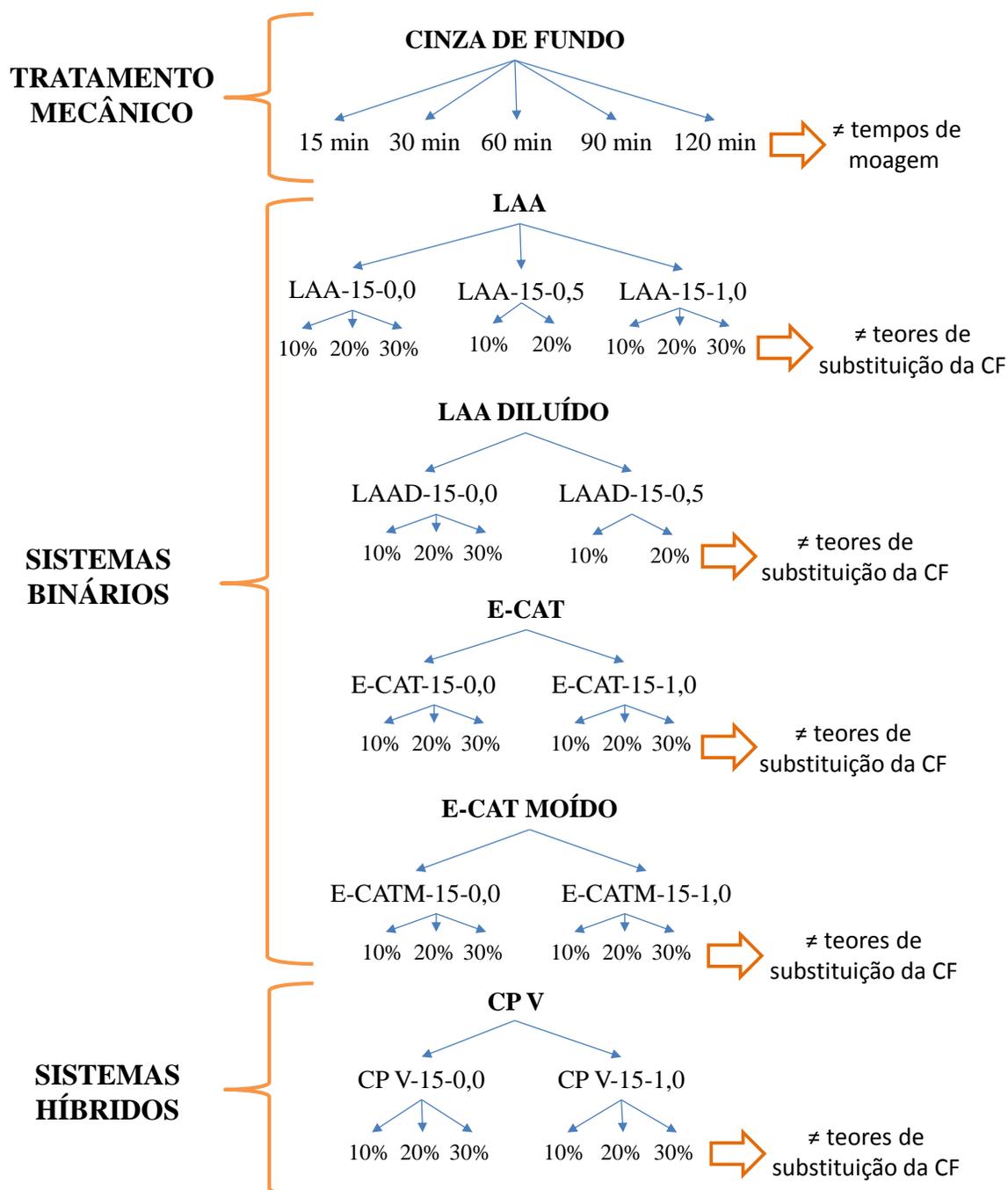


Figura 32 – Matriz para otimização das pastas geopoliméricas

5.1.1 Tratamento mecânico

De forma a testar o incremento na resistência mecânica dos sistemas geopoliméricos produzidos, amostras da cinza, ainda sem beneficiamento, foram moídas em um moinho excêntrico (tipo periquito) pelos períodos de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos (para cada 200 g

de cinza de fundo utilizou-se 370 g de esferas cerâmicas). Tal moinho realiza a moagem de pós por meio do impacto e fricção ocasionado ao material, devido ao movimento de centrifugação imposto ao conjunto (esferas + material), sendo assim a energia aplicada ao material é maior do que a obtida com o moinho de bolas que trabalha por meio apenas da abrasão do material com as esferas, demandando maior tempo de moagem quando comparado ao periquito (PERRY, BENSKOW & BEIMESCH, 2008). Para a análise proposta neste item, optou-se por reproduzir um traço ativado com NaOH e silicato de sódio em baixas quantidades (CF-15-0,5) com as diferentes granulometrias de cinza encontradas após o tratamento.

5.1.2 Sistemas binários

Tendo em vista que a reatividade da cinza de fundo é limitada e significativamente mais baixa frente a outros precursores, outra maneira de aumentar o desempenho mecânico dos sistemas é substituindo uma parcela da cinza de fundo por um segundo precursor com maior reatividade. Para tal foram testados duas novas fontes de aluminossilicatos, os quais também são subprodutos industriais em abundância na região sul do País. Nesta fase foram selecionados dois sistemas principais CF-15-0,0 (sem SS) e CF-15-1,0 (melhor resultado de resistência à compressão aos 28 dias, entre os traços testados com SS), provenientes da etapa anterior (Tabela 19, pag. 75), e a partir destes padronizou-se em 10%, 20% e 30% as parcelas de substituição em massa da cinza de fundo pelos precursores secundários. Além disso, buscou-se também beneficiar os segundos precursores dos sistemas binários. Desta forma, utilizou-se o E-CAT moído em moinho de bolas por 90 minutos igualmente à cinza de fundo, e o LAA diluído, anteriormente à moldagem, em uma solução com as quantidades de água e NaOH referentes ao traço em um agitador magnético por 24 horas. Neste processo de diluição do LAA, por questões de viscosidade da mistura, teve-se que trabalhar com o traço CF-15-0,0 e CF-15-0,5, excluindo-se o traço de $M_s = 1$, pois este requer uma menor quantidade de água, não sendo esta suficiente para diluir o LAA apenas em NaOH + H₂O. Além disso, não foi possível realizar a substituição de 30% da cinza de fundo pelo LAA diluído, um vez que a quantidade de H₂O do traço de $M_s = 0,5$ não foi capaz de diluir essa quantidade maior de LAA, desta forma trabalhou-se apenas com as substituições de 10% e 20% para LAA diluído.

5.1.3 Sistemas híbridos

Além dos sistemas binários foram testadas as mesmas parcelas de substituição da cinza de fundo por cimento Portland (10%, 20% e 30% em massa), o que constitui os chamados geopolímeros híbridos. Neste caso os ativadores foram dosados de acordo apenas com a parcela de cinza de fundo, já a relação água/ligante é referente a toda parcela sólida da mistura.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

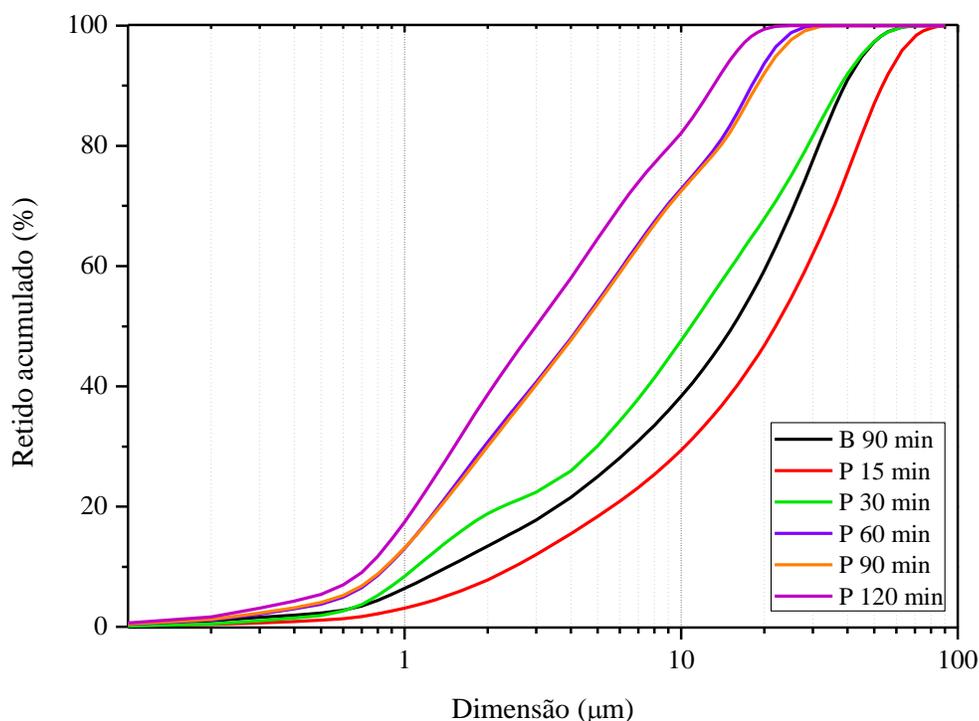
Com base nos resultados apresentados na etapa anterior, foram selecionados, como já visto, apenas os traços contendo teor de 15% de Na_2O para dar continuidade ao trabalho, sendo então o sistema REF equivalente ao CF-15-0 ou CF-15-0,5 ou CF -15-1,0 (de acordo com o módulo Ms utilizado). Os resultados de resistência à compressão das pastas otimizadas, juntamente com as médias e desvios estão disponibilizados nos apêndices deste trabalho. A seguir são demonstradas as médias do ensaio de resistência à compressão dos 5 traços moldados referentes aos diferentes tempos de tratamento mecânico realizados na cinza, e dos 31 sistemas de otimização da pasta com relação aos precursores, seguidos das respectivas análises estatísticas de variância.

5.2.1 Tratamento mecânico da cinza de fundo

Os resultados do tratamento mecânico realizado com a cinza de fundo estão apresentados na Tabela 22 e Figura 33 onde pode-se visualizar os diâmetros dos grãos das diferentes amostras geradas e suas respectivas curvas granulométricas. Como referência tem-se o sistema B 90 min que indica a cinza moída em moinho de bolas por 90 min, a qual utilizou-se para o desenvolvimento desta pesquisa. Os sistemas que iniciam com a letra P indicam que a moagem ocorreu em moinho tipo periquito e seus respectivos tempos.

Tabela 22 - Diâmetros da cinza de fundo após diferentes processos de moagem

Tipo de moinho	Moinho de bolas	Moinho Periquito				
Tempo de Moagem	90 min	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min
Percentual d(0,10) (μm)	1,44	2,49	1,1	0,86	0,85	0,73
Percentual d(0,50) (μm)	15,39	21,99	10,86	4,31	4,36	2,99
Percentual d(0,90) (μm)	39,08	53,43	37,67	18,02	18,81	13,08
Diâmetro méd io (μm)	18,14	25,36	15,7	7,02	7,28	5,02

**Figura 33 - Curva granulométrica da cinza de fundo com diferentes tempos de moagem**

A partir da análise da Figura 33, percebe-se a grande diferença na eficiência do processo de cominuição devido à diferença de equipamento (Tabela 22), onde para um mesmo tempo de moagem (90 min) o moinho tipo periquito apresentou um diâmetro médio dos grãos 2,5 vezes menor que o alcançado com o moinho de bolas. Os resultados mostrados na Figura 34 são referentes à reprodução do traço CF-15-0,5 (combinação que apresentou as maiores resistências à compressão, entre as testadas, com menor quantidade de SS), após o tratamento mecânico da cinza de fundo. Sendo o REF o sistema no qual se utilizou a cinza moída em moinho de bolas, e os demais, as cinzas moídas no periquito durante diferentes tempos. O beneficiamento da cinza de fundo por meio de tratamento mecânico mostra-se uma técnica eficiente quando se deseja melhorar o desempenho desta cinza, sendo utilizado em diversos trabalhos (KIM *et al.*, 2012, 2011; SATA, SATHONSAOWAPHAK e

CHINDAPRASIRT, 2012; SATHONSAOWAPHA, CHINDAPRASIRT e PIMRAKSA, 2009). Por vezes, é capaz de se assegurar finuras e distribuições de tamanho de partículas nas cinzas de fundo equivalentes às da cinza volante, como apresentado em trabalho realizado por Kim *et al.*(2012).

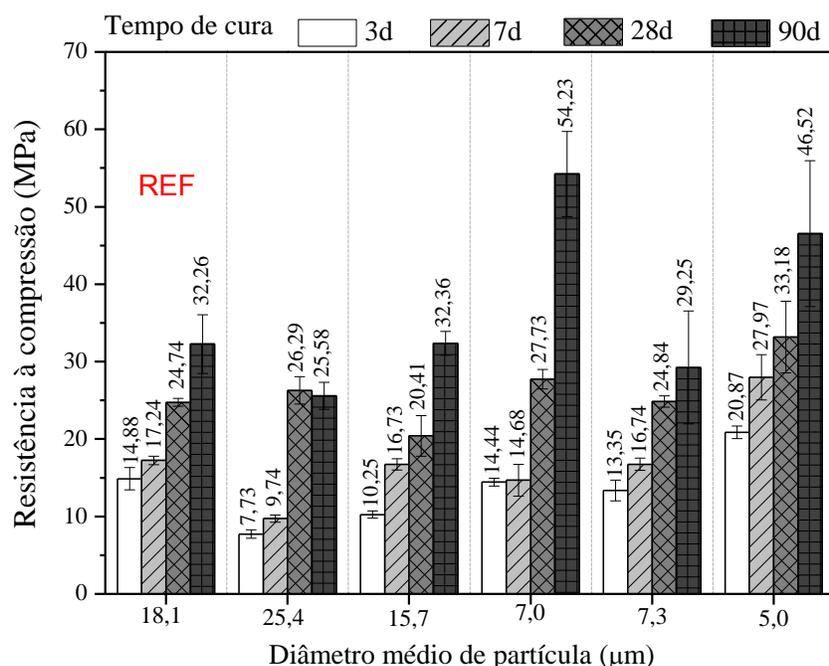


Figura 34 - Resistência à compressão da cinza de fundo com diferentes granulometrias para o sistema CF-15-0,5

A partir dos resultados obtidos, percebe-se que as cinzas que possuíam um diâmetro médio de partícula da ordem de 5 µm obtiveram os resultados mais expressivos, elevando em torno de 25% a resistência média aos 28 dias. No entanto, para a idade de 90 dias a pasta produzida com partículas de diâmetro médio igual a 7 µm apresentou um ganho de 95% na resistência mecânica, quando comparado ao sistema de referência (REF). Análises complementares devem ser realizadas para comprovar a melhora como um todo do sistema, de partículas médias de 7 µm, já que a dimensão da partícula está relacionada ao consumo de água e ao fenômeno de retração.

O resultado apresentado na Tabela 23 comprova que a cinza moída que apresentou o menor diâmetro médio das partículas pode ser categorizada como material pozolânico pela ASTM C311 e ASTM C618, pois apresentou índice de 107%, superior a 75% indicado pela norma.

Tabela 23- Resultados de resistência à compressão para o ensaio de pozolanicidade com cinza de fundo moída durante 120 min no periquito

REFERÊNCIA (a/l=0,48)		CP V + CINZA DE FUNDO (moída no periquito 120 min) (a/l=0,48)	
AMOSTRA	fck (Mpa)	AMOSTRA	fck (Mpa)
CP 1	38,56	CP 1	41,82
CP 2	45,76	CP 2	45,86
CP 3	45,62	CP 3	45,45
CP 4	38,06	CP 4	47,56
CP 5	44,34	CP 5	45,68
MÉDIA	42,47	MÉDIA	45,27
DESVIO	3,84	DESVIO	2,10
COEF. VARIAÇÃO	9%	COEF. VARIAÇÃO	5%
ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA		107%	

5.2.2 Sistemas binários

Os resultados para os sistemas binários apresentam-se subdivididos de acordo com o material que foi utilizado como fonte adicional de aluminossilicatos ao precursor: E-CAT ou LAA, juntamente com as suas formas beneficiadas.

5.2.2.1 E-CAT e E-CAT moído

Diferentes teores de substituição de CF por E-CAT, sendo este em sua forma natural e posteriormente moído, bem como diferentes teores de Ms pré-estabelecidos foram avaliados nesta etapa do estudo. A Figura 35 e a Tabela 24 apresentam os resultados de resistência à compressão e de análise de variância para os sistemas binários CF + E-CAT.

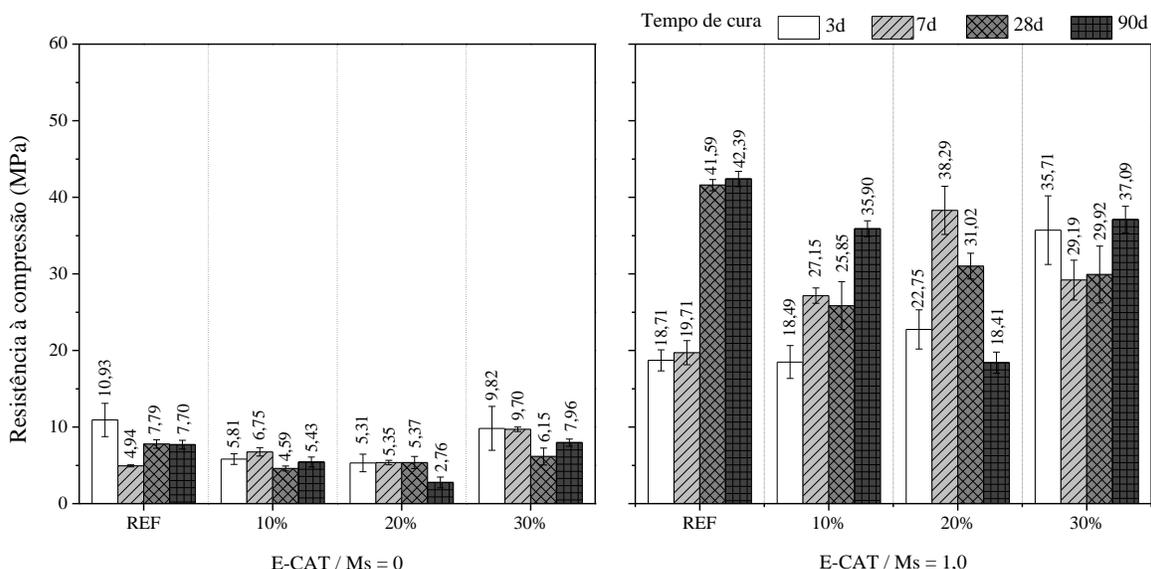


Figura 35 - Resistência à compressão dos sistemas binários CF + E-CAT para Ms = 0 e Ms = 1

Como explicitado na Figura 35 os sistemas CF + E-CAT de Ms = 0 não apresentam ganhos importantes na resistência mecânica quando comparados com o sistema referência com base apenas em CF. Quando então passam a ser sintetizados utilizando SS e com um Ms = 1, há um incremento visível com relação as resistências de uma forma geral, porém ao se comparar com o referência nenhum sistema conseguiu superar o desempenho mecânico apresentado pela ativação da CF com 15% de NaOH e Ms = 1. Nota-se também que para o sistema 20% E-Cat/Ms = 1, a resistência aos 90 dias sofreu uma redução de 52% quando comparado aos valores apresentados com a idade de 7 dias.

A partir das resistências à compressão obtidas, observa-se uma diferença significativa entre os valores de Ms avaliados, sendo esse valor ajustado a partir da adição de silicato de sódio. Esse valor é coerente devido ao maior poder de reticulação proporcionado a partir da adição de silicato de sódio, uma vez que durante o processo de dissolução das partículas o silicato libera os álcalis, o que permite uma ligação facilitada entre o Si presente no silicato com os aluminossilicatos dissolvidos dos precursores. Essa maior facilidade de promover as ligações proporciona uma microestrutura com maior empacotamento, e consequentemente uma matriz mais densa e resistente (RODRÍGUEZ *et al.*, 2013).

Tabela 24 - Análise de variância dos sistemas binários CF + E-CAT para Ms =0 e Ms = 1

FONTE	SQ	nGL	MQ	Teste F	Prob	Significância
Teor de substituição	360,3	2	180,2	47,8	0,0%	S
Ms	10436,7	1	10436,7	2767,5	0,0%	S
Tempo de cura	104,0	3	34,7	9,2	0,0%	S
Teor de substituição * Ms	39,1	2	19,5	5,2	0,9%	S
Teor de substituição * Tempo de cura	719,4	6	119,9	31,8	0,0%	S
Ms * Tempo de cura	117,2	3	39,1	10,4	0,0%	S
Teor de substituição * Ms * Tempo de cura	540,2	6	90,0	23,9	0,0%	S
Erro	218,7	58				
TOTAL		81				

SQ = soma quadrática nGL = número de graus de liberdade MQ = média quadrática

O teor de substituição apresenta também diferença significativa, no entanto os maiores valores médio de grupos são obtidos para o teores 0 e 30%. Devido à presença de zeólitas na composição do E-CAT, um possível incremento de reatividade na mistura binária era esperado, no entanto, devido à baixa pureza do material, ocasionada pelo excesso de usos do mesmo, esse ganho não foi expressivo. O tempo de cura também apresenta diferença significativa, porém não mostra nenhuma tendência clara ao longo do tempo, como foi observado no capítulo anterior. A interação entre todos os fatores de análise também mostrou-se estatisticamente significativa, o que indica que todas as combinações apresentam diferença entre si.

Uma das possíveis formas de aumentar a reatividade do E-CAT (área superficial em torno de 68,5 m²/g) é a partir da cominuição dos grãos, onde a parcela de zeólitas virgem, que se encontra no interior do grão, pode se tornar superficial e reativa. Para isso, foi utilizado um material moído (área superficial de aproximadamente 94 m²/g), como estabelecido anteriormente, onde os valores de resistência à compressão e ANOVA são mostrados na Figura 36 e na Tabela 25.

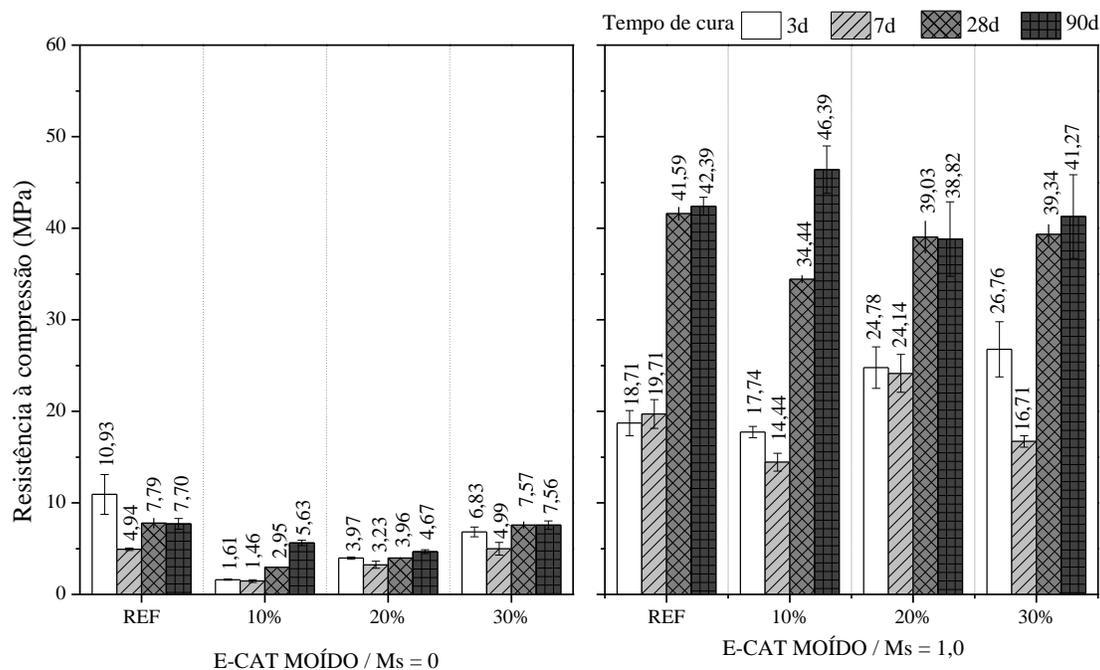


Figura 36 - Resistência à compressão dos sistemas binários CF + E-CAT moído com Ms = 0 e Ms = 1

Os resultados obtidos seguem a mesma tendência dos sistemas com E-CAT da forma natural, porém quando utilizado E-CAT moído para um Ms = 1, conseguiu-se um incremento de 8,5% na resistência aos 90 dias com substituição de 10% da cinza, com relação ao referência. Esses resultados apresentados na Figura 36, referentes ao incremento de silicatos solúveis nas combinações e o acréscimo nas resistências, são coerentes com os encontrados por Tashima *et al.* (2013).

Tabela 25 - Análise de variância dos sistemas binários CF + E-CAT moído com Ms = 0 e Ms = 1

FONTE	SQ	nGL	MQ	Teste F	Prob	Significância
Teor de substituição	160,8	2	80,4	9217,9	0,0%	S
Ms	13636,5	1	13636,5	29,8	0,0%	S
Tempo de cura	2211,9	3	737,3	5061,7	0,0%	S
Teor de substituição * Ms	56,9	2	28,5	273,7	0,0%	S
Teor de substituição * Tempo de cura	310,3	6	51,7	10,6	0,0%	S
Ms * Tempo de cura	1499,7	3	499,9	19,2	0,0%	S
Teor de substituição * Ms * Tempo de cura	155,2	6	25,9	185,6	0,0%	S
Erro	159,0	59	2,7	9,6	0,0%	
TOTAL		82				

SQ = soma quadrática nGL = número de graus de liberdade MQ = média quadrática

Da mesma forma para o E-CAT não moído, todos os fatores estatísticos se mostraram significativos, sendo todas as combinações entre materiais matematicamente diferentes. Também foi visível o ganho de resistência a partir da variação do módulo Ms, devido ao

efeito anteriormente mencionado. O tempo apresentou um comportamento coerente, onde há evolução da resistência ao longo das idades de cura.

Comparativamente entre o E-CAT e E-CAT moído, observou-se que para $M_s=0$ a moagem proporcionou uma redução de resistência mecânica à compressão. Para $M_s = 1$, nas idades iniciais de 3 e 7 dias a moagem gerou um efeito negativo, podendo ser observada uma redução de desempenho mecânico em relação ao material não moído. Esse fato pode estar relacionado à elevada área superficial deste material, que faz com que a quantidade de álcalis possa não ser suficiente para possibilitar a dissolução de todas as partículas e posteriores ligações, necessitando assim de mais tempo. Da mesma forma, a perda de trabalhabilidade da mistura, devido também à elevada área superficial do material, pode ter prejudicado o envolvimento das partículas pela solução alcalina de ativação. Avaliando apenas os dados relacionados a 90 dias de cura, a moagem gerou um incremento de resistência de aproximadamente 26%. Logo, o material moído necessitou de um maior tempo de cura para propiciar um aumento de resistência mecânica. Em cimentos tradicionais do tipo Portland, sabe-se que um diâmetro de partícula menor proporciona um ganho mais rápido de resistência, no entanto a dissolução desse tipo de cimento depende apenas da água, já em geopolímeros o fator determinante é a alcalinidade, que pode ser insuficiente com o aumento da área.

5.2.2.2 LAA e LAA diluído

Sabe-se que quando dosadas as composições das pastas geopoliméricas, o incremento excessivo do teor de espécies ativas de $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ (provenientes do ativador alcalino), assim como a reduzida liberação de grupos $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ durante a dissolução da cinza, geram um sistema rico em SiO_2 que dificilmente consegue se polimerizar de forma mais eficiente, pela falta de espécies Al_2O_3 reativas. Além disso, como já observado na caracterização, a cinza de fundo apresenta baixa reatividade devido à presença de elevado teor de material cristalino, desta forma possivelmente a quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 amorfo que podem ser dissolvidos, afim de realizarem ligações posteriores, é muito inferior à apresentada nos resultados de fluorescência de raio-X (Tabela 11).

Posto isto, similar ao apresentado em outros trabalhos (KOUAMO *et al.*, 2012), buscou-se uma fonte extra de Al, para suprir a carência da cinza de fundo, a partir da substituição de frações da mesma por LAA. O uso deste resíduo tem sua aplicação já estudada em geopolímeros como mostra o estudo realizado por (NAZARI e SANJAYAN, 2015).

Para a otimização dos ligantes à base de LAA, foram moldados sistemas geopoliméricos com o material natural e posteriormente com o mesmo precursor diluído. A diluição desse material consistiu na mistura entre precursor e um fluido com elevada alcalinidade ($H_2O + NaOH$), com o objetivo de melhorar a dissolução das partículas e consequentemente aumentar a reatividade e velocidade das reações das mesmas. A Figura 37 e Tabela 26 apresentam os dados de resistência obtidos a partir do uso de teores de LAA, assim como a análise estatística para essas combinações.

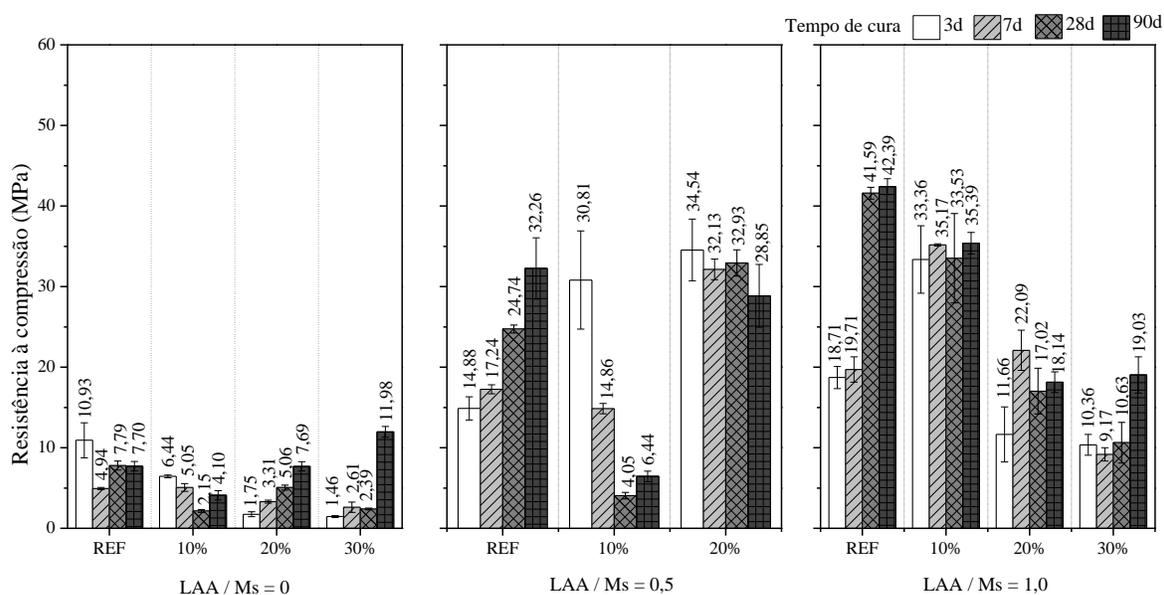


Figura 37 - Resistência à compressão dos sistemas binários CF + LAA para Ms = 0, Ms = 0,5 e Ms = 1

Das combinações avaliadas, observa-se primeiramente que a adição de silicato de sódio gera um aumento significativo na resistência à compressão, o que já foi observado em sistemas anteriores e atribuído ao maior grau de geopolimerização e formação de um gel mais reticulado e portanto mais resistente. No entanto, o excesso desse teor pode causar a diminuição de resistência devido principalmente a maior quantidade de álcalis presentes do

que necessário, o que pode ser observado para um teor de substituição de 20% entre $M_s=0,5$ e $M_s=1$.

Tabela 26 - Análise de variância dos sistemas binários CF + LAA para $M_s = 0$ e $M_s = 1$

FONTE	SQ	nGL	MQ	Teste F	Prob	Significância
Teor de substituição	758,4	2	379,2	66,9	0,0%	S
Ms	7805,5	2	3902,8	688,4	0,0%	S
Tempo de cura	197,0	3	65,7	11,6	0,0%	S
Teor de substituição * Ms	3934,9	4	983,7	173,5	0,0%	S
Teor de substituição * Tempo de cura	775,4	6	129,2	22,8	0,0%	S
Ms * Tempo de cura	1108,1	6	184,7	32,6	0,0%	S
Teor de substituição * Ms * Tempo de cura	544,3	12	45,4	8,0	0,0%	S
Erro	481,9	85	5,67			
TOTAL		120				

SQ = soma quadrática nGL = número de graus de liberdade MQ = média quadrática

Apesar de o tempo de cura ser significativamente diferente, bem como suas iterações, este não mostra uma tendência, uma vez que cada combinação apresenta um comportamento diferente. Essas combinações exibem um desvio padrão alto, fazendo com que muitos dos valores possam ser considerados similares, por estarem compreendidos dentro da faixa de variação.

O teor de substituição de CF por LAA também é significativamente diferente, no entanto o que se observou foi a redução do desempenho mecânico de resistência à compressão. No entanto, inicialmente esse material foi escolhido pela disponibilidade de óxido de alumínio, que ajudaria a equilibrar a relação SiO_2/Al_2O_3 , uma vez que a CF apresenta elevado teor de SiO_2 , o que não se mostrou efetivo.

Logo, buscando-se melhorar de alguma forma a reatividade do LAA, foi testado o processo de diluição do material, onde o mesmo foi colocado em agitação magnética juntamente com o hidróxido de sódio e água, a fim de se acelerar o processo de dissolução. Para esse processo foram utilizados os módulos $M_s=0$ e $M_s=0,5$, valores mais elevados não foram avaliados devido à elevada viscosidade durante o processo de diluição, o que impossibilitava a mistura. Os sistemas avaliados tem seus resultados apresentados na Figura 38 e na Tabela 27.

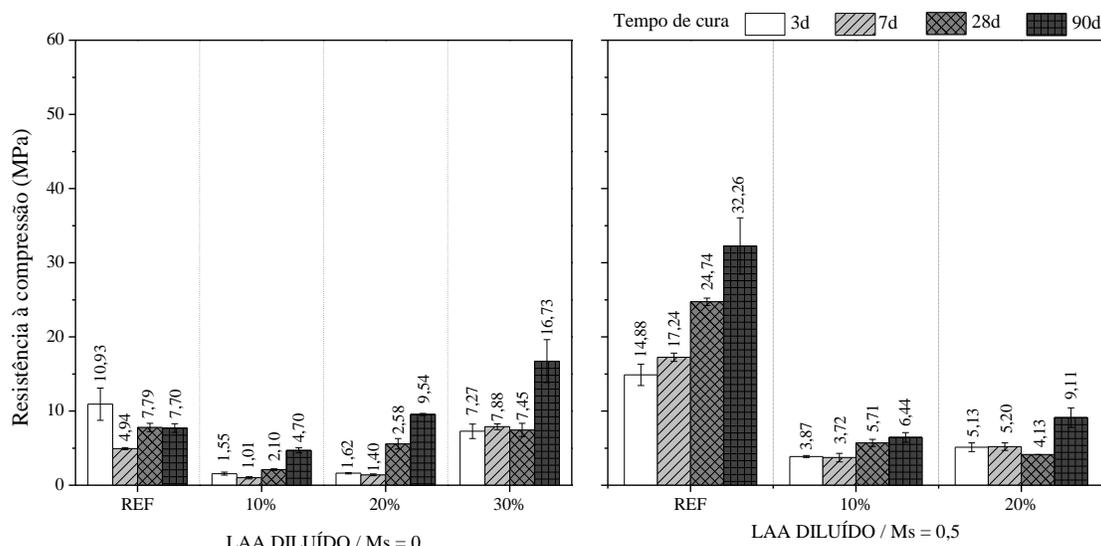


Figura 38 - Resistência à compressão dos sistemas binários CF + LAA diluído para Ms = 0 e Ms = 0,5

Com os resultados obtidos, da mesma forma que nas análises anteriores, o aumento do Ms melhora o desempenho mecânico, no entanto, para esses sistemas um baixo acréscimo foi observado. O mesmo ocorre para a variação do teor de substituição, onde há diferença significativa, no entanto o ganho é sutil. O comportamento das misturas ao longo do tempo se mostrou coerente, onde há um ganho progressivo de acordo com a cura, sendo possível valores mais altos para datas posteriores às avaliadas.

Tabela 27 - Análise de variância dos sistemas binários CF + LAA diluído para Ms = 0 e Ms = 0,5

FONTE	SQ	nGL	MQ	Teste F	Prob	Significância
Teor de substituição	37,8	1	37,8	62,13	0,0%	S
Teor de substituição * Ms	5,8	1	5,8	9,62	0,3%	S
Teor de substituição * Tempo de cura	23,8	3	7,9	13,07	0,0%	S
Teor de substituição * Ms * Tempo de cura	25,4	3	8,5	13,92	0,0%	S
Erro	32,8	54	0,6			
TOTAL		62				

SQ = soma quadrática nGL = número de graus de liberdade MQ = média quadrática

No que se refere ao processo de otimização do precursor, nesse caso de forma comparativa entre o LAA natural e o LAA dissolvido, observa-se uma redução de desempenho mecânico de aproximadamente 20%, sendo mais acentuada para Ms=0,5. É possível que tal redução, no caso do Ms = 0,5, ocorra uma vez que as mostras de Al dissolvido consomem todo o Si proveniente do ativador, imediatamente após a mistura, fazendo com que não haja Si para reagir com a cinza.

5.2.3 Sistemas híbridos

Outra forma possível de otimização dos sistemas geopoliméricos é a partir da adição de pequenas quantidade de cimento Portland ao precursor, a fim de se impulsionar o ganho de resistência inicial. Para isso, algumas combinação foram avaliadas, variando-se as porcentagens de adição de cimento e o módulo Ms. Os dados são apresentados na Figura 39 e na Tabela 28.

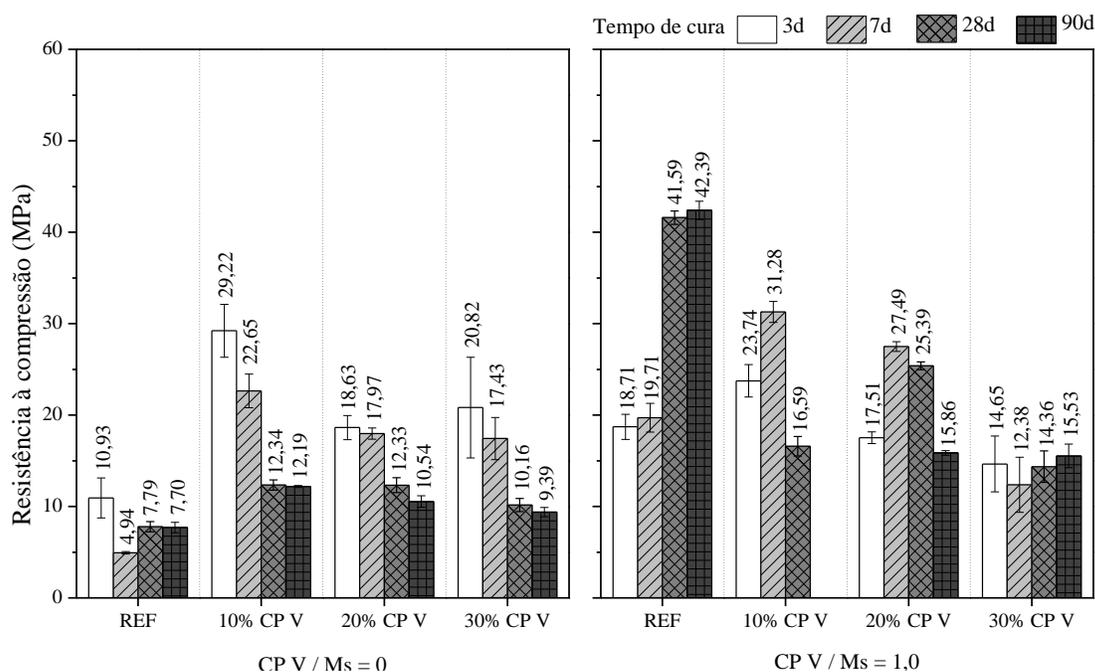


Figura 39 - Resistência à compressão dos sistemas híbridos CF + CP V com Ms = 0 e Ms = 1

Do gráfico obtido, observa-se que para a combinação Ms = 0, nas misturas com adição de 10, 20 e 30% de cimento Portland, há um incremento de resistência mecânica, principalmente na idade inicial. A adição de maiores quantidades de cimento deveria aumentar a resistência mecânica, no entanto isso não foi observado, sendo o melhor resultado obtido para o teor de adição de apenas 10% de CP V. Apesar do ganho observado, após a primeira idade de cura avaliada, ocorre uma perda de resistência progressiva ao longo do tempo, que foi estatisticamente comprovada como diferente. Esse fenômeno pode ocorrer devido a uma reação deletéria nas ligações intermoleculares da matriz. Tendências de queda na resistência mecânica em matrizes álcali-ativas, quando na presença de compostos a base de cálcio, foram observadas em outros estudos e relatadas por Shi e Day

(1995); Vargas, de *et al.* (2014); Yip, Lukey e van Deventer (2005). Esta queda de resistência pode ser atribuída também a problemas de retração do material conforme mencionado no trabalho de Longhi *et al.* (2015). Além disso, quantidades adicionais de silicatos solúveis às misturas causam maiores retrações de acordo com os estudos de Longhi *et al.*, (2015) e Rodríguez (2009).

Para os $M_s = 1$, também estatisticamente diferentes de $M_s = 0$, a adição de CP V propiciou um decréscimo de resistência em relação à combinação referência baseada em apenas CF. Pela análise estatística de variância, observa-se que todos os fatores quando avaliados de forma separada diferem entre si, bem como suas combinações, de modo que é possível afirmar que os diferentes teores de substituição e teores de M_s são diferentes ao longo do tempo de cura.

Tabela 28 - Análise de variância dos sistemas híbridos CF + CP V com $M_s = 0$ e $M_s = 1$

FONTE	SQ	nGL	MQ	Teste F	Prob	Significância
Teor de substituição	201,9	1	201,9	54,0	0,0%	S
Tempo de cura	511,7	2	255,8	68,4	0,0%	S
Teor de substituição * M_s	144,7	1	144,7	38,7	0,0%	S
Teor de substituição * Tempo de cura	403,2	5	80,6	21,6	0,0%	S
M_s * Tempo de cura	359,2	2	179,6	48,0	0,0%	S
Teor de substituição * M_s * Tempo de cura	170,5	5	34,1	9,1	0,0%	S
Erro	205,8	55	3,7			
TOTAL		71				

SQ = soma quadrática nGL = número de graus de liberdade MQ = média quadrática

5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

De modo geral, a tentativa de ganho na reatividade da cinza pesada por meio de tratamento mecânico da mesma foi válida, apresentando aumentos nos valores de resistência mecânica das misturas quando atingidas granulometrias médias de partículas menores que $7 \mu\text{m}$ e idades de cura acima de 28 dias. Quando utilizado um precursor adicional à CF, com o intuito de ajustar os teores de aluminossilicatos das misturas, produzindo assim sistemas binários, tanto para o uso do resíduo E-CAT quanto para o LAA, houve um acréscimo na resistência à compressão devido à adição de SS. No entanto, mesmo quando beneficiados, estes resíduos não colaboraram para a otimização dos traços em pasta elaborados. Ao se produzir sistemas híbridos para acelerar o início das reações das misturas, observou-se um

resultado positivo quando ativados apenas com NaOH, apesar da queda das resistências ao longo das idades de cura.

Os sistemas selecionados para a etapa seguinte de produção de argamassas tiveram como base os resultados de resistência à compressão com idade de cura de 28 dias. Sendo assim, para fins de comparação dos sistemas com $M_s = 0$ foram escolhidos os traços CF-15-0,0 (referente ao Capítulo 4) e o traço híbrido CP V-15-1,0-10% (Capítulo 5). Nos sistemas com $M_s = 1$ foram reproduzidos em argamassa as combinações CF-15-1,0 (Capítulo 4), LAA-15-1,0-10% e E-CAT 15-1,0-20% (Capítulo 5).

6 ETAPA 3: PRODUÇÃO DAS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS

Partindo das combinações que obtiveram os melhores resultados perante sua resistência à compressão aos 28 dias, realizada na etapa anterior, iniciou-se a fase de produção das argamassas geopoliméricas. Uma vez adicionado agregado miúdo à pasta otimizada, houve a necessidade de se realizar um ajuste de 20% na relação água/ligante. Desta forma, trabalhou-se com a relação água/ligante²⁰ de 0,42 igualmente a utilizada por Longhi (2015), que objetivou, assim, obter uma trabalhabilidade que não dificultasse a moldagem dos corpos de prova, sem um acréscimo desnecessário de água na mistura, quando feita a mistura apenas com CF. Para isso, o traço de 1:3 foi reproduzido nas argamassas conforme indicado pela NBR 7215 (1997), para ensaios de resistências à compressão que visam testar cimentos Portland. Porém, cabe ressaltar que diferente do que a norma preconiza, não se utilizou a areia padrão (Areia Normal Brasileira - IPT), e sim uma areia comercial (pg. 74, item 3.2.3), além da relação água/ligante ser de 0,42 e não 0,48 conforme a norma.

6.1 MÉTODO

Os sistemas designados à produção de argamassas geopoliméricas, a partir da Etapa 2, com as respectivas nomenclaturas e proporcionamento em massa encontram-se na Tabela 29. Tais combinações entre os diferentes precursores e concentrações de ativação foram selecionadas a partir das resistências à compressão das pastas visando os melhores resultados com a menor quantidade de substituição da CF e beneficiamento dos precursores. Sendo assim, a cinza de fundo utilizada foi a moída em moinho de bolas durante 90 minutos, e foram selecionados os traços binários com E-CAT e LAA, nos quais estes resíduos não haviam passado por qualquer tipo de beneficiamento. As argamassas produzidas foram avaliadas e testadas por meio dos ensaios mostrados na Tabela 30, e

²⁰ Foram considerados como ligantes a massa do precursor sólido, juntamente com a massa de sólidos dissolvidos no ativador (NaOH + sólidos presentes no SS)

descritos a seguir, a fim de avançar no entendimento das características mecânicas e desempenho perante à absorção de água dos materiais produzidos.

Tabela 29 - Proporcionamento em massa dos sistemas de argamassas geopoliméricas

Sistema	% Na ₂ O	Ms	água/ligante	CF (g)	2º precursor (g)	NaOH (g)	SS (g)	H ₂ O (g)	Areia (g)
CF-15-0,0	15	0	0,42	100	0	19,35	0,00	59,68	300,00
CP V-15-0,0-10%	15	0	0,42	90	10	19,35	0,00	59,68	300,00
CF-15-1,0	15	1	0,42	100	0	10,73	44,54	35,61	300,00
LAA-15-1,0-10%	15	1	0,42	90	10	10,73	44,54	35,61	300,00
E-CAT-15-1,0-20%	15	1	0,42	80	20	10,73	44,54	35,61	300,00

Tabela 30 - Ensaios realizados (argamassa)

Técnica	Objetivo	Norma
Resistência à compressão	Verificação da resistência à compressão de um material quando submetido a uma carga	NBR 7215
Resistência à tração por compressão diametral	Obtenção indireta da resistência à tração do material a partir da aplicação de carga no sentido longitudinal em corpo de prova cilíndrico	NBR 7222
Resistência à tração na flexão	Verificação da resistência à flexão do material a partir da aplicação de carga no terço médio de corpos de prova prismáticos	ASTM C293
Absorção de água por capilaridade	Quantificação da capacidade de absorção de água em materiais porosos	ASTM C1585
Velocidade de propagação de onda ultrassônica	Verificação da densificação da matriz do material por meio da velocidade de propagação de onda ultrassônica	NBR 8802

6.1.1 Resistência à compressão

Foram ensaiados três corpos de prova (cp's) cilíndricos de dimensões 50 X 100 mm para cada idade de cura, 3, 7, 28 e 90 dias, de cada combinação selecionada. O processo de cura aplicado nestas amostras foi o mesmo utilizado nas etapas anteriores em pasta (item 4.1, pg. 76). Após o período de cura térmica os corpos de prova foram mantidos em temperatura ambiente até a data das rupturas. Tal ensaio foi realizado em um equipamento da marca Emic, com limite de aplicação de carga de 200 kN. De acordo com a NBR 7215 (1997) a velocidade de aplicação da carga foi de $0,25 \pm 0,05$ MPa/s.

6.2.2 Resistência à tração por compressão diametral

Para avaliação à tração por compressão diametral seguiu-se um procedimento semelhante ao descrito na NBR 7222 (2011). Foram rompidos três corpos de prova cilíndricos de dimensões 50 x 100 mm de cada mistura aos 28 dias de cura, utilizando-se uma prensa universal de ensaios da marca Emic com limite de aplicação de carga de 200 kN, e a

velocidade de aplicação da carga foi de $0,05 \pm 0,02$ MPa/s. A resistência à tração foi calculada pela equação mostrada abaixo.

$$f_{ct,sp} = \frac{2F}{\pi dl}$$

Onde:

$f_{ct,sp}$ = é a resistência à tração por compressão diametral, expressa com três algarismos significativos, em megapascals (MPa);

F = é a força máxima obtida no ensaio, expresso em newtons (N);

d = é o diâmetro do corpo de prova, expresso em milímetros (mm);

l = é o comprimento do corpo de prova, expresso em milímetros (mm).

6.1.3 Resistência à tração na flexão

As diretrizes seguidas para a realização deste ensaio estão de acordo com a norma ASTM C293 (2015) na qual se estabelece um método de ensaio de tração na flexão de corpos de prova prismáticos de dimensões 4 x 4 x 16 mm. O aparato de sustentação utilizado está representado na Figura 40. Os corpos de prova foram ensaiados aos 28 dias de cura, a cura realizada seguiu os padrões estipulados na metodologia deste trabalho.

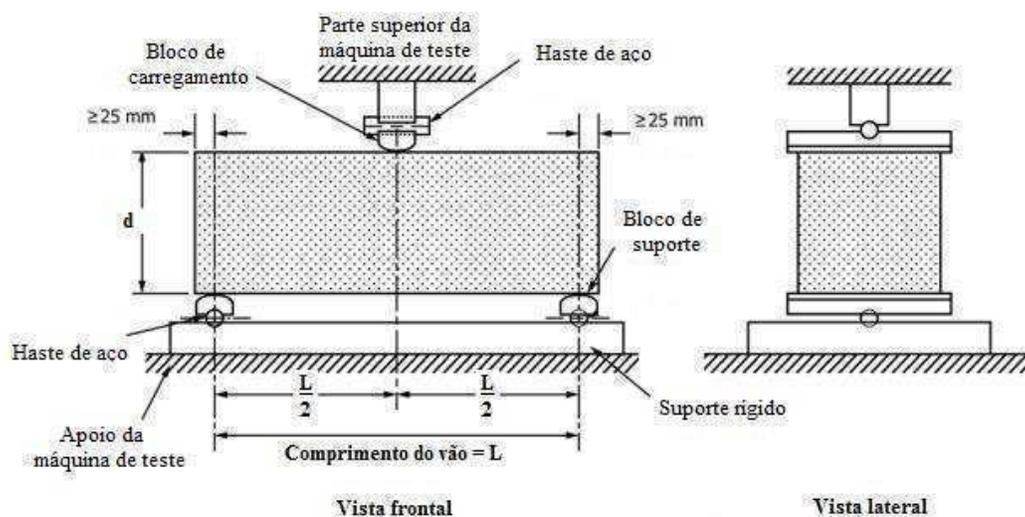


Figura 40 - Representação esquemática de um aparato adequado para a realização do teste de flexão pelo método de carregamento no ponto central

Utilizou-se uma prensa universal de ensaios da marca Emic com limite de aplicação de carga de 200 kN, sendo a velocidade de aplicação de carga $0,05 \pm 0,02$ MPa/s. Os corpos de prova foram devidamente medidos e assim identificou-se o ponto central para aplicação de carga de cada prisma, assegurando o correto posicionamento do mesmo no suporte. O cálculo do módulo de ruptura em MPa foi feito por meio da seguinte equação:

$$R = \frac{3FL}{2bd^2}$$

Onde:

R = é o módulo da tensão de ruptura por flexão (MPa);

F = é a força máxima obtida no ensaio, expresso em newtons (N);

L = é o comprimento do vão entre apoios inferiores, expresso em milímetros (mm);

b = é a largura do corpo de prova, expresso em milímetros (mm).

d = é a profundidade do corpo de prova, expresso em milímetros (mm).

6.2.4 Absorção de água por capilaridade

No ensaio de absorção de água por capilaridade, utilizou-se o procedimento descrito pela norma ASTM C1585, para três corpos de prova de diâmetro 100 ± 6 mm e comprimento 50 ± 3 mm, com idade de cura de 28 dias. Antes de serem ensaiados os corpos de prova passaram por uma preparação que consistiu nos seguintes passos:

- a) secar em estufa todos os cp's por 72 h à 50 ± 2 °C e umidade relativa de $80 \pm 3\%$;
- b) reservar cada corpo de prova em uma recipiente selado por 15 dias em um ambiente de temperatura 23 ± 2 °C.

Ao se remover as amostras dos recipientes foram medidas suas massas, e o diâmetro dos mesmos em quatro pontos diferentes da superfície que ficou exposta à água para então definir o diâmetro médio de cada amostra. As superfícies laterais e o topo do corpo de prova foram revestidos por uma folha plástica e após a secagem deste material determinou-

se a nova massa de cada amostra. Sendo assim, os corpos de prova foram colocados sobre um suporte, dentro de um recipiente com água que pudesse ser vedado, e o nível da água permaneceu entre 1 e 3 mm acima do topo do suporte conforme Figura 41.

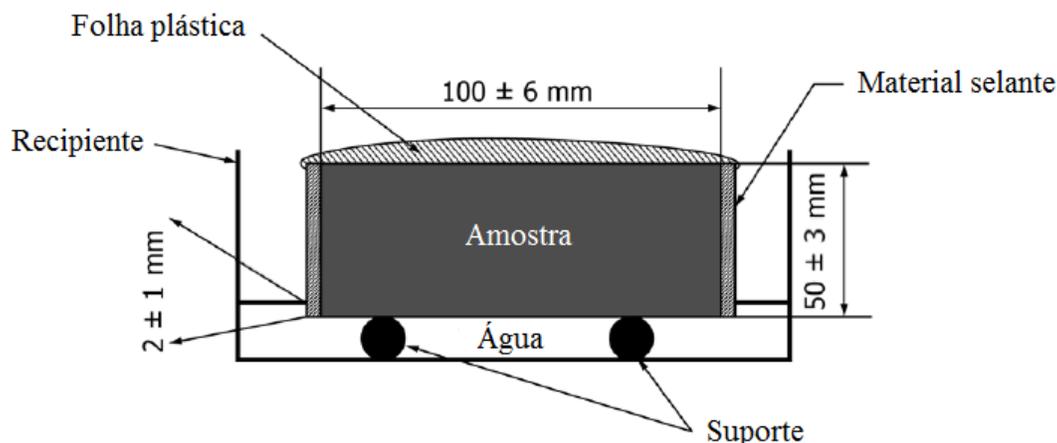


Figura 41 - Procedimento de execução

A massa de cada amostra foi determinada seguindo os intervalos de tempos e tolerâncias previstos na norma. O ensaio foi realizado até que se alcançasse um patamar de comportamento próximo ao linear com relação à absorção de água por capilaridade.

Para cada determinação de massa, removeu-se o corpo de prova do recipiente, o mesmo teve sua superfície seca com toalha, foram pesados com a parte seca voltada para baixo e retornou-se a amostra para o recipiente. Este procedimento foi realizado em até 15s e então pode-se recomeçar a contar o tempo. A absorção foi calculada pela equação a seguir:

$$I = \frac{m_t}{(a \times d)}$$

Onde:

I = absorção em mm,

m_t = a diferença de massa das amostras no tempo t

a = área do corpo de prova exposta em mm²

d = densidade da água em g/mm³

6.1.4 Velocidade de propagação de onda ultrassônica

Para a realização deste ensaio foram utilizados três corpos de provas cilíndricos 50 X 100 mm, e foram seguidas as orientações da NBR 8802 (2013) sobre a medida da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas. O aparelho utilizado para medição da onda ultrassônica é da marca Proceq, e possui transdutores com 150 kHz de frequência e 2,8 cm de diâmetro próprios para o uso em corpos de prova de argamassa (Figura 42). Com este ensaio foi possível comparar o desenvolvimento da densidade da matriz dos diferentes sistemas e correlaciona-los com a absorção de água por capilaridade dos mesmo.



Figura 42 - Aparelho para medição de onda ultrassônica da marca Proceq

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir das combinações escolhidas para a produção de argamassas geopoliméricas e apresentadas na Tabela 29, realizaram-se ensaios elementares a argamassas. Os resultados obtidos estão apresentados e correlacionados nos próximos itens deste capítulo.

6.2.1 Resistência à compressão

Os resultados apresentados na Figura 43 referem-se ao ensaio de resistência à compressão realizado para todos os sistemas produzidos em argamassa. De forma preliminar, fica evidente que os sistemas em argamassa seguem as mesmas tendências dos sistemas em pasta, no que diz respeito à diferença entre $M_s = 0$ e $M_s = 1$.

Valorização de cinza pesada por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pastas e avaliação dos sistemas em argamassas.

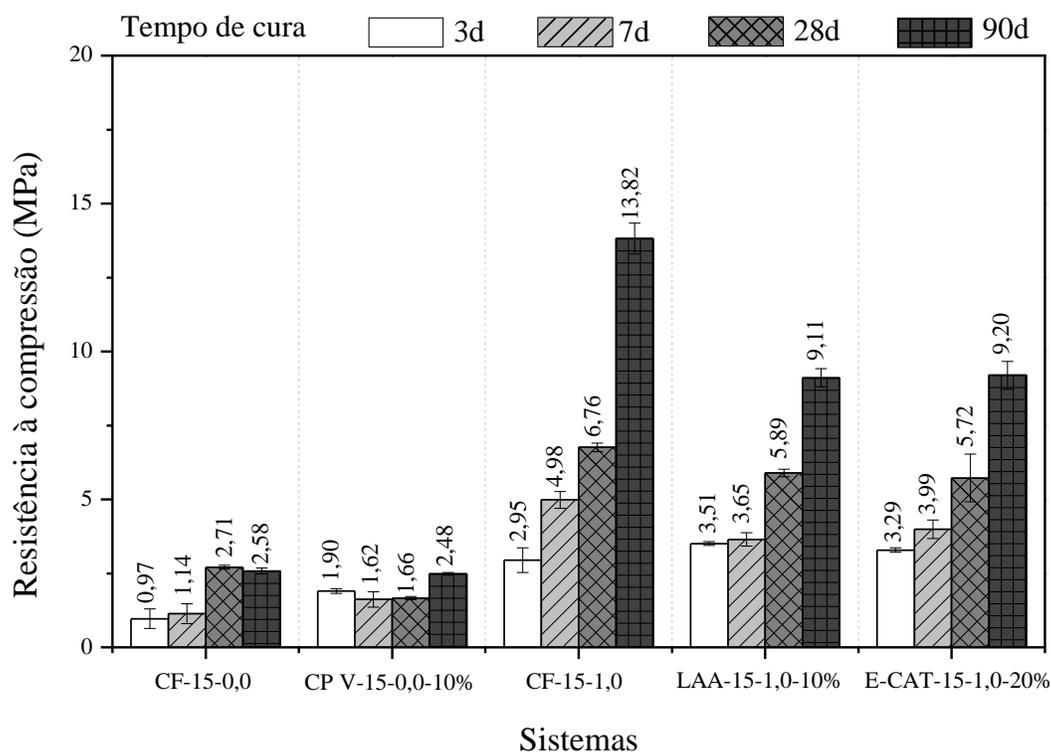


Figura 43 - Resistência à compressão dos sistemas produzidos em argamassa

De modo geral, observa-se variação nos sistemas ao longo do tempo de cura, o que também é constatado matematicamente pela análise de variância da Tabela 31. O sistema CF-15-1,0 apresenta um ganho de mais de 4 vezes entre 90 e 3 dias de cura, sendo que os sistemas baseados em LAA e E-CAT também apresentaram um aumento acentuado de aproximadamente 2,7 vezes. Relativo à comparação entre os sistemas, observa-se a diferença de resistência entre os mesmos, bem como de acordo com o seu desenvolvimento ao longo do tempo entre os vários sistemas, o que também é matematicamente comprovado. Sendo assim, o sistema CF-15-1,0, utilizando apenas cinza pesada, com um módulo $M_s = 1$ apresentou a melhor resistência mecânica, do mesmo modo que seu desenvolvimento, apresentando um valor médio de aproximadamente 28% a mais que os sistemas a base de LAA e E-CAT. Dessa forma, a combinação 1 apresentou um valor médio potencial de 13,82 MPa aos 90 dias de cura, o que o torna o melhor sistema dentro da propriedade avaliada.

O sistema híbrido CP V-15-0,0 selecionado mostrou desempenho mecânico aos 90 dias próximo ao sistema CF-15-0,0. Entre os sistemas com $M_s = 1$, observou-se um

comportamento similar de ganho de resistência entre as idades de 3, 7 e 28 dias de cura. Já aos 90 dias, o sistema 1, apenas de cinza de fundo, apresentou um incremento de resistência de 78%, destacando-se dos demais. Logo a variação de resistência ao longo do tempo de cura é comprovada matematicamente devido a significância da análise, da mesma forma os diferentes sistemas utilizados, o que os torna diferentes entre si.

Tabela 31 - Análise de variância para os diferentes traços produzidos em argamassa

FONTE	SQ	nGL	MQ	Teste F	Prob	Significância
Sistema	280,2	4	70,0	361,3	0,0%	S
Tempo de cura	214,8	3	71,6	369,2	0,0%	S
Sistema * Tempo de cura	112,0	12	9,3	48,1	0,0%	S
Erro	7,6	39	0,194			
TOTAL		58				

SQ = soma quadrática nGL = número de graus de liberdade MQ = média quadrática

Quando comparados os sistemas produzidos em pastas e seus respectivos traços em argamassas, ficam evidentes quedas na resistência à compressão, porém um comportamento de tendência com relação ao tempo de cura, mais coerente. Estudo realizado em pasta por Topçu, Toprak e Uygunoğlu (2014) com sistemas embasados em CF, %Na₂O = 12 e Ms = 0 e 1, apresentaram valores de resistência à compressão de ~8 e 18 MPa, respectivamente. Estes resultados se mostraram próximos aos desta pesquisa de 10,93 MPa para a mistura CF-15-0,0 e 18,71 MPa para CF-15-1,0. Apesar de as argamassas apresentarem resistências baixas quando realizado esse tipo de comparação, concretos geopoliméricos de CF produzidos por Xie e Ozbakkaloglu (2015) apresentaram até a idade de cura de 70 dias, resistências inferiores a 10 MPa. Tais resultados foram encontrados tanto para misturas de 100% CF quanto 50% CF e 50% cinza volante, quando ativados com uma solução de NaOH + Na₂SiO₃ e curados à temperatura ambiente.

6.2.2 Resistência à tração por compressão diametral e Resistência à tração na flexão

Os resultados de resistência à tração das argamassas produzidas, para a idade de cura de 28 dias, estão dispostos na Tabela 32, tendo sido realizados os ensaios para resistência à tração na flexão (corpos de prova prismáticos) e resistência à tração por compressão diametral (corpos de prova cilíndricos).

Valorização de cinza pesada por meio da síntese de ligantes geopoliméricos: otimização de traços em pastas e avaliação dos sistemas em argamassas.

Tabela 32 - Resistência à tração na flexão e por compressão diametral das argamassa para a idade de 28 dias de cura

SISTEMA	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO			
	NA FLEXÃO		POR COMPRESSÃO DIAMETRAL	
	média (MPa)	DP	média (MPa)	DP
CF-15-0,0	0,25	0,04	0,13	0,02
CP V-15-0,0-10%	0,39	0,01	0,26	0,04
CF-15-1,0	1,69	0,07	0,92	0,12
LAA-15-1,0-10%	1,51	0,15	0,76	0,02
E-CAT-15-1,0-20%	1,78	0,22	0,73	0,07

*DP = desvio padrão

De maneira clara os sistemas com $M_s=1$ apresentaram resultados, em ambos ensaios, de resistência à tração superiores às combinações de $M_s=0$. Da mesma forma, observa-se que as combinações com os melhores resultados de resistência à compressão também apresentam a melhor resistência à tração na flexão, sendo a mesma entre 25% e 33% da resistência à compressão, valor superior aos observados em argamassas de cimento Portland.

6.2.3 Absorção de água por capilaridade e velocidade de propagação de onda ultrassônica

Como esperado existe um padrão de crescimento ao longo do tempo entre todos os sistemas conforme mostrado na Figura 44. As argamassas atingem um patamar quase linear de absorção com menos de 24 horas em contato com a água. Este patamar permanece quase constante até a idade de aproximadamente 5 dias, quando então alguns traços já começam a apresentar um decréscimo na absorção por capilaridade, atingindo uma situação de saturação da matriz geopoliméricas.

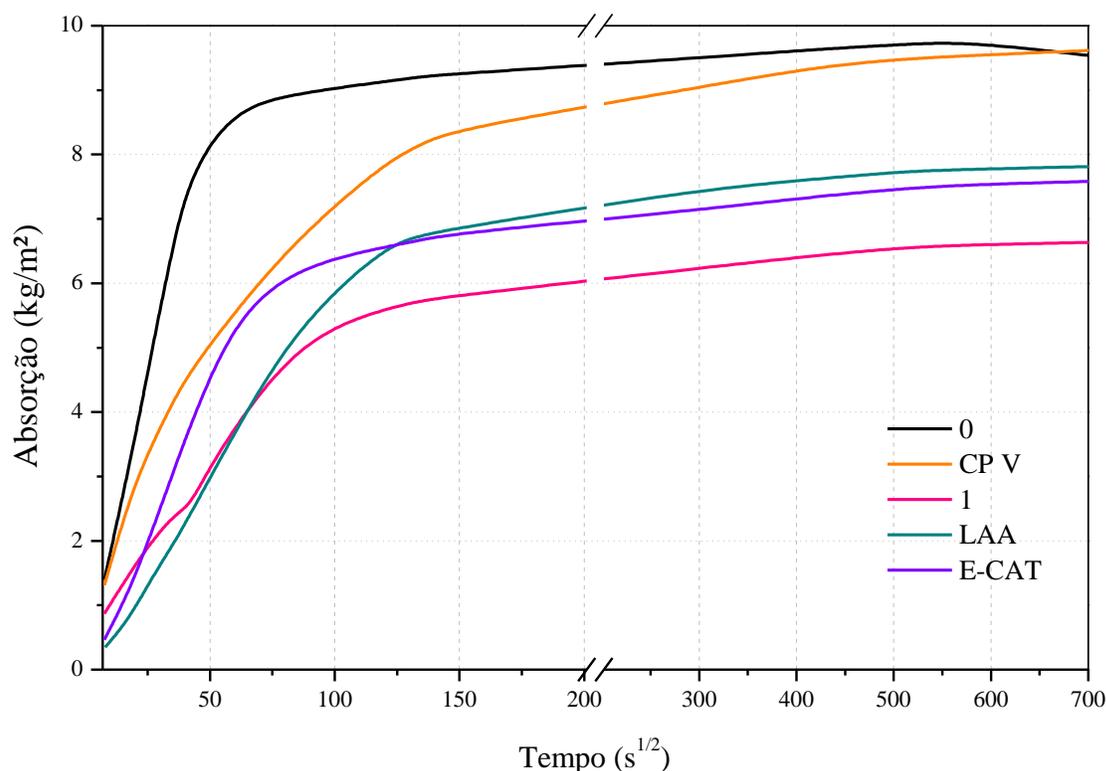


Figura 44 - Absorção de água por capilaridade em relação ao tempo de exposição das argamassas geopoliméricas produzidas

Quando confrontados os perfis de absorção obtidos dos sistemas de argamassas, com os resultados de resistência à compressão dos mesmos para a idade de cura de 28 dias, na qual iniciou-se o ensaio de absorção por capilaridade, tem-se que o sistema CF-15-1,0 apresentou o maior desempenho mecânico e a menor taxa de absorção. De forma geral, os traços com $M_s = 0$ absorvem visivelmente maiores quantidades de água do que os traços com $M_s = 1$, corroborando com as médias de resistências à compressão destes sistemas.

6.2.4 Velocidade de propagação de onda ultrassônica

Sabendo-se que matrizes mais densas propagam com maior velocidade as ondas ultrassônicas, tais velocidades foram verificadas para as argamassas geopoliméricas produzidas. Conforme exposto na Tabela 33, a ordem crescente de densificação das matrizes é: 0, CP V, LAA, E-CAT e 1, o que vai de acordo com o fato dos sistemas de menor densificação apresentarem taxas de absorção maiores.

Tabela 33 – Velocidade média de propagação de onda ultrassônica nas idade de 3, 7, 28 e 90 dias de cura das argamassas produzidas

Sistema	VELOCIDADE MÉDIA DE PROPAGAÇÃO DE ONDA ULTRASSÔNICA (m/s)			
	3 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	90 DIAS
CF-15-0,0	500,86	727,86	1061,69	1739,27
CP V-15-0,0-10%	472,17	766,16	953,62	1330,57
CF-15-1,0	1988,31	2012,45	2140,65	2557,47
LAA-15-1,0-10%	1966,98	1709,68	1914,42	2245,46
FCC-15-1,0-20%	1928,61	1709,36	1928,57	2238,80

6.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Ao se reproduzir os traços tidos como de melhor desempenho mecânico aos 28 dias em pastas, sendo selecionados um para cada tipo de segundo precursor testado, juntamente com os traços referências de somente cinza pesada, buscou-se avaliar os mesmo com relação ao desempenho mecânico apresentado e correlacionar com a absorção de água por capilaridade de cada, juntamente com a densificação das matrizes.

As resistências médias à compressão das argamassas avaliadas, aos 28 dias de cura, variaram entre 1,66 a 6,76 MPa, atingindo um valor potencial médio aos 90 dias de 13,82 MPa para o sistema CF-15-1,0. Os ensaios de absorção por capilaridade (realizado apenas para a idade de 28 dias) e velocidade média de propagação de onda ultrassônica tiveram seus resultados coerentes com o desempenho mecânico apresentado pelas argamassas aos 28 dias de cura.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a proposta de valorizar um resíduo localmente disponível e sem potencial de utilização no momento, este trabalho se ateve à otimização de traços de pastas geopoliméricas embasadas em cinza de fundo, para posterior avaliação de sistemas em argamassa. Para tal, este material selecionado como principal matéria prima foi analisado de forma físico-química e mineralógica, e recebeu um beneficiamento preliminar de cominuição dos grãos, visto as partículas grosseiras apresentadas em sua forma *in natura*. Assim, possibilitando a utilização deste resíduo na síntese de sistemas geopoliméricos devido também, à presença de aluminossilicatos potencialmente reativos em sua composição. As conclusões obtidas, relativas a todos os processos desenvolvidos nesta pesquisa, estão atreladas ao uso único e exclusivo dos materiais e critérios de síntese aqui estipulados.

7.1 CONCLUSÕES

As conclusões a seguir apresentadas foram observadas com base na revisão bibliográfica e nos resultados obtidos a partir do programa experimental adotado.

7.1.1 Cinza de fundo como precursor em pastas

Observou-se que com relação à quantidade de Na_2O , o teor de 15% apresentou os melhores resultados além de prover um teor de álcalis que possibilita a dissolução do precursor sem reações deletérias devido seu excesso, sendo esse o valor médio analisado. A adição de silicatos solúveis propiciou um incremento de resistência aos sistemas produzidos no geral. Entretanto, o teor $M_s = 1$, com uma resistência média potencial de 41,59 MPa aos 28 dias de cura, apresentou um aumento de 5,36 vezes na resistência em relação a $M_s = 0$, no qual se utilizou apenas NaOH como ativador.

Apesar dos bons resultados obtidos na Fase 1, e acreditando-se em uma melhora na resistência mecânica dos geopolímeros a partir da otimização dos mesmos, tornou-se uma possibilidade o ajuste dimensional dos grãos do precursor. Dessa forma, para diferentes tamanhos de partículas, observou-se que os resultados mais elevados foram obtidos para um diâmetro médio de 7 μm , chegando até 54,23 MPa aos 90 dias de cura. Ainda assim, sabe-se que são necessárias análises complementares, uma vez que a dimensão da partícula está relacionada ao consumo de água e ao fenômeno de retração.

7.1.2 Otimização dos sistemas geopoliméricos

A otimização dos traços geopoliméricos foi realizada a partir da utilização de cinza de fundo com a adição de um precursor complementar, servindo este justamente para o equilíbrio das equações molares e para fornecer características necessárias e inexistentes no primeiro precursor. Também foram realizados processos de beneficiamento em alguns dos materiais visando melhorias nas propriedades físicas dos mesmos, e conseqüentemente características mais adequadas para os mesmos perante a ativação.

Entre as combinações de precursores avaliadas, foi utilizado o E-CAT de forma substitutiva à CF em parcelas de até 30%, testando o mesmo com sua dimensão de partícula normal e após um processo de moagem. Perante os resultados, pode-se observar um aumento de desempenho mecânico para um teor de $M_s = 1$ quando comparado ao $M_s = 0$, e isso é constatado para as duas formas de E-CAT utilizadas. O processo de moagem mostrou-se positivo, uma vez que chegou a apresentar um aumento de aproximadamente 30% na resistência à compressão em relação ao material não moído, para substituição de 10% e idade de cura de 90 dias. Além disso, todas as combinações produzidas com E-CAT moído não demonstraram tendências fortes de queda na resistência ao longo do tempo de cura.

Já para o LAA, o qual foi utilizado em seu estado *in natura* e também diluído, conforme mencionado anteriormente, o processo complementar de beneficiamento não se mostrou eficaz, ficando evidente uma redução generalizada do desempenho mecânico das misturas. No entanto, da mesma forma que nas combinações anteriores, o acréscimo do teor de M_s a partir da adição de silicatos solúveis ao ativador, possibilitou incrementos de até 8,6 vezes na resistência mecânica, quando empregado sem beneficiamento (LAA-15-1,0-10%).

Além das combinações binárias, avaliou-se a utilização de sistemas híbridos a partir da adição de baixos teores de CP V ao precursor. Diferente dos demais, esse não precisou de beneficiamento, portanto foram variados apenas os teores de substituição. De modo geral, observou-se um aumento de resistência a partir da adição de teores de silicato de sódio. A adição de porcentagens de cimento Portland mostrou-se relevante para as combinações ativadas apenas com NaOH, sendo mais expressivas nas primeiras idades. Nos sistemas com $M_s = 1$, os maiores valores obtidos foram para a combinação referência embasada totalmente em CF.

7.1.3 Produção de argamassas geopoliméricas

Quando produzidas argamassas a partir dos traços otimizados na etapa precedente, com o propósito de avaliar os referentes sistemas, foi necessário o incremento de 20% na relação água/aglomerante para que fosse possível manter uma trabalhabilidade suficiente à moldagem dos corpos de prova. Os resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade, velocidade de propagação de onda ultrassônica e resistência à tração por compressão diametral e na flexão, se mostraram de maneira geral coerentes quando comparados à resistência à compressão dos sistemas em pasta. Destacou-se o desempenho da argamassa produzida apenas com cinza de fundo e ativador de $M_s = 1, 0$, apesar da mistura sofrer um decréscimo de 67% na resistência quando comparada ao ensaio realizado em pasta, apresentando uma resistência à compressão potencial média de 13,8 MPa.

Acredita-se de forma conclusiva que o trabalho desenvolvido mostrou um emprego inovador e de potencial valorização do resíduo selecionado como matéria prima principal desta pesquisa. Dando continuidade a essa busca por maneiras mais ambientalmente amigáveis de produção de componentes de características cimentantes, é válida a tentativa de incorporação de novos precursores secundários a misturas. Além disso, uma investigação mais profunda que abranja a microestrutura dos compostos formados quando produzidas argamassas aqui propostas, poderá ser de fundamental importância para a conclusão dos resultados obtidos. Desta forma busca-se viabilizar futuras aplicações comerciais destes novos tipos de ligantes, tanto em argamassas quanto em concretos, de formas mais ecoeficientes.

7.2 TRABALHOS FUTUROS

Os maiores questionamentos trazidos ao longo do desenvolvimento desta pesquisa chegam a esta etapa como sugestões de temas para futuros trabalhos, que possam vir a complementar os resultados obtidos. Neste sentido, os itens relacionados abaixo, seguem como sugestões ao desenvolvimento de investigações nesta linha de pesquisa:

- a) avaliar a utilização de outro precursor para combinações binárias;
- b) utilizar diferentes formas de beneficiamento dos materiais precursores;
- c) avaliar diferentes tipos de cura para os sistemas geopoliméricos produzidos;
- d) buscar traços de argamassa que proporcionem um melhor desempenho mecânico;
- e) avaliar quimicamente o comportamento das argamassas geopoliméricas, buscando a influência entre pasta e agregado;
- f) testar diferentes tipos de areias para a produção das argamassas geopoliméricas;
- g) analisar a possibilidade de ocorrência de reação álcali agregado (RAA) nos sistemas geopoliméricos;
- h) investigar os possíveis motivos da queda na resistência das argamassas avaliadas neste estudo.
- i) avaliar a microestrutura, tipo e natureza dos produtos de reação formados, utilizando técnicas especializadas de caracterização de materiais como DRX, NMR, FTIR, calorimetria, MIP, entre outras.

REFERÊNCIAS

AÏTCIN, P.-C. Cements of yesterday and today. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1349–1359, 2000.

ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio. **Materials Letters**, v. 47, n. 1-2, p. 55–62, 2001.

AMARAL FILHO, J. R. DO *et al.* Caracterização de um depósito de rejeitos para o gerenciamento integrado dos resíduos de mineração na região carbonífera de Santa Catarina, Brasil. **Revista Escola de Minas**, v. 66, n. c, p. 347–353, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Annual Book of ASTM Standards**. Designation: C293/C293M – 15: Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete. 2010, v. 04.02.

_____. **Annual Book of ASTM Standards**. Designation: C311/C311M – 13: Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete. 2005, v. 04.02.

_____. **Annual Book of ASTM Standards**. Designation: C618 – 12a: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. 2010, v. 04.02.

_____. **Annual Book of ASTM Standards**. Designation: C1585 – 13: Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic- Cement Concretes. 2013, v. 04.02.

ANEEL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 2008.

ANTONOVÍČ, V. *et al.* Modification of petrochemical fluid cracking catalyst waste properties by treatment in high temperature. **The 10th International Conference "Modern Building Materials, Structures and Techniques"**, p. 6–12, 2010.

ANTUNES 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.

ASOKAN, P.; SAXENA, M.; ASOLEKAR, S. R. Coal combustion residues - Environmental implications and recycling potentials. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 43, p. 239–262, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

_____. **NBR NM 23**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2001. 118

- _____. **NBR NM 30**: Agregado miúdo - Determinação da absorção de água. Rio de Janeiro: ABNT, 2001.
- _____. **NBR NM 45**: Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.
- _____. **NBR NM 52**: Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.
- _____. **NBR NM 248**: Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.
- _____. **NBR NM ISO 3310-1**: Peneiras de ensaio - Requisitos técnicos e verificação Parte 1: Peneiras de ensaio com tela de tecido metálico. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
- _____. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência. Rio de Janeiro: 1991.
- _____. **NBR 5736**: Cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.
- _____. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.
- _____. **NBR 7211**: Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.
- _____. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
- _____. **NBR 7222**: Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.
- _____. **NBR 8802**: Concreto endurecido — Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.
- _____. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- _____. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólido. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- _____. **NBR 11578**: Cimento Portland Composto – Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.
- _____. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos — Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.
- 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.
- BARNSLEY, I. N.; HULL, I. N. Hazardous and Solid Waste Management System; Disposal of Coal Combustion Residuals From Electric Utilities. v. 80, n. 74, 2015.
- BERNAL, S. A. *et al.* Management and valorisation of wastes through use in producing alkali-activated cement materials. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 2016.

BIJEN, J. Benefits of slag and fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 5, p. 309–314, 1996.

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.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178–188, 2007.

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

CARRASCO, L. F.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. **Alkali Activation of “Pozzolan – Calcium Aluminate Cement” Mixtures** 12th International Congress on the Chemistry of Cement. **Anais...Montreal (Canada): 2007**

CHEN, H. L.; TSENG, Y. S.; HSU, K. C. Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 6, p. 657–664, 2004.

CHERIAF, M.; ROCHA, J. C.; PÉRA, J. Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1387–1391, 1999.

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, fev. 2009.

CHOTETANORM, C. *et al.* High-Calcium Bottom Ash Geopolymer : Sorptivity , Pore Size , and Resistance to Sodium Sulfate Attack. v. 25, n. January, p. 105–111, 2013.

CHOTETANORM, C.; CHINDAPRASIRT, P. High-calcium bottom ash geopolymer: sorptivity, pore size, and resistance to sodium sulfate attack. **Journal of Materials in ...**, v. 25, n. 1, p. 105–111, 2012.

ÇILGI, G. K.; CETIŞLI, H. Thermal decomposition kinetics of aluminum sulfate hydrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 98, n. 3, p. 855–861, 2009.

COSTA, E. B. DA. **Aproveitamento do Resíduo de Anodização do alumínio na Produção do Cimento Sulfoaluminato de Cálcio Belítico**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

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.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Fuel**, v. 84, p. 2048–2054, 2005.

CUNHA, A. L. C. DA. **Caracterização e Estudo de Aplicação de Rejeito Catalítico de Unidade FCC como Material Pozolânico**.

- DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633–1656, 1991.
- DAVIDOVITS, J. NASTS Award 1994, **Journal of Materials Education**. v. 16, p. 1–25, 1994.
- DEABRIGES, J. Patente US 4,336,235: Process for the manufacture of sodium silicate. p. 334–337, 1982.
- DEJA, J. Carbonation aspects of alkali activated slag mortars and concretes. **Silicates industriels**, p. 37–42, 2002.
- DEVENTER, J. S. J. VAN; PROVIS, J. L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89–104, mar. 2011.
- DNPM. **Sumário Mineral**, v. 34, 2014
- _____. **Sumário Mineral**, v. 35, 2015.
- DU, X. *et al.* Thermal decomposition of grinding activated bayerite. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 3, p. 660–665, 2009.
- 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 effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 292, n. 1, p. 8–20, 2007.
- 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.; PROVIS, J. L. Designing Precursors for Geopolymer Cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 3864–3869, dez. 2008.
- FAWER, M.; CONCANNON, M.; RIEBER, W. Life cycle inventories for the production of sodium silicates. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 4, n. 4, p. 207–212, 1999.
- 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.* Alkaline activation of blends of metakaolin and calcium aluminate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 4, p. 1231–1236, 2007.

GARCIA-LODEIRO, I.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages. **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 82–92, 2013.

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.

GOMES, V. **Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio.**

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.

HARDJITO, D. *et al.* Brief Review of Development of Geopolymer Concrete. **George Hoff Symposium, American Concrete Institute**, n. May, 2004.

HARDJITO, D.; FUNG, S. S. Fly Ash-Based Geopolymer Mortar Incorporating Bottom Ash. **Modern Applied Science**, v. 4, n. 1, p. 44–52, 21 dez. 2009.

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.

HEEDE, P. VAN DEN; BELIE, N. DE. Environmental impact and life cycle assessment (LCA) of traditional and “green” concretes: Literature review and theoretical calculations. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 4, p. 431–442, 2012.

IZQUIERDO, S. *et al.* Cemento adicionado con un residuo del proceso de craqueo catalítico (FCC): Hidratación y microestructura. **Revista Ingeniería de Construcción**, v. 28, n. 2, p. 141–154, 2013.

JANG, J. G. *et al.* A novel eco-friendly porous concrete fabricated with coal ash and geopolymeric binder: Heavy metal leaching characteristics and compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 79, p. 173–181, 2015.

JATURAPITAKKUL, C.; CHEERAROT, R. Development of Bottom Ash as Pozzolanic Material. n. February, p. 48–53, 2003.

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

KIM, S. *et al.* Flowability and Strength Development Characteristics of Bottom Ash based Geopolymer. v. 6, n. 10, p. 915–920, 2012.

KIM, S. H. *et al.* Effect on the Alkali-Activator Mixing Ratio of Geopolymer Mortar Using Bottom Ash. **Key Engineering Materials**, v. 488-489, p. 411–414, 2011.

KOUAMO, H. T. *et al.* The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products : A comparative study. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 960–969, 2012.

KUPWADE-PATIL, K. *et al.* Encapsulation of solid waste incinerator ash in geopolymer concretes and its applications. **ACI Materials Journal**, v. 111, n. 6, p. 691–700, 2014.

LEE, W. K. W.; DEVENTER, J. S. J. VAN. Effects of anions on the formation of aluminosilicate gel in geopolymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 4550–4558, 2002.

LONGHI, M. A. **Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

LONGHI, M. A. *et al.* Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, 2015.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.

MACKENZIE, K. Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite. **Thermochimica Acta**, v. 327, n. 1-2, p. 103–108, 1999.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON, 2014.

MEJÍA, J. M. *et al.* Preparation and characterization of a hybrid alkaline binder based on a fly ash with no commercial value. **Journal of Cleaner Production**, v. 104, p. 346–352, 2015.

MELLADO, A. *et al.* Carbon footprint of geopolymeric mortar: Study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route. **RSC Advances**, v. 4, p. 23846–23852, 2014.

MELO, L. G. DE A. **Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos**. Instituto Militar de Engenharia, 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim Mensal de Monitoramento do Sistema Elétrico Brasileiro**. 2015.

MO, L. *et al.* MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 57, p. 1–12, 2014.

MÜLLER, N.; HARNISCH, J. A blueprint for a climate friendly cement industry. **Report for the WWF–Lafarge Conservation Partnership**, 2008.

NATH, P.; SARKER, P. K. Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 163–171, 2014.

_____. Use of OPC to improve setting and early strength properties of low calcium fly ash geopolymer concrete cured at room temperature. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 205–214, 2015.

- NAZARI, A.; SANJAYAN, J. G. Synthesis of geopolymer from industrial wastes. **Journal of Cleaner Production**, v. 99, p. 297–304, 2015.
- PACEWSKA, B. *et al.* Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 11, p. 1823–1830, 2002.
- PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I.; KUBISSA, J. Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive. **Thermochimica Acta**, v. 322, p. 175–181, 1998.
- PALOMO, A. *et al.* Opc-fly ash cementitious systems: Study of gel binders produced during alkaline hydration. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2958–2966, 2007.
- PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkaline Activation of Fly Ashes : NMR Study of the Reaction Products. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 6, p. 1141–1145, 2004.
- 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.
- PAYÁ, J. *et al.* MECHANICAL TREATMENT OF FLY ASHES. PART I: PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF GROUND FLY ASHES. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 7, p. 1469–1479, 1995.
- PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V. Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1773–1779, 1999.
- PEREIRA, F. R. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral : composições cerâmicas e cimentíceas.** [s.l.] Universidade de Aveiro, 2006.
- PERRY, R. H.; BENSCHOW, L. R.; BEIMESCH, W. E. **Perry's Chemical Engineers' Handbook.** 8^a. ed. New York. 2008.
- PHOO-NGERNKHAM, T. *et al.* Properties of high calcium fly ash geopolymer pastes with Portland cement as an additive. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 20, n. 2, p. 214–220, 2013.
- PIMRAKSA, K. *et al.* Cement mortars hybridized with zeolite and zeolite-like materials made of lignite bottom ash for heavy metal encapsulation. **Journal of Cleaner Production**, v. 41, p. 31–41, fev. 2013.
- 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.; DEVENTER, J. S. J. VAN. **Alkali Activated Materials State of the**

Art Report, RILEM TC 224-AAM. 2014.

PROVIS, J. L.; DEVENTER VAN, J. S. J. **Geopolymers.** Elsevier, 2009.

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; DEVENTER, J. S. J. VAN. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. **Society**, p. 3075–3085, 2005.

PUNDIENE, I.; ANTONOVIČ, V.; STONYS, R. The effect of fluid catalytic cracking catalyst waste on refractory castable's properties. **Ceramics - Silikaty**, v. 58, n. 4, p. 288–295, 2014.

REN, X. *et al.* Utilization of aluminum sludge (AS) to enhance mine tailings-based geopolymer. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 3, p. 1370–1381, 2014.

RESENDE, E. C. DE. Aplicação da lama vermelha como catalisador em processos oxidativos / redutivos. **Tese de Doutorado**, 2013.

RIBEIRO, M. J. *et al.* Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies. **Ceramics International**, v. 28, n. 3, p. 319–326, 2002.

RODRÍGUEZ, E. D. **Effect of Si/Al/Na/Ca ratios in geopolymeric materials based on metakaolin.** Universidad del Valle, Cali. Colômbia, 2008.

RODRÍGUEZ, E. D. *et al.* Síntesis y Caracterización de Polímeros Inorgânicos Obtenidos a partir de la Activación Alcalina de um Metacaolin de Elevada Pureza. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 1, n. 2, p. 595–600, 2009.

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, València. España, 2012.

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

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

ROWLES, M.; O'CONNOR, B. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. November, p. 1161–1165, 2003.

SAGOE-CRENTSIL, K.; WENG, L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 3007–3014, 2007.

SAJWAN, K. S. *et al.* **Coal Combustion Byproducts and Environmental Issues.** p. 256, 2006.

SANTA, R. A. A. B. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel.** Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

- SARTOR, M. N. **Caracterização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- SATA, V.; SATHONSAOWAPHAK, A.; CHINDAPRASIRT, P. Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 5, p. 700–708, maio 2012.
- SATHONSAOWAPHAK, A.; CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K. Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. **Journal of hazardous materials**, v. 168, n. 1, p. 44–50, 30 ago. 2009.
- SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 128–136, 2008.
- 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 *et al.* Classification and Characteristics of Alkali-Activated Cements. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, p. 69–75, 2012.
- SHI, C.; DAY, R. L. Acceleration of the reactivity of fly ash by chemical activation. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 1, p. 15–21, 1995.
- SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 750–763, jul. 2011.
- SHI, C.; KRIVENKO, P.; ROY, D. **Alkali-activated Cement and Concrets**. 1. ed. New York: Taylor & Francis, 2006.
- SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. DA. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 12, p. 322–338, 2007.
- SILVA, L. F. O. *et al.* Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediment rivers from Brazilian coal mining acid drainage. **Science of the Total Environment**, v. 447, p. 169–178, 2013.
- SILVA, P. DE; SAGOE-CRENTIL, K.; SIRIVIVATNANON, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. January, p. 512–518, 2007.
- SILVA, P. F. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**. Belo Horizonte: Imprensa Universitária UFMG, 1981.
- SINGH, M.; SIDDIQUE, R. Strength properties and micro-structural properties of concrete containing coal bottom ash as partial replacement of fine aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 246–256, 2014a.
- _____. Compressive strength, drying shrinkage and chemical resistance of concrete

incorporating coal bottom ash as partial or total replacement of sand. **Construction and Building Materials**, v. 68, p. 39–48, 2014b.

SNIC. **Relatório Anual 2013**.

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

TASHIMA, M. M. *et al.* Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of SiO₂/Na₂O and H₂O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure. **Fuel**, v. 108, p. 833–839, 2013.

TOPÇU, İ. B.; TOPRAK, M. U.; UYGUNOĞLU, T. Durability and microstructure characteristics of alkali activated coal bottom ash geopolymer cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 81, p. 211–217, out. 2014.

TROCHEZ, J. J. *et al.* Synthesis of Geopolymer from Spent FCC : Effect of SiO₂/Al₂O₃ and Na₂O/SiO₂ Molar Ratios. **Materiales De Construccion**, v. 65, n. 317, p. 1–11, 2015.

UL HAQ, E.; KUNJALUKKAL PADMANABHAN, S.; 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.

VARGAS, A. S. DE *et al.* 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, out. 2014.

VIGURI, J. *et al.* Cement-Waste and Clay-Waste Derived Products from Metal Wastes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 79, n. 1, p. 38–44, 2001.

WANG, S. Review of recent research on alkali-activated concrete in China. **Magazine of Concrete Research**, v. 43, n. 154, 1991.

WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I-Low Si/Al ratio systems. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2997–3006, 2007.

WORLD COAL ASSOCIATION. Coal Facts 2014. v. 44, n. 0, p. 149–151, 2014.

XIE, T.; OZBAKKALOGLU, T. Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5945–5958, 2015.

XU, H. Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals. v. 15, p. 270, 2002.

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, mar. 2010.

YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; DEVENTER, J. S. J. VAN. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation.

Cement and Concrete Research, v. 35, n. 9, p. 1688–1697, 2005.

ZHANG, Z. *et al.* Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**, v. 539, p. 23–33, jul. 2012.

_____. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 163–171, ago. 2013.

APÊNDICE A – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Sistema		Resistência à compressão (MPa) para ativação da CF (cap. 4)							
		cura 3 dias		cura 7 dias		cura 28 dias		cura 90 dias	
		média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
CF-10-0		2,38	0,33	4,67	0,29	7,88	0,52	9,12	1,06
CF-10-0,5		10,93	2,18	4,94	0,13	7,79	0,57	7,70	0,58
CF-10-1,0		0,72	0,08	1,58	0,13	6,54	0,33	0,66	0,04
CF-10-1,5		5,58	0,51	7,71	1,75	11,39	2,44	21,72	1,63
CF-15-0		14,88	1,43	17,24	0,56	24,74	0,50	32,26	3,81
CF-15-0,5		0,43	0,08	0,83	0,06	2,41	0,88	3,81	0,19
CF-15-1,0		11,94	1,47	12,67	0,85	15,22	1,23	39,85	3,62
CF-15-1,5		18,71	1,37	19,71	1,57	41,59	0,73	42,39	0,99
CF-20-0		5,91	0,23	16,21	0,09	18,76	1,15	27,77	0,50
CF-20-0,5		8,90	1,28	12,61	1,61	20,53	0,82	47,05	2,09
CF-20-1,0		12,74	0,28	14,96	0,99	24,82	1,04	34,14	3,55
CF-20-1,5		11,38	1,27	6,90	0,83	11,49	1,12	24,75	0,81

DP = desvio padrão

Sistema		Resistência à compressão (MPa) sistemas binários E-CAT (cap. 5)							
		cura 3 dias		cura 7 dias		cura 28 dias		cura 90 dias	
		média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
Ms = 0	10%	5,81	0,70	6,75	0,55	4,59	0,33	5,43	0,65
	20%	5,31	1,14	5,35	0,30	5,37	0,78	2,76	0,71
	30%	9,82	2,88	9,70	0,29	6,15	1,10	7,96	0,46
Ms = 1	10%	18,49	2,15	27,15	1,00	25,85	3,13	35,90	1,04
	20%	22,75	2,57	38,29	3,15	31,02	1,68	18,41	1,38
	30%	35,71	4,48	29,19	2,61	29,92	3,70	37,09	1,73

DP = desvio padrão

Sistema		Resistência à compressão (MPa) sistemas binários E-CAT moído (cap. 5)							
		cura 3 dias		cura 7 dias		cura 28 dias		cura 90 dias	
		média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
Ms = 0	10%	1,61	0,06	1,46	0,14	2,95	0,08	5,63	0,30
	20%	3,97	0,12	3,23	0,39	3,96	0,09	4,67	0,21
	30%	6,83	0,54	4,99	0,68	7,57	0,41	7,56	0,46
Ms = 1	10%	17,74	0,61	14,44	0,97	34,44	0,43	46,39	2,59
	20%	24,78	2,28	24,14	2,07	39,03	1,76	38,82	4,07
	30%	26,76	3,01	16,71	0,64	39,34	1,09	41,27	4,57

DP = desvio padrão

Sistema		Resistência à compressão (MPa) sistemas binários LAA (cap. 5)							
		cura 3 dias		cura 7 dias		cura 28 dias		cura 90 dias	
		média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
Ms = 0	10%	6,44	0,18	5,05	0,48	2,15	0,18	4,10	0,57
	20%	1,75	0,30	3,31	0,18	5,06	0,31	7,69	0,58
	30%	1,46	0,12	2,61	0,64	2,39	0,11	11,98	0,66
Ms = 0,5	10%	30,81	6,09	14,86	0,64	4,05	0,40	6,44	0,65
	20%	34,54	3,83	32,13	1,28	32,93	1,63	18,34	5,96
Ms = 1	10%	33,36	4,19	35,17	0,13	33,53	5,55	35,39	1,33
	20%	11,66	3,42	22,09	2,50	17,02	2,84	18,14	1,28
	30%	10,36	1,30	9,17	0,82	10,63	2,51	19,03	2,25

DP = desvio padrão

Sistema		Resistência à compressão (MPa) sistemas binários LAA diluído (cap. 5)							
		cura 3 dias		cura 7 dias		cura 28 dias		cura 90 dias	
		média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
Ms = 0	10%	1,55	0,20	1,01	0,15	2,10	0,11	4,70	0,34
	20%	1,62	0,09	1,40	0,13	5,58	0,70	9,54	0,15
	30%	7,27	0,98	7,88	0,38	7,45	0,90	16,73	2,90
Ms = 0,5	10%	3,87	0,13	3,72	0,58	5,71	0,49	6,44	0,65
	20%	5,13	0,58	5,20	0,52	4,13	0,01	9,11	1,32

DP = desvio padrão

Sistema		Resistência à compressão (MPa) sistemas híbridos (cap. 5)							
		cura 3 dias		cura 7 dias		cura 28 dias		cura 90 dias	
		média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
Ms = 0	10%	29,22	2,89	22,65	1,84	12,34	0,56	12,19	0,11
	20%	18,63	1,31	17,97	0,61	12,33	0,81	10,54	0,63
	30%	20,82	5,51	17,43	2,30	10,16	0,72	9,39	0,51
Ms = 1	10%	23,74	1,77	31,28	1,15	16,59	1,06	**	**
	20%	17,51	0,64	27,49	0,53	25,39	0,42	15,86	0,25
	30%	14,65	3,05	12,38	3,02	14,36	1,72	15,53	1,29

DP = desvio padrão

* não ensaiado por falta de corpos de provas

Sistema		Resistência à compressão (MPa) argamassas geopoliméricas (cap. 6)							
		cura 3 dias		cura 7 dias		cura 28 dias		cura 90 dias	
		média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
CF-15-0,0		0,97	0,33	1,14	0,33	2,71	0,06	2,58	0,10
CP V-15-0,0-10%		1,90	0,08	1,62	0,26	1,66	0,05	2,48	0,04
CF-15-1,0		2,95	0,42	4,98	0,28	6,76	0,15	13,82	0,52
LAA-15-1,0-10%		3,51	0,06	3,65	0,23	5,89	0,13	9,11	0,31
FCC-15-1,0-20%		3,29	0,07	3,99	0,32	5,72	0,81	9,20	0,47

*DP = desvio padrão