

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (UFSC)  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS (PGMAT)**

Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS A BASE DE  
METACAULIM INCORPORANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA  
DE PAPEL E CELULOSE**

Mestrando: Rafael Vidal Eleutério  
Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza (PGMAT/UFSC)  
Coorientadora: Dra. Priscila Lemes Rachadel (PGMAT/UFSC)

Florianópolis, SC  
2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
(UFSC)  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS (PGMAT)**

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS A BASE DE  
METACAULIM INCORPORANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA  
DE PAPEL E CELULOSE**

Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina como requisito para obtenção  
do título de Mestre em Ciência e  
Engenharia de Materiais.

Mestrando: Rafael Vidal Eleutério  
Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza (PGMAT/UFSC)  
Coorientadora: Dra. Priscila Lemes Rachadel (PGMAT/UFSC)

Florianópolis, SC  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Eleutério, Rafael Vidal

Desenvolvimento de Geopolímeros a Base de Metacaulim Incorporando Resíduos da Indústria de Papel e Celulose / Rafael Vidal Eleutério ; Orientador, Dachamir Hotza ; coorientadora, Priscila Lemes Rachadel.

100 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. resíduos. 3. valorização. 4. geopolímeros. 5. cinza volante. I. Hotza, Dachamir. II. Rachadel, Vidal Eleutério. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Rafael Vidal Eleutério

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS A BASE DE  
METACAU LIM INCORPORANDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE  
PAPEL E CELULOSE**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do  
Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais” e aprovada  
em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 14 de junho de 2018.

---

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.  
Coordenador do Curso

---

Prof. Dachamir Hotza, Dr.  
Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina  
Federal de Santa Catarina

---

Priscila Lemes Rachadel, Dr.<sup>a</sup>  
Orientadora

Universidade

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Agenor De Noni Junior, Dr.  
Universidade Federal  
de Santa Catarina

---

Prof. Manuel Joaquim Peixoto  
Marques Ribeiro, Dr.  
IPVC – Portugal  
(videoconferência)



*Aos meus pais, Silmar e Eliane.*





## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Eliane Vidal e Silmar Placidino Eleutério, razão de tudo, meu porto seguro e amor maior. Aos meus avós, Rosalina *Lola (in memorian)*, Nilson (*in memorian*), Marli e Placidino, por todo o amor.

Ao Professor Dr. Dachamir Hotza, pela oportunidade, mentoria, inspiração e referência como profissional e ser humano. À Priscila Lemes Rachadel, pela oportunidade, apoio, dedicação e conselhos.

À empresa parceira, ao professor Dr. Fabiano Raupp-Pereira e demais membros do projeto RHAЕ pela oportunidade de desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao bolsista de IC, Victor Luz, por todo auxílio sempre que necessário. Espero ter também ajudado no seu desenvolvimento. Aos professores do PGMAT, pelo conhecimento e boa-vontade de passar ao próximo o conhecimento da melhor forma possível.

Ao Sr. Jair e à Carmelita por seus incansáveis esforços para manutenção e conservação do CERMAT para usufruto dos alunos.

Aos amigos e colegas dos laboratórios LINDEN, CERMAT, PROCER, LCP, LABMASSA, e VITROCER pelos ótimos momentos que vivemos durante o período de desenvolvimento do trabalho; pelos conselhos e pelos ensinamentos; pelos momentos de descontração e pelo ambiente de trabalho em que vivemos; e pela amizade, em especial de Francesca, Lisandro, Ellen, Marcelo, Maria, Paula, Vivian, Julia, Roberto, Ruben, Tati, Rafael Veit, Aldemir Luiz, Guilherme, Michaela, Morgana, Rayane, Suellen, Thaianе, Carlos, Jéssica, Luís, Priscila, Tarcísio, Letícia e Andriго.

Aos amigos alemães que estiveram conosco no CERMAT por alguns meses e tornaram a experiência ainda mais enriquecedora com seus conhecimentos e amizade: Tim, Marcel e Andreas “*Andy*”.

Aos irmãos que o Avaí me deu, Ademir, Adir, Adir Jr., Andrey, Carmen, Cláudio, Eduardo, Felipe Borges, Felipe Silva, Felipe Matos, Rafael Xavier.

Aos amigos de uma vida, Diogo, Douglas, Lucas, Edison e Denize.

A todos, muito obrigado.



*"We shall not fail or  
falter; we shall not  
weaken or tire.  
Neither the sudden  
shock of battle, nor  
the long-drawn  
trials of vigilance  
and exertion will  
wear us down. Give  
us the tools, and we  
will finish the job."*

*"Nós não devemos  
falhar ou vacilar.  
Nós não devemos  
fraquejar ou  
cansar. Nem o  
repentino choque da  
batalha, nem os  
longos testes de  
vigilância e esforço  
vão nos colocar  
para baixo. Dê-nos  
as ferramentas e  
nós terminaremos o  
trabalho."*

*(Tradução livre)*

*- Winston Churchill*



## RESUMO

Geopolímeros são materiais aluminossilicatos alcalinamente ativados que podem incorporar resíduos às matérias primas, sendo uma alternativa ao cimento Portland. Cinzas volantes e *dregs* são resíduos de diferentes estágios da indústria de papel e celulose que possuem potencialidades de valorização por geopolimerização devido às características composicionais, sendo os primeiros aluminossilicatos e os segundos, portadores de alcalinidade. No presente trabalho, foram realizadas a caracterização e aplicação de ambos os resíduos como alternativas para substituição ao metacaulim em geopolímeros. Os efeitos de cada resíduo na matriz geopolimérica foram investigados a partir da caracterização das matérias-primas por DRX com refinamento Rietveld, FRX, ATG e DTP. Foram medidas a resistência à compressão, porosidade, densidade e absorção de água dos produtos. A influência dos componentes amorfos em contraste à composição total das matérias-primas também foi explorada, propondo uma abordagem inovadora ao campo de estudo. Geopolímeros com 50 a 100 m% em resíduos apresentaram resistência à compressão média de ~5 MPa com porosidade média de 50% em amostras curadas por 28 dias para cinzas e *dregs* e absorção de água superior a 80 m%. Os resultados são atribuídos às características dos resíduos, como elevada cristalinidade, presença de matéria orgânica e heterogeneidade composicional e de tamanhos de partícula. A proposta de valorização passa por sugestões à empresa geradora dos resíduos para que as características das cinzas e *dregs* sejam alteradas de forma a favorecer o processo de geopolimerização, assim como aplicações dos geopolímeros porosos como materiais adsorventes.

**Palavras-chave:** resíduos, valorização, geopolímeros, cinza volante, *dregs*



## ABSTRACT

Geopolymers are alkali-activated aluminosilicate materials in which raw materials might be replaced by waste materials, being a green alternative to Portland cement. Fly ashes and *dregs* are waste materials from different production stages of paper and cellulose industry. Their composition presents valorization potential by geopolymerization, since they are respectively aluminosilicates and highly alkaline. In the present work, characterization of the raw materials and wastes as alternatives for metakaolin in geopolymer composition were carried out. The materials were characterized by XRD with Rietveld refinement, XRF, TGA and DLS, as well as by measuring compressive strength, porosity, density and water absorption. The influence of each waste material in the geopolymeric matrix was investigated. A new approach differing amorphous content from bulk composition is proposed. Geopolymers with metakaolin replacement for waste materials from 50 to 100 m% presented compressive strength of ~5 MPa in 28. The employment of the waste materials also resulted in porosity of approximately 50% and water absorption higher than 80 m%. The results are due to the characteristics of the waste materials, such as high crystallinity, organic matter, and composition and size particle heterogeneity. This study suggests changes in the processing conditions of the waste generating company to produce fly ash and *dregs* characteristics in favor of geopolymerization, as well as application of the porous geopolymers as adsorbing materials.

**Keywords:** waste materials, valorization, geopolymer, fly ash, dregs





## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reativas estimadas para cada composição e relações molares $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ correspondentes. As massas de ativadores são referência para formulação com 100 gramas de metacaulim. ....	49
Quadro 2 - Relações molares absolutas das formulações A, B e C.....	50
Quadro 3 - Amostras da Etapa 3, sendo C = cinzas, D = dregs e MK = metacaulim. Os números ao lado das letras representam a porcentagem mássica utilizada na formulação.....	51
Quadro 4 - Massa molar (g/mol) dos compostos dos ativadores alcalinos. ....	52
Quadro 5 - $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{SiO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}$ dos ativadores alcalinos.....	53
Quadro 6 - Composição <i>bulk</i> , determinada por FRX. Foram omitidos óxidos que em todos os resíduos estão presentes com $m\% < 0,1$ .....	58
Quadro 7 - Umidade das matérias-primas. ....	58
Quadro 8 – Principais óxidos do metacaulim – amorfos e cristalinos... ..	62



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Publicações com termos "geopolymer" ou "geopolymers" desde 1990.....	25
Figura 2 - Estrutura atribuída a formações geopoliméricas.....	28
Figura 3 – Modelo de mecanismo de geopolimerização .....	29
Figura 4 - Estrutura tridimensional do último estágio de geopolimerização. Modelo proposto por Davidovits (2017).....	30
Figura 5 - Organização estrutural do caulim até transformação em metacaulim .....	31
Figura 6 - Perfil DRX de caulim de acordo com a desidroxilação.....	32
Figura 7 - Gráfico semiternário de resistências à compressão conforme composição molar .....	33
Figura 8 - Efeito da adição de escória granular de alto forno (GGBS) a geopolímeros de cinzas volantes de 28 dias, curados a temperatura ambiente com silicato e hidróxido de sódio.....	38
Figura 9 – Micrografia MEV de uma cinza volante (Austrália).....	38
Figura 10 - DRX da cinza volante antes e após 30 e 60 min de dissolução em solução de NaOH 10 mol/L a 75 °C.....	39
Figura 11 – Relação da resistência mecânica com tamanho de partícula de cinzas volantes em geopolímeros feitos a partir de 9 cinzas volantes e curados a 70 °C.....	40
Figura 12 - Método geral de otimização de geopolímeros proposto por van Riessen et al. (2017). Nesta adaptação, os testes específicos de propriedades foram omitidos.....	42
Figura 13 - Processo <i>Kraft</i> e resíduos gerados.....	43
Figura 14 - Esquema do sistema de recuperação de reagentes químicos, com destaque para as reações da etapa de clarificação.....	44
Figura 15 - Custo de ligante para duas composições de geopolímeros comparados com custo de cimento Portland comum na Austrália.....	45
Figura 16 - Metodologia de produção de geopolímeros.....	54
Figura 17 - Distribuição cumulativa de tamanho de partícula para metacaulim, cinzas e <i>dregs</i> utilizados neste estudo.....	56
Figura 18 - Distribuição de tamanho não cumulativa dos tamanhos de partícula para cinzas e <i>dregs</i> .....	57
Figura 19 - DRX e resultado de refinamento Rietveld para <i>dregs</i> .....	59
Figura 20 - DRX e resultado de refinamento Rietveld para cinzas.....	60
Figura 21 - Perfil DRX e quantificação de fases por Rietveld para o metacaulim.....	61
Figura 22 - Curva de TGA para os <i>dregs</i> .....	63

Figura 23 - Curva de TGA para cinzas. ....	64
Figura 24 - MEV de pó seco de <i>dregs</i> .....	65
Figura 25 - MEV de <i>dregs</i> como recebidos. ....	66
Figura 26 - Distribuição de cálcio, sódio e oxigênio na mesma seção da Figura 23.....	66
Figura 27 - MEV das cinzas como recebidas.....	67
Figura 28 - Imagens das cinzas por MEV. Estruturas com dimensões milimétricas (a) e fibrosas (b) estão presentes nas cinzas como recebidas. .....	67
Figura 29 - MEV (esq.) e EDS (dir.) de uma mesma seção de cinzas como recebidas. Carbono (vermelho), Alumínio (verde) e Silício (azul) são destacados na imagem por EDS.....	68
Figura 30 - Esquema que sumariza a combinação de técnicas que resultam em panorama conclusivo sobre a estrutura e composição das cinzas. ...	69
Figura 31 - Resistência à compressão e relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estimados para amostras A, B e C.....	70
Figura 32 - Variação das relações molares $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de acordo com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estimada. ....	71
Figura 33 - Resistência à compressão com 3 e 28 dias de cura para amostras C-, C e C+.....	72
Figura 34 - Amostras de MK sem resíduos.....	72
Figura 35 - EDS de C+ para elementos sódio, silício e alumínio. ....	74
Figura 36 - Foto da superfície da amostra C+.....	74
Figura 37 - EDS de C para elementos sódio, silício e alumínio.....	75
Figura 38 - Amostra C. ....	75
Figura 39 - EDS de C- para elementos sódio, silício e alumínio. ....	76
Figura 40 - Amostra C-.....	76
Figura 41 - Resistência à compressão e porosidade aparente para as amostras C.....	78
Figura 42 - Diferenças entre relações molares calculadas de acordo com conteúdo amorfo do metacaulim e as relações molares da referência Stevenson e Sagoe Crentsil (2005). ....	80
Figura 43 - Relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molares estimadas e amorfa. ....	81
Figura 44 - Resistência à compressão e relações molares das amostras testadas e da referência que inspirou o presente trabalho. ....	81
Figura 45 - Resistência à compressão de amostras A. ....	83
Figura 46 - Resistência à compressão de amostras B.....	83
Figura 47 - Resistência à compressão das amostras A, B e C-.....	84
Figura 48 - MEV de AMK90C10 e C-MK90C10. Destaques: microfissuras da matriz. ....	85

Figura 49 - EDS da amostra C-MK90C10. ....	86
Figura 50 - MEV (1000x) das amostras C-MK90D10 e AMK90D10. .	87
Figura 51 - Perfil EDS da amostras C-MK90D10.....	88
Figura 52 - EDS de D25 amorfa.....	88
Figura 53 - Amostras C-MK90C10, C-MK90D10 e C-MK90D25.....	89
Figura 54 - Porosidade aparente e Resistência à compressão de todas as amostras ensaiadas na Etapa 2. ....	90
Figura 55 - Porosidade aparente e Resistência à compressão das amostras ensaiadas na Etapa 3. Desvios padrões das porosidades ficaram subpostos aos pontos.....	91
Figura 56 - DRX das amostras da Etapa 3 e das matérias-primas.....	93



## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>25</b>
<b>2.</b>	<b>Objetivos do trabalho.....</b>	<b>27</b>
<b>3.</b>	<b>Fundamentação teórica.....</b>	<b>27</b>
3.1.	Geopolímeros.....	28
3.1.1.	Reatividade.....	35
3.1.2.	Influência de matéria orgânica, cálcio e ferro .	36
3.1.3.	Tamanho de partícula.....	40
3.1.4.	Avaliação da reatividade .....	41
3.1.5.	Resíduos da indústria de papel: Cinzas e dregs	43
3.1.6.	Valorização de resíduos da indústria de papel e celulose por geopolimerização .....	44
<b>4.</b>	<b>Materiais e métodos .....</b>	<b>46</b>
4.1.	Materiais .....	46
4.2.	Caracterização matérias primas e resíduos .....	46
4.3.	Procedimento experimental .....	48
4.3.1.	Etapas experimentais.....	48
4.3.2.	Especificações dos cálculos .....	52
4.3.3.	Procedimento de produção de amostras .....	53
4.3.4.	Caracterização dos produtos.....	54
<b>5.</b>	<b>Caracterização das matérias-primas .....</b>	<b>56</b>
5.1.1.	Tamanho de partícula.....	56
5.1.2.	Composição química.....	57
5.1.3.	Umidade .....	58
5.1.4.	Identificação e quantificação de fases.....	59
5.1.5.	Análise térmica.....	62
5.1.6.	Análise microestrutural .....	65

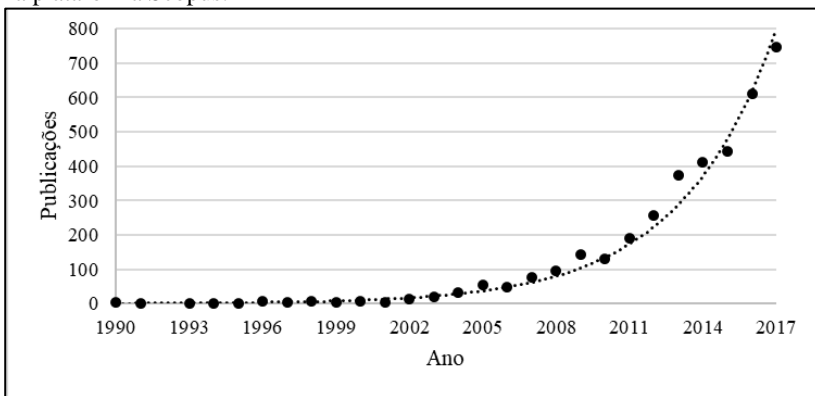
<b>6.</b>	<b>Caracterização dos produtos.....</b>	<b>70</b>
6.1.1.	Otimização das matrizes de metacaulim .....	70
6.1.2.	Substituições contabilizando composição total dos resíduos.....	82
6.1.3.	Amostras contabilizando conteúdo amorfo dos resíduos.....	91
<b>7.</b>	<b>Conclusões e sugestões de trabalhos futuros.....</b>	<b>Er</b>
	ro! Indicador não definido.	
<b>8.</b>	<b>Referências.....</b>	<b>96</b>



## 1. INTRODUÇÃO

Os geopolímeros, aluminossilicatos amorfos ativados por álcalis (DAVIDOVITS, 2015), são os materiais alternativos ao cimento mais explorados nas últimas décadas. Na plataforma bibliográfica Scopus, de 4 artigos publicados com as palavras-chave “geopolymer” e “geopolymers” em 1990, passou-se a 747 artigos em 2017. O crescimento exponencial de produção acadêmica sobre essa classe de materiais leva a crer que há um crescente interesse nesta classe de materiais.

Figura 1 - Publicações com termos "geopolymer" ou "geopolymers" desde 1990 na plataforma Scopus.



Fonte: Autor, com dados da plataforma *Scopus* (2018).

De acordo com a *Cement Sustainability Initiative* (CSI) (Relatório "Cement Industry Energy and CO<sub>2</sub> - Performance Getting the Numbers Right", [2017]), a produção de cimento figura na terceira colocação dentre as atividades econômicas responsáveis pelas maiores emissões de gases de efeito estufa no planeta. Ainda de acordo com o relatório da CSI, o Brasil é um dos países que ainda usa altas porcentagens de combustíveis tradicionais na produção de cimento. Para cada tonelada de produtos cimentícios, mais de 600 kg de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) são emitidos. Considerando somente o clínquer, base do cimento Portland, são mais de 800 kg de CO<sub>2</sub> por tonelada de produto. Os dados da CSI, no entanto, ignoram as emissões provenientes da geração de energia elétrica utilizada nos processos de produção.

A indústria cimenteira adotou esforços para diminuição das emissões de gases estufa, chegando a reduções de quase 20% nos níveis de CO<sub>2</sub> produzidos por tonelada de cimento em relação à produção de 1990, mas continua sendo responsável por 5% de todas as emissões no planeta (WILLIAMS, 2015). Diante das dificuldades inerentes à diminuição de impactos e à necessidade crescente de cimentos, alternativas ao cimento Portland passam a receber mais interesse.

Também os geopolímeros merecem ressalvas do ponto de vista sustentável. Produzidos tradicionalmente a partir de metacaulim e ativadores alcalinos, os geopolímeros podem representar diminuições insignificantes de emissões e até mesmo o seu acréscimo, em especial quando empregadas soluções alcalinas ativadoras de hidróxido de sódio, silicato de sódio ou silicato de potássio, os quais envolvem grandes aportes de energia para serem produzidos, (MCLELLAN et al., 2011). O desafio aqui é encontrar resíduos ricos em álcalis para substituir matérias-primas alcalinas industrializadas.

Os geopolímeros permanecem como uma alternativa sustentável de redução de impactos ambientais principalmente pelo fato de poderem incorporar resíduos, ou mesmo serem produzidos a partir destes, resultando num *upcycling* nos ciclos de vida de materiais. A maior parte das publicações relacionadas utiliza cinzas volantes em substituição parcial ou total ao metacaulim, por exemplo, com reduções significativas (>40%) de impactos ambientais e emissões de gases de efeito estufa. (HABERT; D'ESPINOSE DE LACAILLERIE; ROUSSEL, 2011; SINGH et al., 2015).

Apesar de maior parte dos trabalhos avaliarem a viabilidade da substituição de cimentos por geopolímeros, há um campo promissor em outras áreas. Os geopolímeros têm ganhado crescente atenção como materiais adsorventes, na produção de zeólitas e de materiais com função tamponante de pH – descritas e referenciadas na fundamentação teórica deste documento.

Este trabalho propõe a substituição parcial e total de metacaulim por resíduos da indústria de papel e celulose como matérias-primas para geopolímeros e propõe aplicações diversas aos produtos a partir dos resultados de caracterização.

## 2. OBJETIVOS DO TRABALHO

### 2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é a valorização de resíduos da indústria de papel e celulose com a substituição parcial ou total de metacaulim na produção de geopolímeros.

### 2.2. Objetivos Específicos

São objetivos específicos deste trabalho, respectivamente:

- Caracterizar os resíduos utilizados: composição química, estruturas cristalinas, comportamentos térmicos, distribuição de tamanho de partícula, umidade;
- Avaliar a influência da substituição das matérias-primas tradicionais pelos resíduos;
- Avaliar a reatividade dos materiais, otimizando as relações molares, especificamente entre sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ );
- Investigar os efeitos de formulações que contabilizam somente a composição amorfa do metacaulim e dos resíduos e compará-las com formulações que utilizam a composição total verificada por FRX.
- Caracterizar a microestrutura, densidade, absorção de água, porosidade aparente dos produtos.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

São abordados neste capítulo os aspectos essenciais de valorização de resíduos para avaliação de viabilidade do material proposto. Também são apresentados tópicos gerais sobre geopolímeros, relevantes para compreensão do trabalho e uma breve noção da origem dos resíduos utilizados.

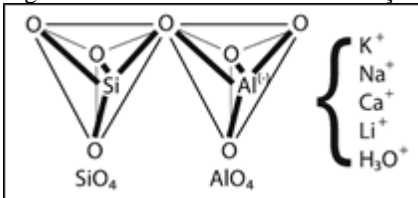
#### 3.1. GEOPOLÍMEROS

De acordo com o pioneiro no estudo da química dos geopolímeros, o professor francês Joseph Davidovits, esses materiais podem ser resumidamente descritos como sólidos amorfos sintetizados pela reação de um pó de aluminossilicato com uma solução alcalina (DAVIDOVITS, 2015).

Possuem alta resistência à compressão, resistência química e propriedades térmicas superiores aos cimentos Portland (WILLIAMS, 2015), sendo usualmente apontados como alternativas sustentáveis aos materiais tradicionais de construção civil.

Polímeros são macromoléculas com tamanho e peso molecular definidos. Um gel é composto amorfo com dimensões não estabelecidas. Os geopolímeros possuem estruturas ordenadas de curto alcance de tetraedros de  $\text{AlO}_4^-$  e  $\text{SiO}_4$  que compartilham átomos de oxigênio. Estas estruturas, resistentes a temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$  sem apresentar fenômenos de sinterização ou crescimento de grão, consistem de nanopartículas na faixa de 5 a 20 nm separadas por nanoporos de 3 a 10 nm. (DAVIDOVITS, 2017)

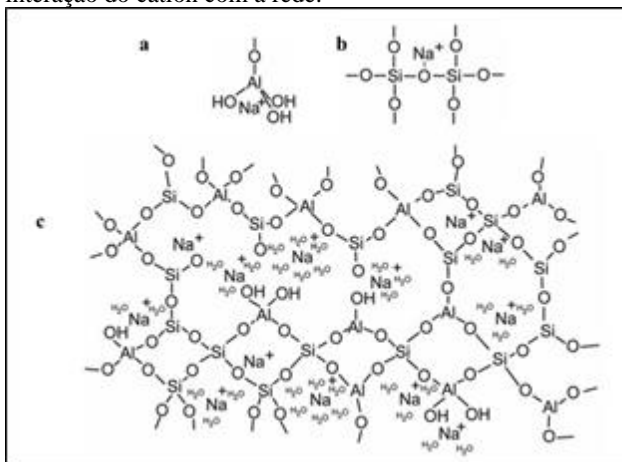
Figura 2 - Estrutura atribuída a formações geopoliméricas.



Fonte: (DAVIDOVITS, 2005)

Rowles *et al.* (2007), a partir de análises de espectroscopia por ressonância magnética, propôs que o cátion pode assumir diferentes posições na estrutura, seja contrabalanceando a carga negativa do íon de alumínio e/ou como modificador de rede, conforme os modelos da Figura 3:

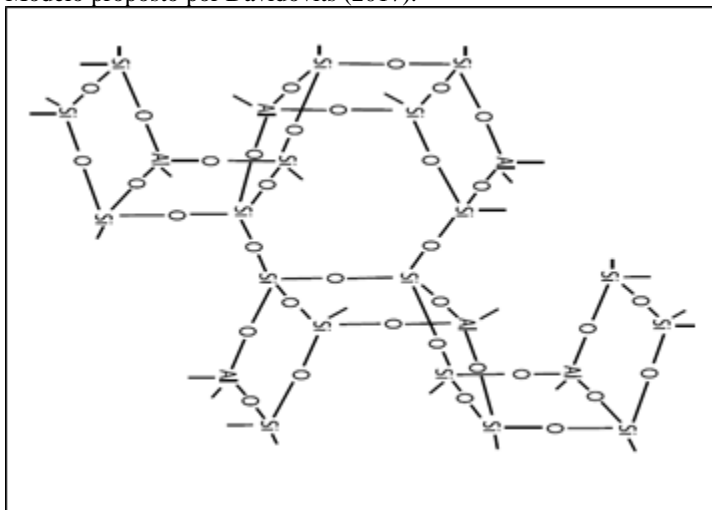
Figura 3 – Modelo de mecanismo de geopolimerização: a) O cátion exerce um papel de contrabalanceamento à carga negativa numa espécie de aluminato. b) A carga negativa das unidades  $\text{AlO}_4$  é transferida para as ligações (-Si-O-Si-) nas situações em que OH não está diretamente acessível ou envolvido. c) Formas de interação do cátion com a rede.



Fonte: Modelos propostos por Rowles *et al.* (2007).

De acordo com Davidovits (2017), o estágio final da geopolimerização é uma estrutura tridimensional que consome todo o NaOH, aprisionando os cátions de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  - Figura 4.

Figura 4 - Estrutura tridimensional do último estágio de geopolimerização. Modelo proposto por Davidovits (2017).



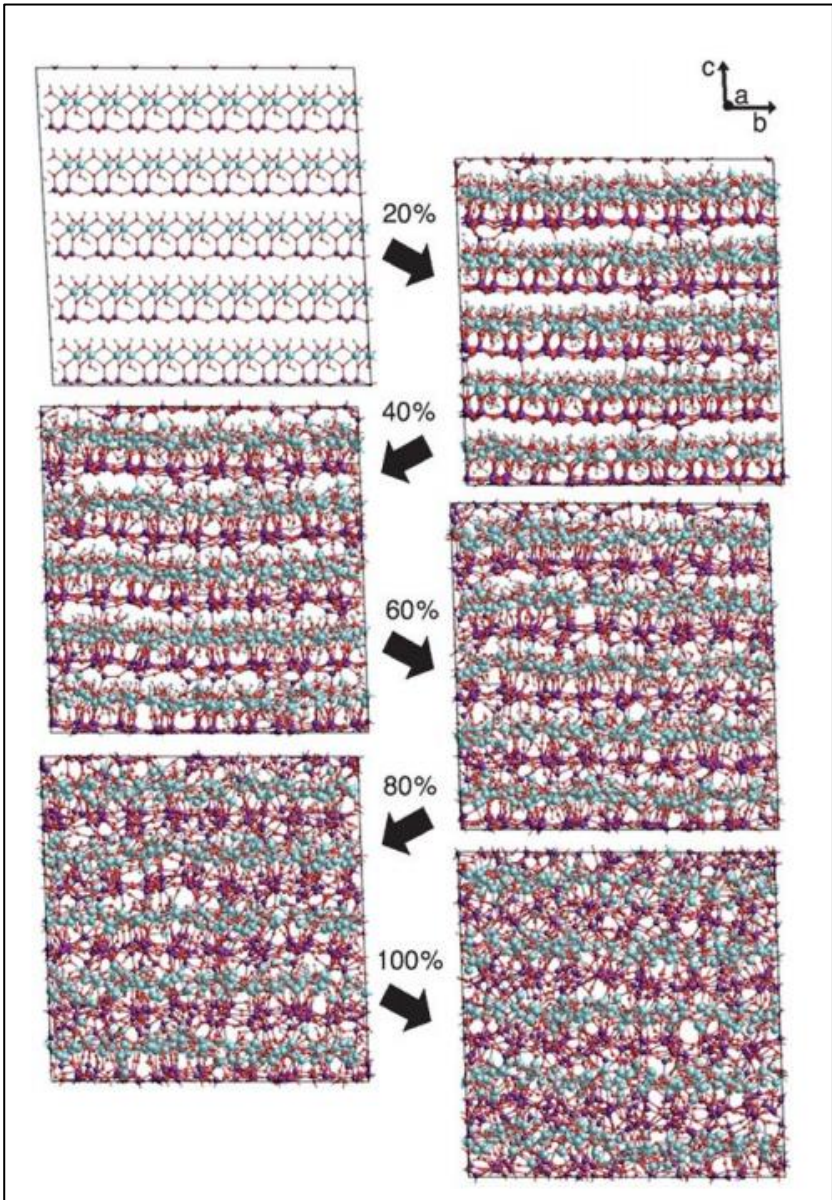
Fonte: Davidovits (2017)

De maneira geral, assume-se que os cátions fornecem o balanço à estrutura ao estabilizar as cargas negativas das ligações do alumínio. Dessa forma, em um geopolímero baseado em ativação sódica, é importante que sódio e alumínio estejam presentes de forma balanceada ( $\text{Na}/\text{Al} = 1$ ).

Os materiais mais comuns para produção de geopolímeros são aluminossilicatos não cristalinos, como por exemplo cinzas volantes e metacaulim, originado da calcinação de caulim – um aluminossilicato organizado em camadas octaédricas de Al intercaladas por camadas tetraédrica de Si interconectadas por hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ).

Durante o tratamento térmico entre  $450\text{ }^\circ\text{C}$  e  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , a estrutura cristalina do caulim perde gradativamente as hidroxilas presentes entre as camadas do material. O processo de desidroxilação induz a formação de uma estrutura altamente desorganizada (amorfa) – Figura 5.

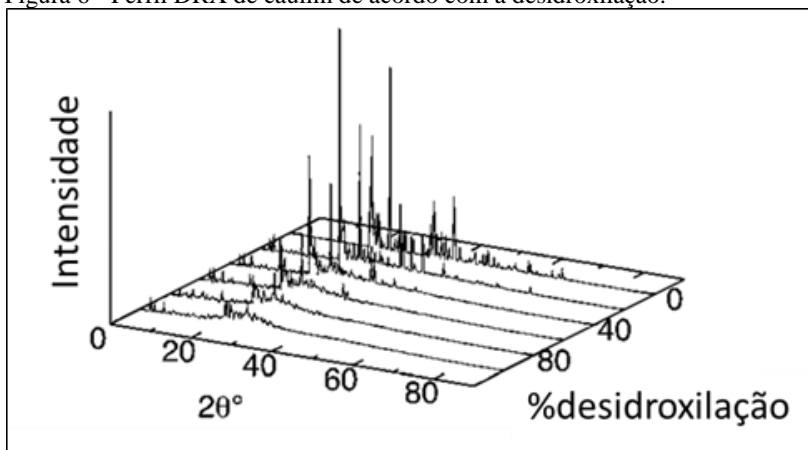
Figura 5 - Organização estrutural do caulim até transformação em metacaulim.  
Átomos verdes: Al. Vermelhos: O. Roxos: Si. Brancos: H.



Fonte: SPERINCK et al., 2011

Por difração de raios-x é caracterizada pela diminuição e sumiço de picos cristalinos em detrimento do surgimento ou crescimento de um halo amorfo – Figura 6.

Figura 6 - Perfil DRX de caulim de acordo com a desidroxilação.



Fonte: SPERINCK et al., 2011

As características composicionais mais importantes dos geopolímeros são as proporções molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  e a proporção sólido/água (SINGH et al., 2015). Os valores ótimos para essas relações, no entanto, diferem. Davidovits (2015) estabeleceu relações molares que acabaram popularizando-se como as ideais para síntese de concretos geopoliméricos com alta resistência mecânica:

$$\begin{aligned} 0,20 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,48 \\ 3,30 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4,50 \\ 0,80 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,60 \\ 10 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 25 \end{aligned}$$

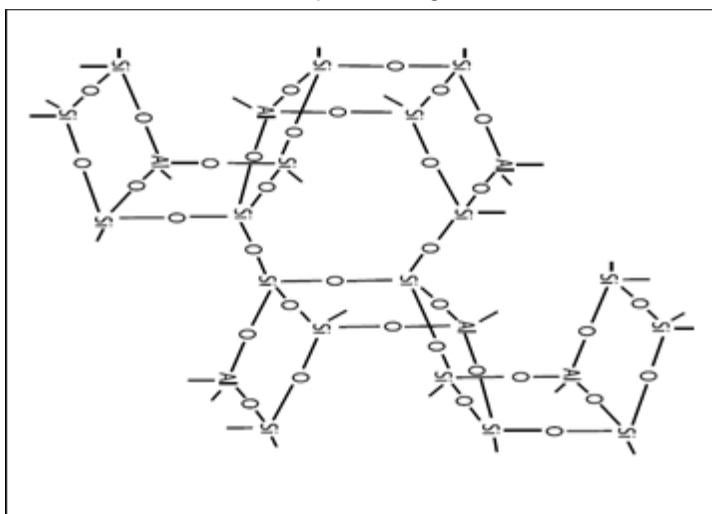
No entanto, essas relações diferem das descritas por outros estudos. Steveson e Sagoe-Crentsil (2005a, 2005b) encontraram valores ótimos de composição na faixa de  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.8\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (47 MPa) para metacaulim a  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.9 \text{SiO}_2 \cdot 2\text{O}_3$  (48 MPa) para cinzas volantes. Os autores variaram as composições em diversas faixas próximas às descritas por Davidovits (2015) e verificaram resistências à compressão bastantes



diferentes entre si – de valores máximos de 47 e 48 MPa a mínimo inferiores a 3 MPa.

A compilação de diversos estudos que utilizaram cinzas volantes como matérias-primas pode ser representada em um gráfico semiternário de resistência à compressão, com eixos em função de porcentagens molares na formulação do geopolímero, Figura 7. Como cada estudo utiliza metodologias e cinzas diferentes, os valores de resistência mecânica não podem ser diretamente correlacionados (DUXSON; PROVIS, 2008).

Figura 7 - Gráfico semiternário de resistências à compressão conforme composição molar.  $M^{2+}O$ : alcalinoterrosos.  $M^{+}O$ : alcalinos. GGBFS: “*Ground Granulated Blast-Furnace Slag*”, escória granulada de alto-forno.



Fonte: Adaptado de Duxson; Provis (2008).

As reações de geopolimerização podem ser descritas por técnicas analíticas e modelagem matemática e, apesar de não serem completamente entendidas, podem ser simplificadas em etapas de dissolução, reorientação e solidificação.

As etapas de dissolução são relacionadas à formação dos monômeros de Si e Al na solução, dissolvidos pela ação das hidroxilas  $[OH^-]$ . A reorientação em monômeros maiores começa antes do fim da dissolução, com a formação de aluminossilicatos poliméricos e/ou aluminossilicatos semicristalinos.

Após certo ponto, a reação de formação dos geopolímeros é autocatalítica que leva lentamente à formação de uma fase gel, enquanto os semicristalinos formam zeólitas (WILLIAMS, 2015). O gel resultante da síntese consiste essencialmente de uma unidade de monômero de repetição de sialato (-Si-O-Al-O-) (SINGH et al., 2015).

Os modelos existentes para descrever a cinética dessas reações, no entanto, não cobrem todos os parâmetros que regem a síntese. A maioria dos estudos considera a composição total das matérias-primas, sem observar o quanto de Si e Al foi dissolvido no meio aquoso alcalino e está, portanto, disponível para a reação.

Enquanto não há consenso sobre como ocorre a dissolução de sílica e de alumina, se de forma congruente ou incongruente, o papel de cada componente é mais consensual na literatura.

A sílica representa a maior concentração em massa na maior parte dos geopolímeros. Proveniente principalmente da solução de silicato de sódio, do metacaulim e/ou da parte amorfa da cinza volante, a sílica desenvolve papel na rede final e na cinética de formação (PROVIS; VAN DEVENTER, 2007), influenciando as propriedades mecânicas e os tempos de cura de acordo com a relação molar com alumina e óxido de sódio.

Como já citado, a relação de sílica com alumina é que dita a maior parte das propriedades. Em geral, quanto menor a razão entre sílica e alumina, piores as características mecânicas. A taxa de dissolução da alumina tem um impacto na homogeneidade da matriz geopolimérica, pois influencia de maneira inversa a dissolução de sílica. (PROVIS et al., 2006)

Os álcalis têm um papel de balanço da estrutura geopolimérica. De maneira geral, deseja-se que sódio e alumínio estejam em quantidades iguais para garantir a estabilidade do geopolímero.

Para além das características dos ativadores alcalinos e da concentração de material reativo disponível, há ainda fatores como temperatura, umidade, tamanhos de partícula, morfologia, influência de matéria orgânica e outros elementos químicos que se encontram invariavelmente presentes nas matérias-primas (DUXSON et al., 2005; PART; RAMLI; CHEAH, 2015).

Observados esses pontos, algumas características dos materiais de partida podem ser analisadas previamente à síntese, a fim de se obter a maior compreensão possível sobre as características do material resultante. Dentre essas características, ressalta-se a reatividade a partir da diferenciação entre composição completa das matérias-primas

(“*bulk*”) e a disponibilidade da composição à reação, a influência da matéria orgânica e outros elementos além de Si, Al e Na e o tamanho de partícula/área de superfície do aluminossilicato, além da adição de *fillers*.

Esses mesmos fatores são também os que, conforme o proposto por RIESSEN *et al.* (2017), devem ser analisados antes da síntese do geopolímero. Nos subcapítulos a seguir, serão abordados cada um desses tópicos.

### 3.1.1. Reatividade

A composição da matriz geopolimérica não é, em geral, a mesma das matérias-primas. Devido à dissolução incompleta, a composição *bulk* difere da reativa. Vários estudos têm explorado essa questão nos últimos 10 anos. (BHAGATH SINGH; SUBRAMANIAM, 2016; CHEN-TAN *et al.*, 2009; ROWLES; O’CONNOR, 2009; WARD; FRENCH, 2006; WILLIAMS, 2015; WILLIAMS; VAN RIESSEN, 2010b)

Combinadas, as técnicas de fluorescência (FRX) e difração de raios-X (DRX), refinamento Rietveld, microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS) e testes práticos de dissolução oferecem uma abordagem ampla acerca do potencial reativo de cinzas e metacaulim, principais matérias-primas utilizadas na síntese de geopolímeros.

A diferença entre a composição *bulk* e a composição amorfa pode ser significativa e assume-se que a parte amorfa seja a mais reativa. Há de se fazer a ressalva de que nem todo material amorfo é reativo. Além disso, não é possível afirmar que todo o material cristalizado é inerte. É importante que isto seja frisado, haja vista que mesmo a combinação de todas as técnicas já mencionadas não fornece uma estimativa exata de quanta matéria reativa há disponível na matéria-prima. Somado a essa ressalva, ainda há a acumulação de erros de um método para outro, também, por vezes, difícil de ser estimada.

Ainda assim, os extensos trabalhos de Williams (2015), Temuujin *et al.* (2009) dentre outros têm mostrado que tais estimativas de composição reativa são mais assertivas do que as composições nominais. Williams e Riessen (2010), por exemplo, calcularam que, para uma determinada cinza volante, a porcentagem de SiO<sub>2</sub> da composição nominal é o dobro da amorfa. O reflexo dessa disparidade é a utilização de menos cinza e mais silicato de sódio, por exemplo, para duas formulações com relações molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O iguais.

Williams e Riessen (2010) ignoraram os efeitos de dissolução e solubilidade, assumindo que a porcentagem amorfa fosse uma boa aproximação para as cinzas selecionadas. Chen-Tan *et al.* (2009) encontraram diferenças significativas entre as taxas de dissolução quando considerados óxidos de ferro amorfos (diferenças de ~10 m%) e diferenças de ~4 m% entre os resultados de quantificação de material amorfo por DRX e do ensaio de dissolução.

Os efeitos de dissolução, portanto, não podem ser ignorados na maior parte dos casos e devem ser levados em conta também, para além do ensaio de FRX, na presença de óxidos insolúveis.

As fases insolúveis poderão afetar a formação da matriz geopolimérica, sendo a principal diferença entre o metacaulim e as cinzas volantes. Fases insolúveis com carbono, quartzo e ferro são tipicamente encontradas em cinzas volantes (WILLIAMS, 2015) e poderão agir como retardantes ou nucleadoras da matriz, dependendo das propriedades da superfície, influenciando diretamente a reatividade.

Em função da dificuldade de estabelecer um consenso sobre os mecanismos e cinética de reação, a validade das hipóteses sobre reatividade avaliada nos estudos pode ser baseada na qualidade do geopolímero, determinada por suas propriedades – especialmente a resistência à compressão, devido às baixas demandas para realização do ensaio e o foco da substituição de concretos tradicionais por geopolímeros.

### 3.1.2. Influência de matéria orgânica, cálcio e ferro

Dentre os parâmetros que exercem influência na geopolimerização, alguns referentes à composição das matérias-primas são comuns em cinzas volantes e possuem efeitos significantes na geopolimerização. A matéria orgânica, geralmente resultante da queima incompleta das cinzas e os elementos cálcio e ferro, provenientes da composição mineralógica, apresentam efeitos diversos. A influência de cada um depende essencialmente da quantidade e da forma em que se encontram na matéria-prima.

### *3.1.2.1 Matéria orgânica*

A presença de matéria orgânica pode ser interpretada como carbono restante na queima incompleta de carvão ou de matéria vegetal, no caso de cinzas resultantes da queima de madeira e cascas de arroz.

Os resultados de perda ao fogo podem ser um bom indicativo da presença de matéria orgânica, uma vez observados outros compostos que possam ser volatilizados.

A presença de matéria orgânica é prejudicial às propriedades do geopolímero, especialmente à resistência mecânica. Geopolímeros feitos a partir de cinzas com menores valores de perda ao fogo possuem maiores valores de resistência à compressão. As pastas de cinzas com altos teores de matéria orgânica também apresentam dificuldades de trabalhabilidade, em alguns casos inviabilizando a comparação entre composições mineralógicas idênticas (SOUTSOS et al., 2016).

### *3.1.2.2 Cálcio*

Não existe unanimidade na literatura sobre os efeitos do cálcio na formação da matriz geopolimérica. Escórias granuladas de alto-forno (GGBS) com altas porcentagens em massa de cálcio (entre 40 e 50 m%) são excelentes resíduos para geopolímeros de alta resistência à compressão (SOUTSOS et al., 2016). No entanto, diversos trabalhos denotam a adição de cálcio como prejudicial em diferentes faixas de valores de adição – acima de 3, 6 e 20 m%, em geopolímeros baseados em metacaulim (ABOULAYT et al., 2017; TEMUJIN; VAN RIESSSEN; WILLIAMS, 2009b; YIP et al., 2008).

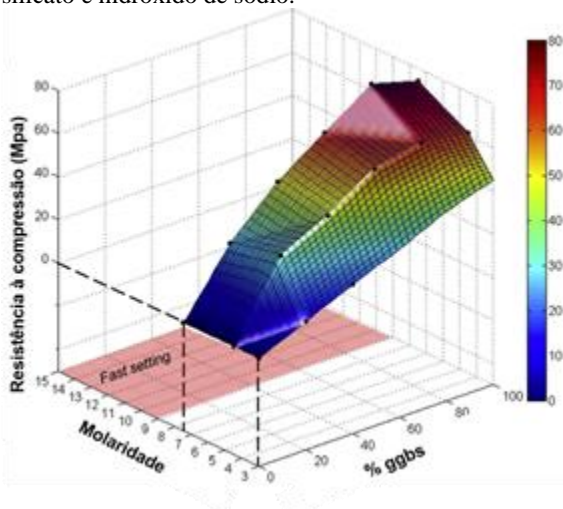
As conclusões sobre os efeitos descritos pela adição de cálcio a geopolímeros baseados em metacaulim também diferem. De todo modo, podem ser sumarizados os pontos consonantes:

- O meio básico não promove a dissolução de calcita.
- Hidróxido de sódio promove melhores resultados que óxidos de cálcio.
- A adição de cálcio promove fenômenos de eflorescência, devido às menores taxas de dissolução.
- O cálcio pode participar da reação de geopolimerização, mas é mais provável que precipite na matriz.

### 3.1.2.3 Ferro

Quando adicionado isoladamente à parte da composição das cinzas volantes, o ferro não reage na geopolimerização (PERERA et al., 2007). No entanto, escórias e cinzas com valores de ferro relativamente altos – cerca de 10 m% - apresentam bons resultados de resistência à compressão, de 20 a 60 MPa – Figura 8, comparáveis com concretos de cimento Portland (SOUTSOS et al., 2016).

Figura 8 - Efeito da adição de escória granular de alto forno (GGBS) a geopolímeros de cinzas volantes de 28 dias, curados a temperatura ambiente com silicato e hidróxido de sódio.



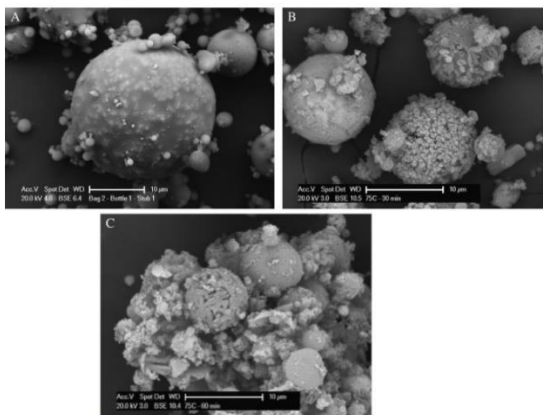
Fonte: Adaptado (SOUTSOS *et al.*, 2016).

Não é consenso quais fases de ferro se dissolvem em meio alcalino, mas há evidência de que o ferro amorfo leva à diminuição de solubilidade dos aluminossilicatos na solução alcalina e não participa das reações, enquanto óxidos de ferro são insolúveis (CHEN-TAN et al., 2009). Tais evidências sugerem que as fases de ferro possuam maior influência física do que química.

O comportamento do ferro em cinzas volantes quando em solução alcalina é evidenciado tanto pela morfologia das partículas quanto pelo perfil mineralógico dessas após dissolução em solução alcalina. Na Figura 9, é possível observar as mudanças na morfologia da partícula de cinza após o contato com a solução alcalina. A superfície se

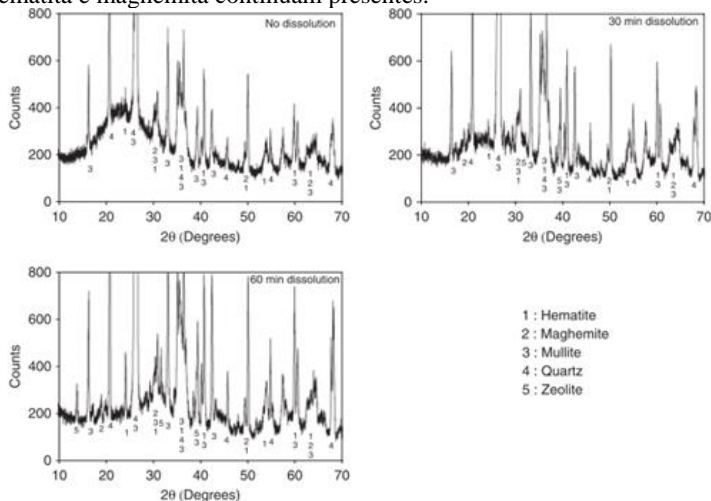
dissolve, deixando à mostra a parte cristalina. Por DRX, Figura 10, ficam mais evidentes as fases ferrosas, que não se dissolvem.

Figura 9 – Micrografia MEV de uma cinza volante (Austrália): A) Como recebida. B) Após 30 min em solução 10 mol/L de NaOH a 75 °C. C) Após 1 hora.



Fonte: (CHEN-TAN et al., 2009)

Figura 10 - DRX da cinza volante antes e após 30 e 60 min de dissolução em solução de NaOH 10 mol/L a 75 °C. Há a mudança de muitos picos, assim como o desaparecimento do halo amorfo principal, mas os picos relacionados a hematita e maghemita continuam presentes.



Fonte: (CHEN-TAN et al., 2009)

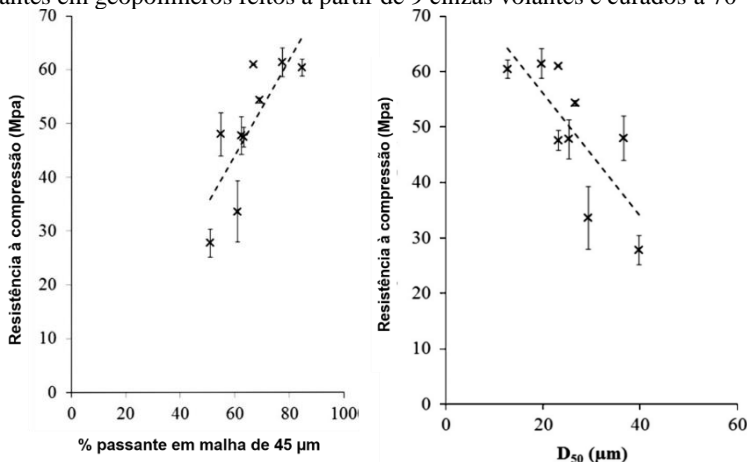
### 3.1.3. Tamanho de partícula

Dentre as características de maior influência sobre o desempenho dos materiais geopoliméricos, o tamanho de partícula dos aluminossilicatos é o fator físico mais importante (SOUTSOS et al., 2016).

A moagem de cinzas volantes pode levar a uma diminuição da fase amorfa, um resultado contraintuitivo, mas resulta em maior área de superfície disponível para reação. Isso leva a resultados de resistência à compressão até duas vezes maiores do que os obtidos com cinzas não moídas (TEMUJIN; WILLIAMS; VAN RIESEN, 2009a).

A comparação entre geopolímeros feitos a partir de 9 cinzas volantes diferentes, Figura 11, permite a observação ainda mais clara do efeito do tamanho de partícula na resistência à compressão: quanto menor o tamanho de partícula, maiores os valores de resistência à compressão.

Figura 11 – Relação da resistência mecânica com tamanho de partícula de cinzas volantes em geopolímeros feitos a partir de 9 cinzas volantes e curados a 70 °C.



Fonte: Adaptado (SOUTSOS et al., 2016)



#### 3.1.4. Avaliação da reatividade

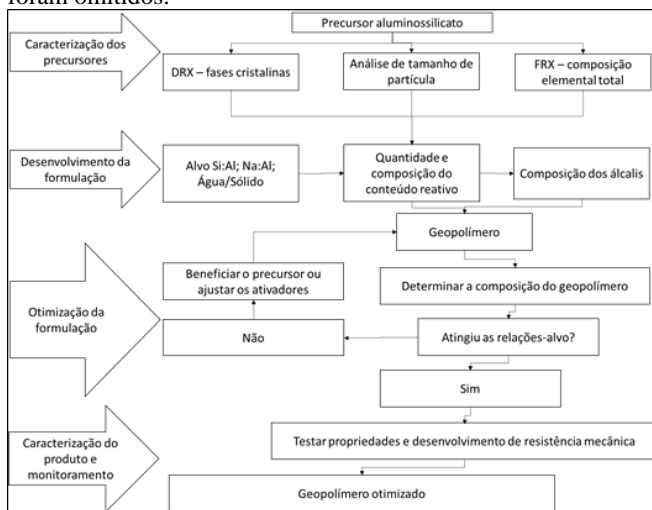
Em razão da quantidade de fatores que regem os fenômenos de geopolimerização, muitas das tentativas de representação de relação entre composição, características e propriedades dos produtos finais são dotadas de muitas restrições. Por essa razão, são abundantes os artigos focados em definir as influências de alguns parâmetros composicionais ou físicos isoladamente ou mesmo de *reviews* com levantamentos gerais, como as relações molares entre Si/Al/Na, tamanho de partícula, efeitos da ativação mecânica sobre a reatividade.

De maneira geral, van Riessen *et al.* (2017) sumarizaram a determinação do componente amorfo de materiais isentos de matéria orgânica como a diferença entre a composição total, dada por FRX, menos a composição da estrutura cristalina, identificada por DRX. A quantidade de água e a extensão da reatividade são funções do tamanho de partícula.

O método proposto por van Riessen *et al.* (2017), baseado em uma série de trabalhos dos autores desde meados dos anos 2000 - (CHEN-TAN *et al.*, 2009; TEMUJIN; VAN RIESEN, 2009; WILLIAMS, 2015; WILLIAMS; VAN RIESEN, 2010a) - engloba a maior quantidade de características possíveis em busca da utilização otimizada de ativadores alcalinos.

No método geral proposto pelos autores, uma rota de otimização é proposta, conforme a exposta na Figura 12, o gráfico mostra de que maneiras as propriedades estão correlacionadas.

Figura 12 - Método geral de otimização de geopolímeros proposto por van Riessen et al. (2017). Nesta adaptação, os testes específicos de propriedades foram omitidos.



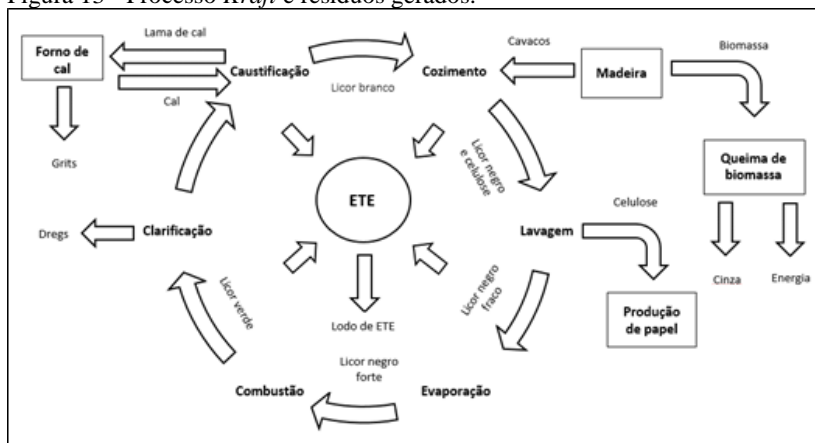
Fonte: Adaptado de van Riessen *et al.* (2017).

A utilização de ativadores alcalinos dentro das margens estritamente necessárias representa uma melhoria na qualidade do material, assegurando que todo sódio inserido à mistura é consumido na composição da estrutura. Isso também é responsável por diminuição severa dos impactos ambientais na produção de geopolímeros. Por exemplo, a produção de ativadores alcalinos à base de silicatos, como o silicato de sódio, se comparada com a de cimento Portland, pode aumentar o impacto na ecotoxicidade da água em 1000%, além de causar outros impactos significativamente mais altos do que aqueles decorrentes da produção do cimento. (HABERT; D'ESPINOSE DE LACAILLERIE; ROUSSEL, 2011)

### 3.1.5. Resíduos da indústria de papel: Cinzas e dregs

O processo *Kraft*, esquematizado na Figura 13, mostra que a obtenção de celulose gera seis principais resíduos: *dregs*, lama de cal, cinzas, lodo da estação de tratamento de efluente e *grits*.

Figura 13 - Processo *Kraft* e resíduos gerados.



Fonte: (SIMÃO, 2016)

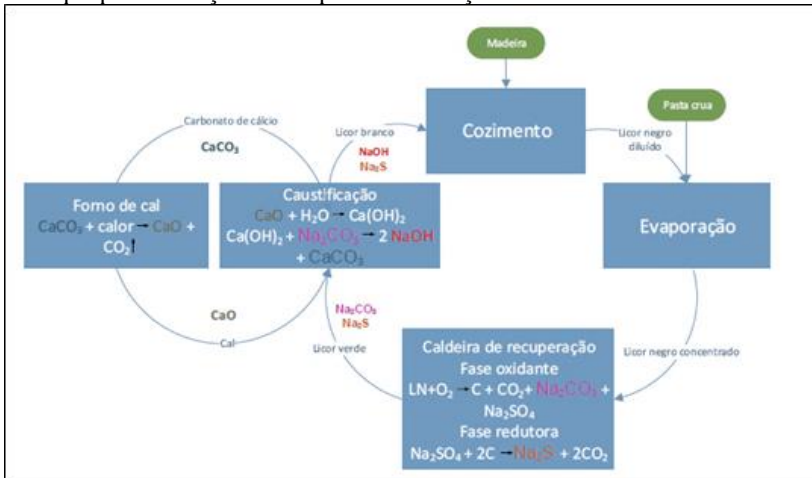
Durante o processo *Kraft* de obtenção de celulose, aparas de madeira com diâmetro inadequado para o processo servem de biomassa na geração de vapor e energia (SIMÃO, 2016). Da queima dessas aparas, obtêm-se cinzas de dois tipos: volantes e de fundo, chamada também de “areia de leito fluidizado”, dependendo do sistema de caldeiras (INÊS; MARQUES, 2013).

As aparas adequadas para a etapa de cozimento têm a lignina e a celulose separadas com utilização de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S). O licor negro resultante passa por uma lavagem para separar as fibras celulósicas dos demais resíduos do processo. O licor negro fraco, ou residual, é submetido a um processo de recuperação dos agentes químicos (Figura 14) para produção de licor branco.

Os *dregs* são resíduos gerados a partir da sedimentação dos componentes inorgânicos do licor verde, na etapa de clarificação. Os *grits* surgem da limpeza/clarificação do licor branco regenerado na caustificação. A lama de cal resultante da clarificação é calcinada e dissolvida em água em uma série de reatores. Os materiais insolúveis,

*grits*, são removidos e o licor branco volta para o cozimento. (MARTINS et al., 2007) Todas as etapas geram efluentes para a estação de tratamento.

Figura 14 - Esquema do sistema de recuperação de reagentes químicos, com destaque para as reações da etapa de clarificação.



Fonte: (INÊS; MARQUES; 2013)

No presente trabalho, as cinzas volantes e *dregs* serão estudados na elaboração de geopolímeros devido principalmente à composição dos resíduos. O primeiro, por ser presumidamente um aluminossilicato. O segundo, pelo caráter básico da composição.

### 3.1.6. Valorização de resíduos da indústria de papel e celulose por geopolimerização

Pouca literatura está disponível sobre o potencial da valorização dos resíduos da indústria de papel e celulose por geopolimerização. Alguns dos trabalhos existentes tratam os resíduos, seja por secagem ou moagem (CRISTINA, 2014; SILVA MARQUES, 2013), o que agrega um custo energético que diminui o potencial de valorização. No entanto, atingem valores de resistência mecânica acima de 29 MPa aos 21 dias de cura para pastas geopoliméricas ativadas com efluentes alcalinos e hidróxido de sódio, sem silicato de sódio e metacaulim. (SILVA MARQUES, 2013) Em um cenário ideal, no entanto, os resíduos devem

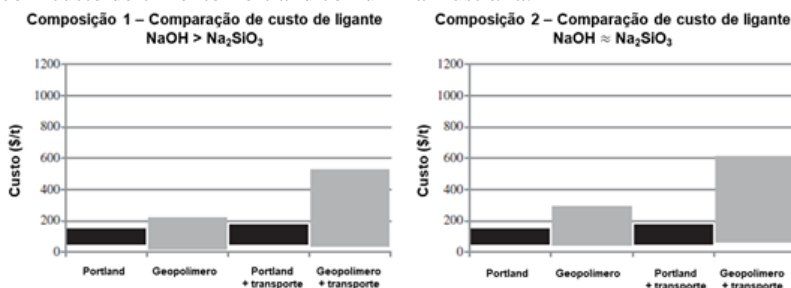
ser utilizados como recebidos, sem qualquer beneficiamento, com a menor quantidade de ativadores possível.

Em estudo de caso sobre os custos ambientais e financeiros da produção de geopolímeros com cinzas volantes na Austrália em comparação com os custos da produção de cimento Portland, McLellan *et al.* (2011) utilizaram as menores distâncias de transporte (129 km) para cinzas volantes e silicato de sódio e distâncias maiores para NaOH (12.258 km) e metacaulim (12.367 km) como referência para os cálculos.

Na

Figura 15, o custo de produção dos geopolímeros é comparado ao custo de produção do cimento Portland tradicional, na Austrália, com e sem o custo do transporte para misturas com maior quantidade de NaOH e massas equivalentes de ativadores alcalinos.

Figura 15 - Custo de ligante para duas composições de geopolímeros comparados com custo de cimento Portland comum na Austrália.



Fonte: Adaptado de McLellan *et al.* (2011).

Novais *et al.* (NOVAIS et al., 2016. NOVAIS; SEABRA; LABRINCHA, 2017), em uma série de artigos sobre geopolímeros porosos, utilizaram de geopolimerização de cinzas volantes da indústria de pasta de papel para fins de controle de pH, condutividade térmica controlada e adsorção em águas contaminadas. Suas formulações utilizam 2/3 de MK e 1/3 de cinzas volantes, estando limitados à utilização de MK para valorização dos resíduos, desde que as cinzas utilizadas pelo grupo possuem alta relação molar,  $SiO_2/Al_2O_3 = 7,12$ , necessitando de uma fonte de alumina.

A geopolimerização como via de valorização de resíduos para uma aplicação proposta deve ser cuidadosamente avaliada, sob pena de inviabilizar financeiramente os produtos e de agravar os impactos decorrentes da produção.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os materiais precursores e ativadores alcalinos, os métodos de caracterização das matérias-primas e dos produtos e o procedimento experimental adotado.

### 4.1. MATERIAIS

Os resíduos utilizados, visando a valorização na produção de geopolímeros são:

- Cinzas volantes, pela composição química característica deste tipo de material, com sílica e alumina.
- *Dregs*, devido ao caráter alcalino do resíduo, gerado na reciclagem da soda cáustica.

Além disso, foram usadas como matérias-primas comerciais:

- Metacaulim (HP Ultra, Metacaulim do Brasil)
- Solução de hidróxido de sódio a partir da mistura de NaOH em micropérolas (P.A., Neon) à água nas proporções mássicas adequadas correspondente à molaridade de 8,4 M. A molaridade da solução foi definida de acordo com testes práticos prévios em amostras de metacaulim.
- Silicato de sódio puro líquido (Lafan), com 37-39 m% de sólidos totais, densidade de 1,38 – 1,41 g/mL, 60-63 m% H<sub>2</sub>O, 28,8 m% SiO<sub>2</sub> e 8,81 m% Na<sub>2</sub>O, tendo uma razão molar SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de 3,38. No restante do presente trabalho, refere-se a este material de modo simplificado como Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

### 4.2. CARACTERIZAÇÃO MATÉRIAS PRIMAS E RESÍDUOS

A formulação dos geopolímeros seguiu uma metodologia que preza pelo aproveitamento do componente amorfo reativo dos resíduos e do metacaulim, diminuindo assim o impacto ambiental derivado dos ativadores alcalinos.

Assim sendo, a caracterização das matérias-primas, de acordo com os fatores que possuem influência direta tanto na qualidade quanto na composição do geopolímero, foi feita de acordo com os principais

pontos destacados na revisão bibliográfica, de maneira a fornecer amplo entendimento, respectivamente, sobre:

- Composição química – FRX (AXIOS Max, Panalytical/EDX-7000, Shimadzu)
- Perda ao Fogo: exposição a 1000 °C em atmosfera de ar por 1 hora em forno.
- Estrutura cristalina – DRX (XRD-6000, Shimadzu)
- Tamanho de partícula – DLS (Mastersizer 3000, Malvern)
- Umidade – por diferença de massa (como recebido – seco)
- Comportamento térmico – TGA em atmosfera de N<sub>2</sub> (STA 449 F3 Jupiter, Netzsch)
- Microestruturas – composição química – MEV/EDS (HITACHI TM3030)

Os dados qualitativos de fases cristalinas são obtidos por DRX e quantitativos por refinamento Rietveld.

As análises DRX das cinzas, *dregs* foram realizadas nos laboratórios do Instituto de Engenharia de Tecnologia da UNESC e no laboratório Nanotec da UFSC. As amostras foram misturadas com CaF<sub>2</sub> como padrão interno em 10 m% e homogeneizadas por 7 min através de agitação manual em recipiente cilíndrico fechado. A quantificação das fases foi feita via software GSAS e interface EXPGUI, sendo o padrão interno refinado como fase cristalina e utilizado para determinar a fração amorfa. A base de dados foi a *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). As análises por FRX foram realizadas nos laboratórios do SENAI/Criciúma.

A quantificação dos óxidos presentes nas fases cristalinas identificadas por DRX torna-se uma tarefa complicada devido ao grande número de composições que os minerais podem apresentar, nem sempre contempladas nos bancos de dados disponíveis.

Ainda que a base de dados utilizada - ICSD - seja uma das mais completas do mundo, existe a possibilidade de não conter dados específicos do mineral analisado. Por isso, a identificação a partir da base de dados pode gerar imprecisões, que somadas à falta de identificação precisa de alguns picos menores, pode levar a conclusões erradas quanto à composição do conteúdo amorfo dos materiais.

Assim, mesmo os cartões ICSD utilizados na identificação das fases podem não corresponder à composição real das fases. São consideradas para alguns dos cálculos as fórmulas ideais das fases minerais. Os resultados, expostos no próximo capítulo, mostram que o

risco de assumir fórmulas aproximadas é justificado de modo a fornecer de forma satisfatória um panorama da composição amorfa e do comportamento dos resíduos no processo de geopolimerização, enfoque desse trabalho.

#### 4.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental consiste na substituição gradual do metacaulim pelos resíduos até a substituição total. O processo foi dividido em etapas, mas antes se considera importante explicar a nomenclatura das amostras produzidas. Amostras com as letras C, D e MK acompanhadas de números ao lado direito nos nomes referem-se às porcentagens mássicas de cinzas, dregs e metacaulim utilizadas, respectivamente, nas formulações.

Amostras com nomes A, B e C desacompanhadas de números à direita referem-se a formulações de composições diferentes. Também, quando é considerada a composição total do material (identificada por FRX), é utilizada a expressão *bulk* ao longo do documento.

Nos subcapítulos, são descritas as três etapas experimentais.

##### 4.3.1. Etapas experimentais

**Etapa 1:** A matriz geopolimérica a base de metacaulim foi otimizada. Três matrizes, A, B e C, com diferentes formulações foram testadas. As diferenças entre elas são as relações molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . A lógica para definir as formulações parte do princípio de que o metacaulim possui porcentagens mássicas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativas diferentes daquelas porcentagens identificadas por FRX. Diferentes relações molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  reativas foram estimadas para cada formulação e estão expressas no Quadro 1.

Para permitir a comparação entre as formulações, os valores estimados de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativos são utilizados como base de cálculo para definição das quantidades de ativadores alcalinos necessários para atingir as seguintes relações molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,73$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,96$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,26$ . A composição-alvo, portanto, é a de  $0,96\text{Na}_2\text{O}.3,74\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$  e foi inspirada nos resultados de Steveson e Sagoe-Crentsil (2005). Os autores identificaram em faixas de valores de relações molares próximas à almejada as maiores resistências à compressão para os geopolímeros. Como se presume que o metacaulim



comercial utilizado no presente estudo não seja completamente amorfo, julgou-se adequado diminuir sensivelmente a relação considerada.

A fixação das relações molares de acordo com a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  reativa estimada resulta na utilização de diferentes quantidades de cada ativador alcalino, variando a relação comumente mencionada na literatura como  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  e que também implica na utilização de mais ou menos água para alcançar a relação sólido/líquido das formulações: 1,2. Diferentes valores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estimados podem resultar em relações de valores iguais. Para tanto, as amostras A, B e C tiveram estimadas porcentagens mássicas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativas que constam na Quadro 1.

Quadro 1 - Relações  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  reativas estimadas para cada composição e relações molares  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  correspondentes. As massas de ativadores são referência para formulação com 100 gramas de metacaulim.

Formulação	A	B	C
$\text{SiO}_2$ reativo (m%)	54,3	29,5	36,6
$\text{Al}_2\text{O}_3$ reativo (m%)	31,0	22,1	27,9
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reativa (mol)	2,98	2,27	2,23
$\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ (mol)	0,25	0,67	0,71
Soma da massa de ativadores (g)	116,31	98,22	125,30

Fonte: Autor (2018)

A amostra A possui as estimativas mais próximas dos valores encontrados por FRX para o metacaulim, como poderá ser verificado nos resultados. As amostras B e C possuem relações molares reativas estimadas e relações entre ativadores alcalinos próximas, mas porcentagens de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  consideravelmente diferentes, resultando em quantidades significativamente diferentes de ativadores para atingir a composição-alvo.

As relações molares absolutas, que neste trabalho serão assim nomeadas para comparação entre as amostras A, B e C em função exclusivamente dos valores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidos por FRX, estão apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 - Relações molares absolutas das formulações A, B e C.

Relação Molar	Formulação A	Formulação B	Formulação C
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,34	3,57	3,84
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	0,61	0,77
Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	0,26	0,16	0,19

Fonte: Autor (2018)

As relações molares absolutas são importantes para mostrar a correlação das estimativas de teor de sílica e alumina reativas com os teores de Na<sub>2</sub>O oriundos das soluções de hidróxido de sódio e silicato de sódio para que se atinja a composição-alvo. Elas estão relacionadas ao possível excesso ou falta de sódio nas matrizes.

**Etapa complementar:** As matrizes foram submetidas a ensaios de compressão para determinação da resistência mecânica média. A formulação da matriz de melhor desempenho teve as quantidades estimadas de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativas ligeiramente variadas com o objetivo de otimização dos resultados. As variações foram de  $\pm 0,1$  SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol), o equivalente a variações de  $\pm 2,70$  m% SiO<sub>2</sub> e  $\pm 0,68$  m% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As três matrizes desta etapa foram caracterizadas por MEV e em função da porosidade aparente e da resistência mecânica.

No capítulo 3.2 foi apresentada uma proposta de método de otimização de geopolímeros, exposta na Figura 12. Presume-se que a matriz mais resistente seja aquela com a melhor estimativa do conteúdo amorfo presente no metacaulim. Neste trabalho é realizado o caminho inverso do proposto pelo método de van Riessen *et al.* (2017): as amostras foram produzidas com diferentes estimativas de conteúdo amorfo do material e os resultados comparados com a caracterização dos materiais.

Para matriz de maior resistência à compressão, foram seguidos os passos da etapa 2.

**Etapa 2:** Para compreensão do comportamento dos resíduos durante a geopolimerização, foi realizada a substituição gradual de metacaulim por resíduos até percentuais de 25 m% de substituição. Foram utilizadas três formulações: a formulação de maior resistência mecânica (conforme etapa complementar) e outras duas formulações padrões – A, B ou C. O processo se deu de duas maneiras.

- Para amostras A, foram calculadas as relações molares-alvo utilizando os resultados de FRX dos resíduos.
- Para amostras B e C, as relações molares-alvo da matriz foram calculadas utilizando o conteúdo amorfo de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O dos resíduos, calculado pelo método de Rietveld.

A intenção é a de comparar primeiro como os resíduos influenciam a resistência à compressão das matrizes quando utilizados os valores do FRX destes materiais. Segundo, como influenciam a matriz quando utilizados os valores do conteúdo amorfo. As matrizes B e C possuem menores estimativas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativos, o que em tese deve realçar os efeitos dos resíduos e menos os dos ativadores.

**Etapa 3:** Para concluir a avaliação da reatividade dos resíduos e a possibilidade de produção de geopolímeros a partir somente dos resíduos, a reatividade das cinzas e dos dregs fora avaliada a partir do conteúdo amorfo dos resíduos. Amostras com a composição-alvo das etapas anteriores foram formuladas com percentuais de cinzas de 50 a 75 m% e dregs até 25 m%. A matriz B foi escolhida para a etapa, por utilizar menos ativadores alcalinos, menores relações de  $\text{Na}_2\text{O}$  para  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e assim estar mais sujeita à reatividade dos resíduos. As amostras do Quadro 3 foram produzidas nesta etapa.

Quadro 3 - Amostras da Etapa 3, sendo C = cinzas, D = dregs e MK = metacaulim. Os números ao lado das letras representam a porcentagem mássica utilizada na formulação.

Matérias-primas	Amostras		
	<i>C75D25</i>	<i>MK50C50</i>	<i>MK25C50D25</i>
<i>Metacaulim (MK)</i>	0	50	25
<i>Cinzas (C)</i>	75	50	50
<i>Dregs (D)</i>	25	0	25

As amostras da Etapa 3 também foram submetidas a análise de porosidade aparente e análise por DRX e MEV para identificação de como os resíduos se integram à matriz na geopolimerização após cura de 28 dias.

Todas as amostras, nas 3 etapas, foram submetidas ao teste de geopolimerização proposto por Davidovits (2015), que sugere que o material endurecido seja colocado em água fervente por 20 minutos. Caso não desintegre, a amostra é considerada geopolimerizada.

#### 4.3.2. Especificações dos cálculos

Para fins de cálculo de formulação, as relações molares foram feitas considerando óxido de sódio - Na<sub>2</sub>O. Os ativadores alcalinos são comerciais e as características são fornecidas pelo fornecedor, mas a solução de hidróxido de sódio, NaOH, é feita pela dissolução do material em água.

A quantidade de Na<sub>2</sub>O e SiO<sub>2</sub> da solução de silicato de sódio são fornecidas pelo fabricante – 8,8 m% Na<sub>2</sub>O e 28,8 m% SiO<sub>2</sub>. A solução de NaOH 8,4 M é feita com a mistura do NaOH em micropérola em água.

A conversão das porcentagens de NaOH em solução para porcentagens de Na<sub>2</sub>O é feita a partir de balanceamento estequiométrico, pela equação 1.



A partir das equações e dos pesos moleculares, é possível fazer a normalização do conteúdo de NaOH para Na<sub>2</sub>O (Quadro 4).

Quadro 4 - Massa molar (g/mol) dos compostos dos ativadores alcalinos.

Na <sub>2</sub> O = 62	NaOH = 40	H <sub>2</sub> O = 18
------------------------	-----------	-----------------------

A partir da equação 1 e das massas molares, é possível afirmar que cada grama de NaOH equivale a 0,775g de Na<sub>2</sub>O e 0,225g de H<sub>2</sub>O.

A equação 2 é a de molaridade:

$$Mol = \frac{m}{M.V} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde:

Mol = molaridade (mol/L)

m = massa em gramas do soluto (g)

M = massa molar do soluto (g/mol)

V = volume da solução (L)

Portanto, para uma solução de 1 litro de 8,4 M de NaOH, por exemplo, são necessários 400 g de NaOH – sendo considerados 310 g de Na<sub>2</sub>O e 90 g de H<sub>2</sub>O. A solução total terá o equivalente a, portanto, 22,14 m% de Na<sub>2</sub>O e 77,85 m% de H<sub>2</sub>O, sendo estes os valores calculados para as formulações dos geopolímeros. O Quadro 5 sumariza os valores de óxido de sódio e sílica para os ativadores alcalinos.

Quadro 5 - Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O dos ativadores alcalinos.

	Na <sub>2</sub> O (m%)	SiO <sub>2</sub> (m%)	H <sub>2</sub> O (m%)
Silicato de sódio Valores fornecidos pelo fabricante	8,8	28,8	62,4
Hidróxido de sódio (NaOH) Solução 8,4 M	22,14	-	77,85

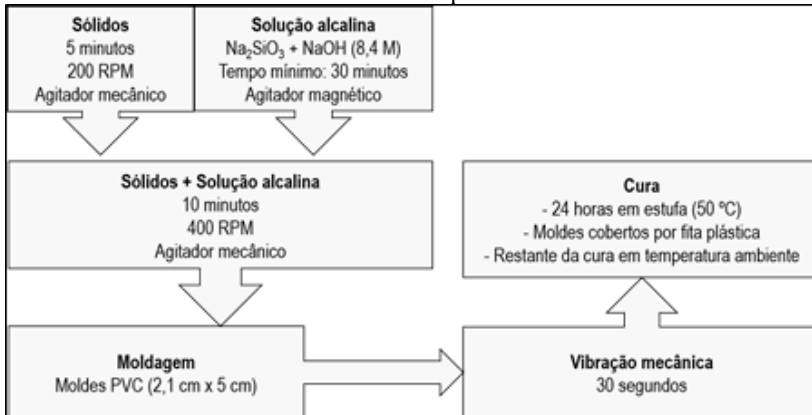
Fonte: Autor (2018).

#### 4.3.3. Procedimento de produção de amostras

A produção dos geopolímeros segue o procedimento descrito largamente na literatura, ilustrado na Figura 16. A solução de hidróxido de sódio foi feita 24 h antes da mistura com silicato de sódio, tempo bastante para estabilização da solução. O silicato de sódio foi misturado ao hidróxido de sódio, sob agitação, por 30 min ou até que a solução chegasse à temperatura ambiente, antes da solução alcalina resultante ser misturada aos sólidos por 10 min a 400 rpm. Os sólidos foram previamente homogeneizados a 200 rpm, por 5 min, anteriormente à mistura com a solução alcalina.

A pasta resultante foi moldada em tubos de PVC de 2,1 cm × 5 cm e todos são vibrados por 30 s em vibrador mecânico para eliminação de ar preso na pasta. Os moldes são cobertos com filme plástico para evitar evaporação drástica de água quando levados à cura, realizada em estufa a 50 °C pelas primeiras 24 h e à temperatura ambiente após isso. As amostras são submetidas aos ensaios de compressão com 3 e 28 dias de cura, em triplicata.

Figura 16 - Metodologia de produção de geopolímeros. A molaridade da solução de NaOH foi definida de acordo com testes prévios em amostras de metacaulim.



Fonte: Autor, 2018.

#### 4.3.4. Caracterização dos produtos

Todas as amostras foram submetidas a ensaio de compressão. A máquina de ensaios universal (Instron 5569) do laboratório Nanotec na UFSC é utilizada durante os ensaios. A velocidade do ensaio é de 1 mm/min e é interrompido quando a tensão diminui à metade do valor máximo atingido.

A composição dos produtos foi determinada por espectroscopia EDS e a microestrutura por MEV. Somente as amostras de maior resistência à compressão, supostamente aquelas com melhor aproveitamento de ativadores alcalinos e da composição amorfa das matérias-primas foram caracterizadas de tal maneira.

A densidade, a absorção de água e a porosidade aparente das amostras de maiores resistências à compressão foram medidas a partir do método de Arquimedes. Dois corpos-de-prova foram imersos em água por 24 h e tiveram registradas as massas saturada e saturada imersa. A massa seca foi registrada após secagem por 24 h em estufa a 50 °C.

A absorção de água foi calculada pela equação 3:

$$AbsH_2O\% = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

$m_1$  = massa do corpo-de-prova seco

$m_2$  = massa do corpo-de-prova saturado

$m_3$  = massa do corpo-de-prova saturado imerso

A densidade aparente foi calculada pela equação 4:

$$\rho = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \quad (\text{Eq. 4})$$

A porosidade aparente (PA) foi calculada pela equação 5:

$$PA = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_2 - m_3)} \times 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

## 5. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

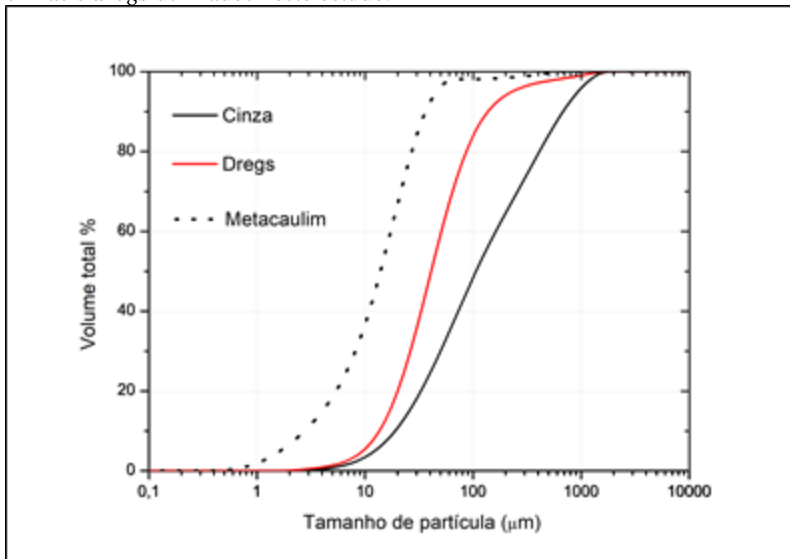
Os resultados de caracterização das matérias-primas são apresentados e a forma como se relacionam as formulações e as propriedades dos geopolímeros, discutida.

### 5.1.1. Tamanho de partícula

O tamanho de partícula dos aluminossilicatos é de fundamental importância para obtenção de maiores valores de resistência mecânica (SOUTSOS et al., 2016) em geopolímeros, sendo mais determinante do que até mesmo a amorfização do material em alguns casos para cinzas volantes (TEMUJIN; WILLIAMS; VAN RIESSEN, 2009b).

Foram analisados os tamanhos de partícula do metacaulim e dos resíduos, cinza e *dregs* - Figura 17.

Figura 17 - Distribuição cumulativa de tamanho de partícula para metacaulim, cinzas e *dregs* utilizados neste estudo.



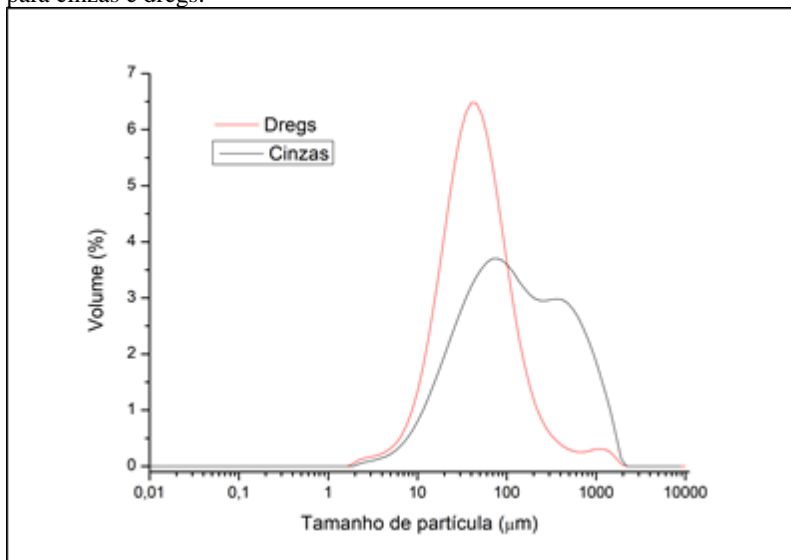
Fonte: Autor (2018).

O tamanho médio ( $d_{0,5}$ ) das partículas de MK é de 15  $\mu\text{m}$ , dos *dregs*, 46  $\mu\text{m}$  e das cinzas, 122  $\mu\text{m}$ . No entanto, especialmente para as



cinzas, é importante que seja observado o formato da curva de distribuição. Para fins de comparação, os *dregs* possuem tamanho médio de 90% da curva ( $d_{0,9}$ ) em 157  $\mu\text{m}$ . As cinzas possuem  $d_{0,9}$  de 778  $\mu\text{m}$ . Isso fica evidente pelo formato das curvas de volume não-cumulativas, Figura 18.

Figura 18 - Distribuição de tamanho não cumulativa dos tamanhos de partícula para cinzas e dregs.



Fonte: Autor (2018).

Cinzas consideradas ideais para o processamento de materiais geopoliméricos de alta resistência mecânica devem possuir  $d_{0,5} < 45 \mu\text{m}$ , de acordo com o exposto na Figura 11 (SOUTSOS et al., 2016).

### 5.1.2. Composição química

Na análise por FRX, os resultados são apresentados em forma de óxidos, somando a composição aproximada total dos materiais, disponíveis na Quadro 6.

Os *dregs* apresentam altos teores de cálcio e grande perda ao fogo, com 6,9 m% em  $\text{Na}_2\text{O}$ . A elevada perda ao fogo sugere que seja

relacionada ao conteúdo de cálcio ou matéria orgânica carregada durante o processo de clarificação.

As cinzas possuem razão *bulk* molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,35$ , valor condizente com cinzas volantes comumente utilizadas em geopolímeros (SINGH et al., 2015), porém com elevadíssimos valores de perda ao fogo.

Destaca-se na composição do metacaulim a baixa perda ao fogo e a proporção molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,64$ .

Quadro 6 - Composição *bulk*, determinada por FRX. Foram omitidos óxidos que em todos os resíduos estão presentes com  $m\% < 0,1$ .

Óxidos	Metacaulim	Cinzas	Dregs
$\text{SiO}_2$	54,3	45,1	1,7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	34,9	12,1	0,7
CaO	<0,1	1,6	41,7
MgO	0,6	1,0	2,5
$\text{SO}_3$	<0,1	-	2,9
$\text{Na}_2\text{O}$	<0,1	0,2	6,9
$\text{K}_2\text{O}$	3,7	2,3	0,4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,3	3,5	0,5
$\text{TiO}_2$	1,6	0,8	<0,1
MnO	-	0,2	0,9
$\text{P}_2\text{O}_5$	-	1,2	0,4
Perda ao Fogo	3	31,7	40,0

Fonte: Autor (2018)

### 5.1.3. Umidade

A umidade dos materiais foi aferida por diferença de massa antes e após 24 h em estufa a 50 °C, como apresentado no Quadro 7.

Quadro 7 - Umidade das matérias-primas.

	Metacaulim	Cinzas	<i>Dregs</i>
Umidade (m%)	0,5	28,9	44,4

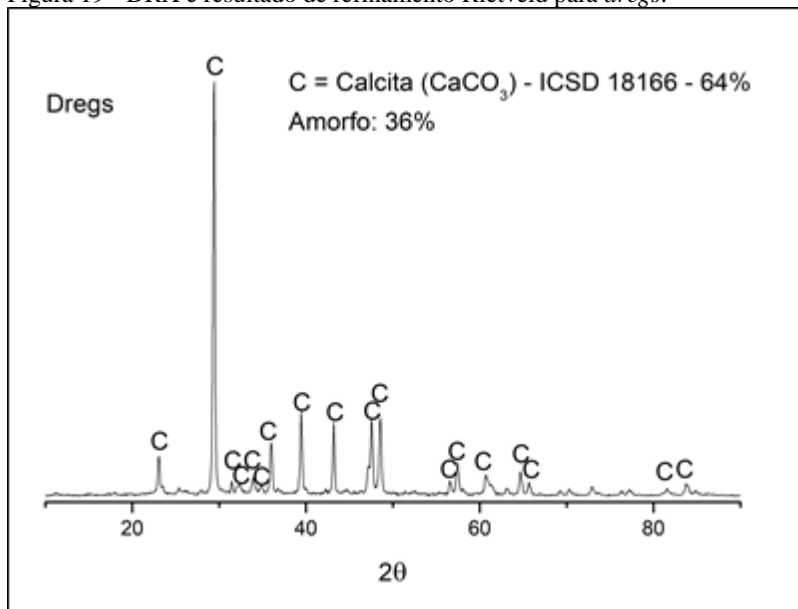
Fonte: Autor (2018).

Os dados de umidade são fundamentais para a formulação dos geopolímeros, haja vista a importância da relação sólido/líquido. A trabalhabilidade da pasta é diretamente influenciada pela facilidade com que ela interage com a água dos ativadores e a água adicionada, tendo relação direta também com o tamanho de partícula.

#### 5.1.4. Identificação e quantificação de fases

A única fase identificada nos *dregs* foi a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), ICSD 18166. Por refinamento Rietveld foram calculados 36 m% de material amorfo e 64% da fase  $\text{CaCO}_3$  identificada, Figura 19. Alguns picos menores não foram identificados, mas considerados insignificantes em termos práticos.

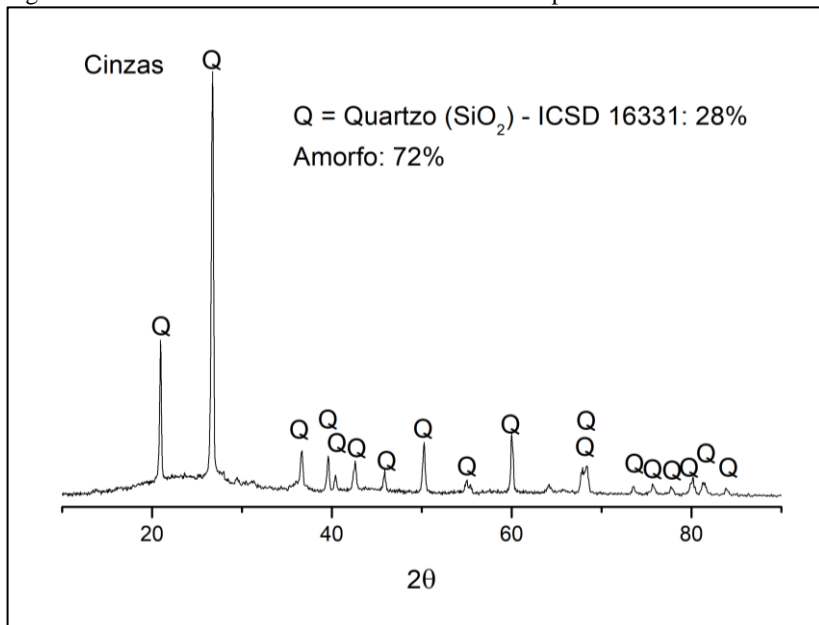
Figura 19 - DRX e resultado de refinamento Rietveld para *dregs*.



Fonte: Autor (2018).

Para as cinzas, uma única fase de quartzo – ICSD 16331 – foi identificada, sendo 72 m% de material amorfo (Figura 20). Alguns picos não foram identificados, mas foram considerados também de pouca significância.

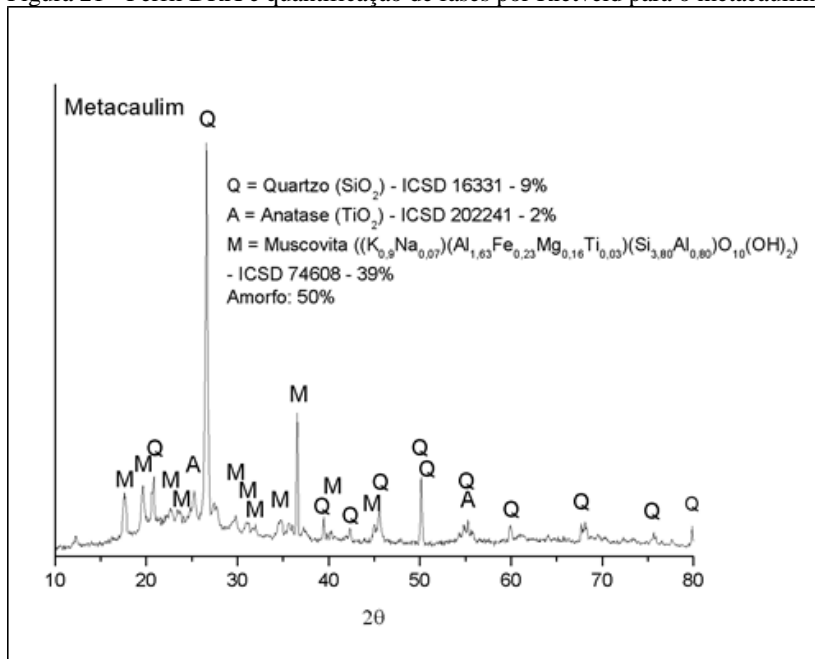
Figura 20 - DRX e resultado de refinamento Rietveld para cinzas.



Fonte: Autor (2018).

No metacaulim, Figura 21, foram identificadas as fases muscovita (39%) – ICSD 74608, quartzo 9 m% quartzo – ICSD 16331 – e anatase (2%) – ICSD 202241 - e 50% de conteúdo amorfo. Picos de illita também foram identificados sobrepostos aos de muscovita, no entanto com pouca correspondência geral com o restante dos picos, por isso ignorados. A presença da fase não é totalmente descartada.

Figura 21 - Perfil DRX e quantificação de fases por Rietveld para o metacaulim.



Fonte: Autor (2018).

A avaliação do conteúdo amorfo e cristalino dos materiais pode ter fundamental importância para formulação dos geopolímeros (LEE et al., 2017) e para aplicação final dos geopolímeros. Idealmente, um geopolímero totalmente reagido, com formulações devidamente otimizadas, sem excesso de qualquer elemento, não deve apresentar efluorescências. No entanto, o excesso de sódio pode também possibilitar outras aplicações para geopolímeros, como tampões para pH em soluções (NOVAIS et al., 2015a).

Como explorado na revisão da literatura, a estimativa do conteúdo amorfo não é perfeitamente a estimativa do conteúdo reativo e as estruturas cristalinas não são completamente inertes, por essa razão e pelas possíveis aplicações de materiais de formulação fora do “ideal”, é válido o caminho proposto neste trabalho, de estimativa de valores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativos e verificação posterior.

O metacaulim não apresenta perda ao fogo significativa, o que indica pouca ou nenhuma presença de matéria orgânica, desde que a produção do material pode atingir temperaturas de até 900 °C. A

determinação da composição amorfa do material pode ser diretamente inferida dos resultados de FRX e DRX com Rietveld, tendo principal importância a composição do conteúdo amorfo referente a  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para compreensão dos geopolímeros resultantes.

De acordo com de Catti *et al.* (1994), que originou o card ICSD de melhor correspondência da muscovita identificada, a composição da fase em termos de óxidos:  $\text{SiO}_2$ : 47,4 m%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 30,5 m% e  $\text{K}_2\text{O}$ : 10,4 m%. A composição cristalina em termos dos óxidos relevantes para geopolimerização é a soma de quartzo com os elementos da muscovita.

Com 39 m% de muscovita e 9 m% de quartzo, há 27,5 m% de  $\text{SiO}_2$  cristalino no metacaulim ( $39 \times 47,4\% + 9 = 27,5$ ). Por FRX, foram detectados 54 m% de  $\text{SiO}_2$ . Subtraídos, resultam em 26,8 m% de  $\text{SiO}_2$  amorfo.

Método semelhante é seguido para determinação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  cristalinos e amorfos. Os resultados são expostos no Quadro 8.

Quadro 8 – Principais óxidos do metacaulim – amorfos e cristalinos.

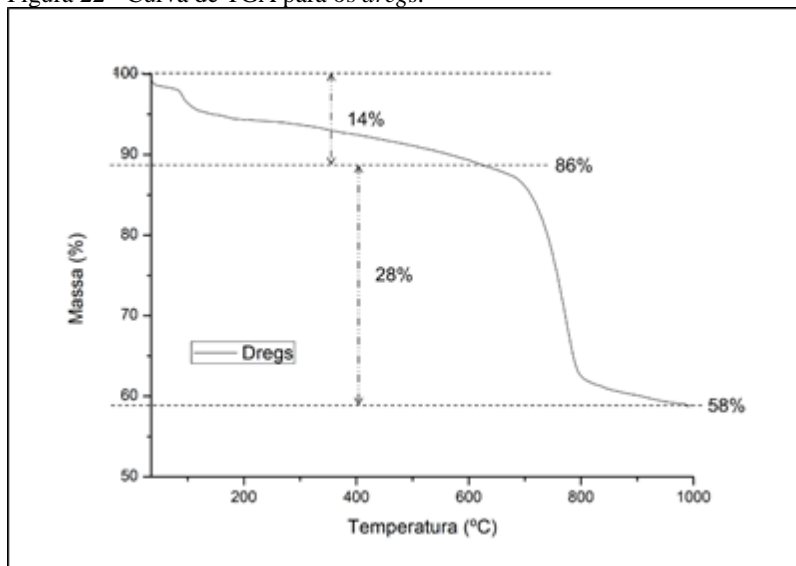
Óxidos	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$
<b>Cristalino (m%)</b>	27,5	11,9	4,1
<b>Amorfo (m%)</b>	26,8	23,1	-

O valor de  $\text{K}_2\text{O}$  cristalizado calculado é ligeiramente superior ao detectado por FRX, 0,4%. Assume-se o erro como aceitável, dadas as possíveis origens de imprecisão nas técnicas combinadas. Não é descartado que a diferença possa ser originária de uma fase menor de ilita não identificada.

A proporção  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar do conteúdo amorfo é de 1,98. O valor é menor do que as proporções testadas nas formulações da Etapa 1. Os geopolímeros testados devem apresentar eflorescências por utilizarem ativadores alcalinos além do necessário e a maior resistência mecânica deve ser aquela da amostra com relação estimada mais próxima da relação amorfa, por ficar mais próxima da relação-alvo real.

### 5.1.5. Análise térmica

Realizada nos materiais previamente secos, a análise por TGA evidencia grandes perdas de massa tanto para os dregs – Figura 22 - quanto para as cinzas – Figura 23 -, de acordo com os dados de perda ao fogo constatados na análise por FRX. Por não apresentar perda ao fogo considerável por FRX, o metacaulim não foi submetido a essa análise.

Figura 22 - Curva de TGA para os *dregs*.

Fonte: Autor (2018).

Para os *dregs*, a análise mostra dois patamares de perda de massa, um primeiro com perda de 14 m% e um segundo com 28 m%. Ao todo, 42 m% de perda de massa, valor próximo ao constatado por FRX.

A perda de massa a partir de 700 °C é condizente com a degradação de  $\text{CaCO}_3$  a altas temperaturas, de acordo com a equação 6:



Uma perda de 28 m% de  $\text{CO}_2$  implica a presença de 64 m% de  $\text{CaCO}_3$  no resíduo, exatamente o mesmo valor de calcita quantificado por refinamento Rietveld (DRX). No entanto, implica também que o material possui somente 36 m% de  $\text{CaO}$  na composição, dado que contradiz o valor de 42 m% constatado por FRX – segundo os quais os *dregs* devem possuir 75 m% em  $\text{CaCO}_3$ .

Estudos com *dregs*, como o de Martins *et al.* (2007), encontraram perfis de TGA semelhantes ao do presente trabalho. A degradação encontrada na faixa de 100 a 600 °C é atribuída pelos autores à desidratação de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$ ), fase não encontrada por DRX tanto no citado trabalho quanto no presente.

Ihli *et al.* (2014) encontraram comportamento semelhante aos constatados neste estudo para degradação de nanopartículas de carbonatos de cálcio amorfos recobertos com  $\text{SiO}_2$ . No entanto, como esse estudo focou em amostras recobertas, os dados não são diretamente comparáveis. Faatz *et al.* (2004) também encontraram perfis de degradação semelhantes aos constatados para os *dregs*, utilizando carbonato de cálcio amorpho sintético. Por fim, Ma e Feng (2015) e Schmidt *et al.* (2014), também estudando a desidratação de carbonato de cálcio amorpho sintético, chegaram a conclusões semelhantes.

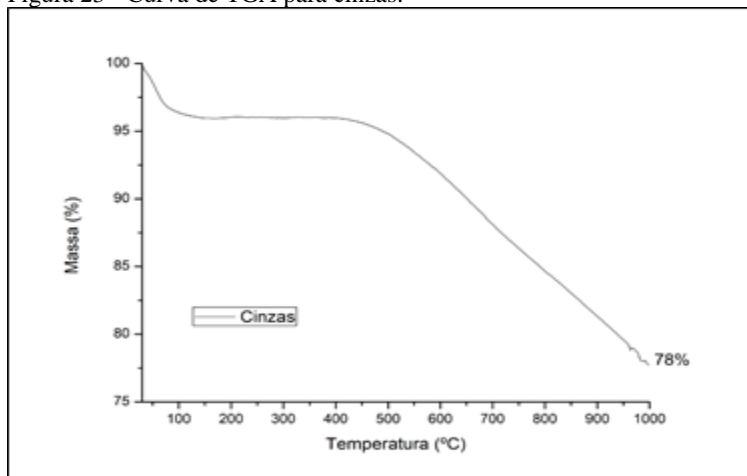
É razoável supor que as perdas de massa entre 0 e 700 °C nos *dregs* estejam relacionadas a fenômenos de desidratação e degradação de carbonatos e sulfatos de cálcio amorfos.

Portanto, o restante de cálcio detectado por FRX (6 m%) encontra-se provavelmente em fases menores não identificadas por DRX, como gipsita, ou amorfizado com outros elementos em menores quantidades.

A combinação de técnicas que caracterizaram os *dregs* foi estendida às cinzas, incluindo a utilização de imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV), já que o gráfico de TGA das cinzas,

Figura 23, fornece poucas informações.

Figura 23 - Curva de TGA para cinzas.



Fonte: Autor (2018).



A perda de 22 m% é inferior à perda ao fogo. A diferença é atribuída à atmosfera de nitrogênio do ensaio. Quando submetidas a 1000 °C em atmosfera de ar em forno, a perda de massa da cinza foi aproximadamente a constatada por FRX – 30,5 m%. A pequena diferença foi atribuída às variações de umidade entre amostras. Para este resíduo, análises por MEV e EDS fornecem informações mais esclarecedoras.

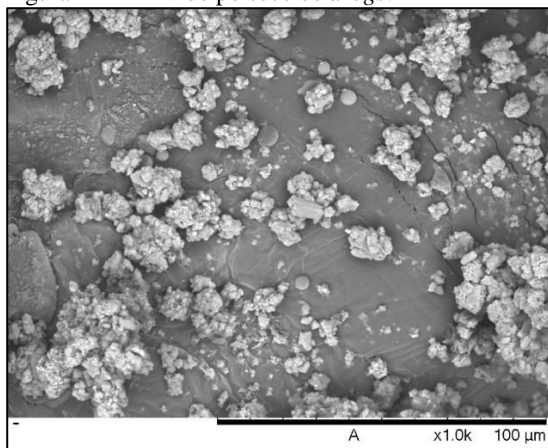
#### 5.1.6. Análise microestrutural

As imagens obtidas por MEV e EDS confirmam os tamanhos de partícula encontrados por difração laser e a composição predominante em cálcio e sódio nos *dregs*.

No pó finamente disperso de *dregs* previamente seco,

Figura 24 24, é possível observar a distribuição regular de tamanhos de partículas abaixo de 100  $\mu\text{m}$  e aglomerados de partículas, já que os *dregs* são uma espécie de lodo concentrado, uma massa úmida mais densa do que uma pasta.

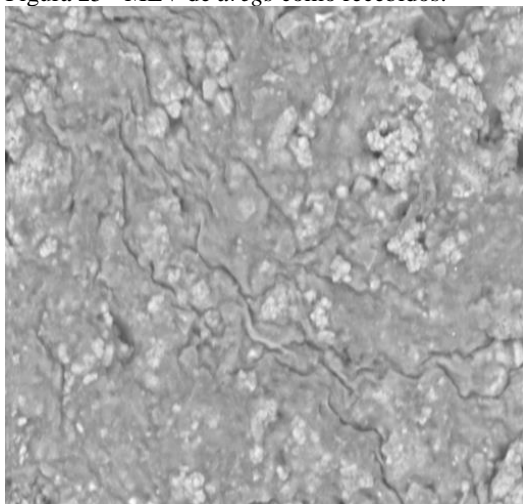
Figura 24 - MEV de pó seco de *dregs*.



Fonte: Autor (2018).

Na Figura 25, apresenta-se a imagem de MEV do resíduo como recebido, e na Figura 26, o respectivo EDS identifica a distribuição de cálcio, sódio e oxigênio ao longo da mesma seção.

Figura 25 - MEV de *dregs* como recebidos.

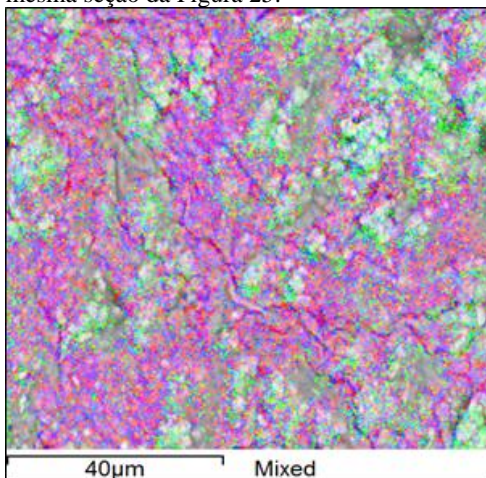


40µm

Mixed

Fonte: Autor (2018).

Figura 26 - Distribuição de cálcio (verde), sódio (rosa) e oxigênio (azul) na mesma seção da Figura 25.



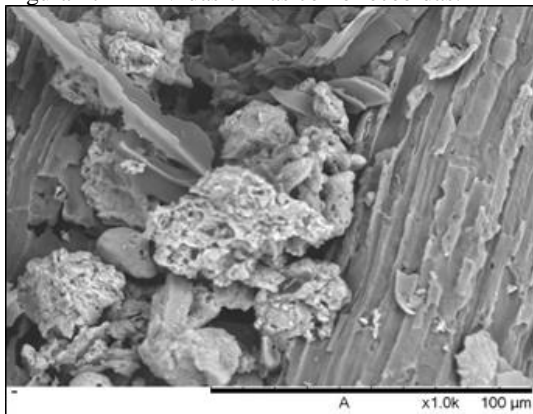
40µm

Mixed

Fonte: do Autor (2018).

As cinzas tais como recebidas possuem heterogeneidade acentuada. A Figura 27, com mesmo aumento da Figura 24, mostra estruturas relativamente grandes e semelhantes a fibras.

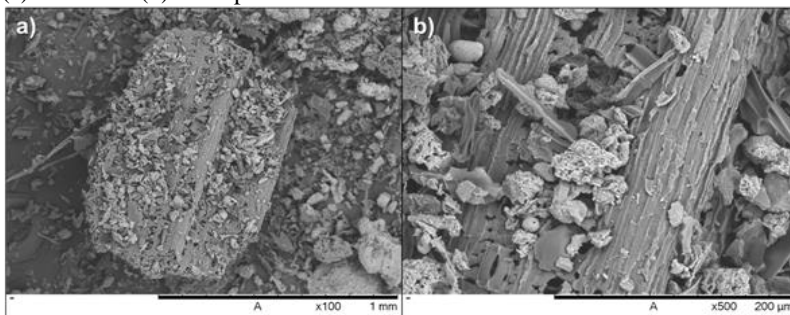
Figura 27 - MEV das cinzas como recebidas.



Fonte: Autor (2018).

Com imagens que abrangem regiões maiores, Figura 28, nota-se presença de estruturas fibrosas e partículas com grande heterogeneidade com dimensões na faixa de milímetros.

Figura 28 - Imagens das cinzas por MEV. Estruturas com dimensões milimétricas (a) e fibrosas (b) estão presentes nas cinzas como recebidas.

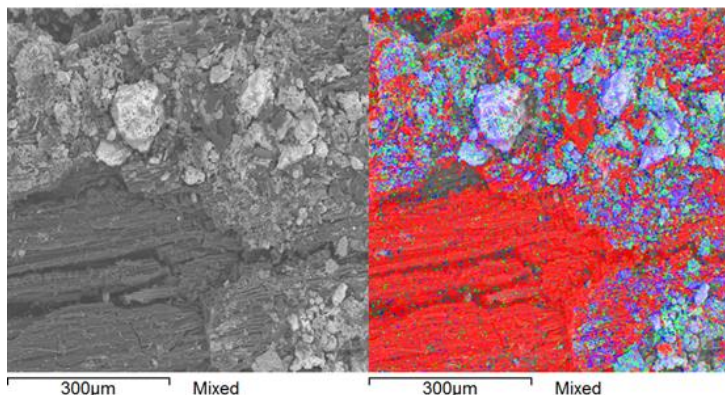


Fonte: Autor (2018).

Por EDS, assim como primariamente apontado pelo alto valor de perda ao fogo, é possível concluir que grande parte do resíduo de cinzas é composto por matéria orgânica, possivelmente biomassa não-queimada

durante o processo de queima nas caldeiras. A Figura 29 indica as cinzas, regiões ricas em silício e alumínio, dispersas sobre uma matriz orgânica, rica em carbono.

Figura 29 - MEV (esq.) e EDS (dir.) de uma mesma seção de cinzas como recebidas. Carbono (vermelho), Alumínio (verde) e Silício (azul) são destacados na imagem por EDS.



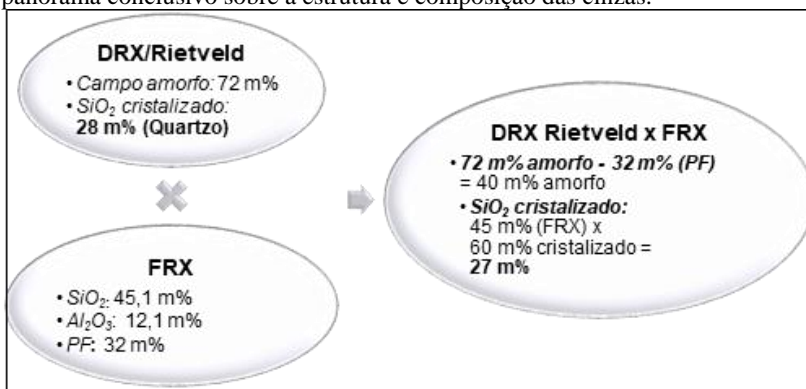
Fonte: Autor (2018).

É razoável atribuir à matéria orgânica os valores de perda ao fogo e de matéria amorfa calculada por refinamento Rietveld. Retirando-se os 32 m% de perda ao fogo atribuídos à matéria orgânica dos 72 m% de composição mineral amorfa, tem-se uma amorfização de 40 m% referente às cinzas sem matéria orgânica. Como somente fases de quartzo foram encontradas por DRX, é presumível que alumínio e outros elementos estejam amorfizados na estrutura.

Em outras palavras, dos 45,1 m% de  $\text{SiO}_2$  detectados por FRX, 40 m% é amorfo. Ou seja, em toda a composição há 18 m% de  $\text{SiO}_2$  amorfo e 27 m% cristalizado. De acordo com os dados do refinamento Rietveld, 28 m% do  $\text{SiO}_2$  é quartzo cristalizado. Novamente, dentro de uma margem de cerca de 1 m%, e a despeito da realização dos ensaios por diferentes operadores em diferentes laboratórios, os dados das análises são congruentes.

A Figura 30 sumariza as técnicas utilizadas e resultados encontrados na caracterização das cinzas.

Figura 30 - Esquema que sumariza a combinação de técnicas que resultam em panorama conclusivo sobre a estrutura e composição das cinzas.



Fonte: Autor (2018).

Uma das consequências em relação às porcentagens de matéria orgânica e minerais cristalizados/amorfizados é a mudança drástica na relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> constatada para cinzas, de 6,35 na composição *bulk* para 2,55 na composição amorfa/reactiva. Outra consequência é o caráter deletério que a presença de matéria orgânica deve ter sobre a resistência mecânica dos geopolímeros. (SOUTSOS et al., 2016)

## 6. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

Amostras de geopolímeros sintetizadas conforme o procedimento experimental detalhado no subcapítulo 4.3 foram submetidas a ensaios de compressão à velocidade de 1 mm/min. As resistências à compressão foram correlacionadas com as propriedades dos materiais.

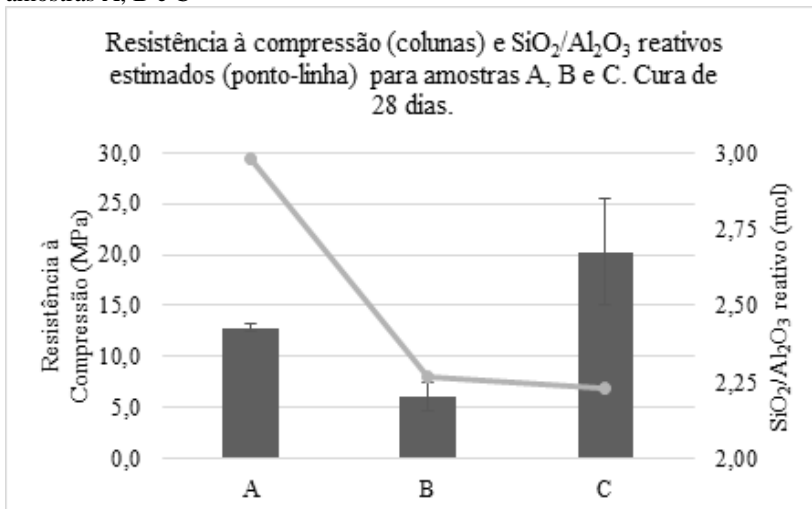
### 6.1.1. Otimização das matrizes de metacaulim

As matrizes baseadas em metacaulim foram otimizadas com 3 diferentes formulações, cada qual com uma estimativa diferente de conteúdo reativo – Quadro 1. De acordo com a estimativa, a composição-alvo das formulações foi mantida constante em  $0,96\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,3,74\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . A estimativa mais próxima da realidade do conteúdo amorfo deve, portanto, estar mais próxima da composição-alvo e apresentar maior resistência à compressão e menos eflorescências.

Na Figura

Figura 31, os resultados de resistência à compressão com 28 dias das matrizes A, B e C estão plotados juntamente com as relações  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molares estimadas correspondentes.

Figura 31 - Resistência à compressão e relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  estimados para amostras A, B e C

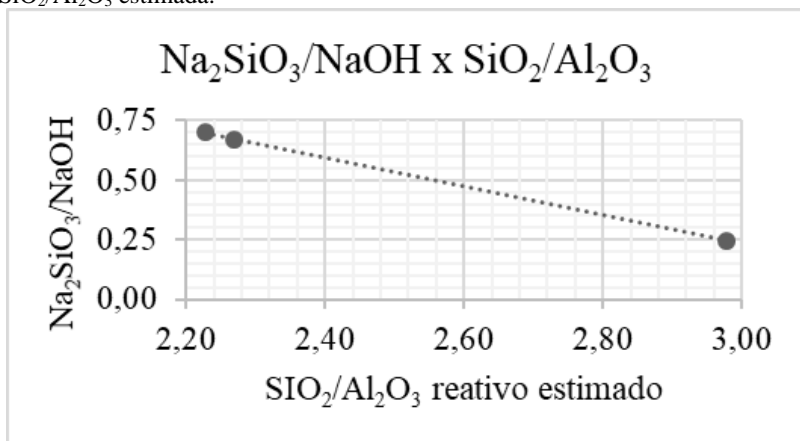


Fonte: Autor (2018).

No limite dos desvios, a amostra C apresenta a maior resistência dentre as três. A origem de desvios padrões consideráveis está tanto na eventual falta de paralelismo entre as superfícies da amostra quanto na heterogeneidade dentre amostras de formulações iguais, como distribuição de poros diferentes, sendo também relativamente típica de materiais frágeis.

A relação molar  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  utilizada varia de forma linear conforme a estimativa de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  reativos - Figura 32. A amostra B utiliza menos ativadores alcalinos do que as outras duas amostras. Isso porque apesar de considerar relações molares próximas às da amostra B, as porcentagens mássicas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativos são menores, exigindo menor quantidade de ativadores para alcançar a composição-alvo.

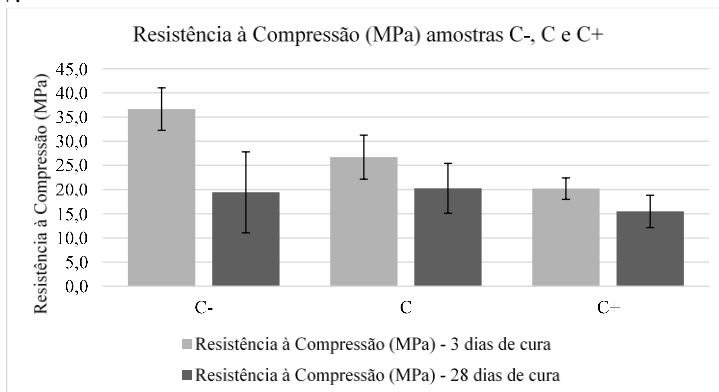
Figura 32 - Variação das relações molares  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de acordo com  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  estimada.



Fonte: Autor (2018).

Como etapa complementar, amostras com estimativas de conteúdo reativo ligeiramente diferentes da formulação C –  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \pm 0,1$  mol - foram testadas. As amostras foram nomeadas C-, C e C+ para os limites mínimo, médio e máximo da variação, respectivamente. Em comum entre as amostras, o fato da resistência à compressão de todas diminuírem dos 3 para os 28 dias de cura - Figura 33.

Figura 33 - Resistência à compressão com 3 e 28 dias de cura para amostras C-, C e C+.



Fonte: Autor (2018).

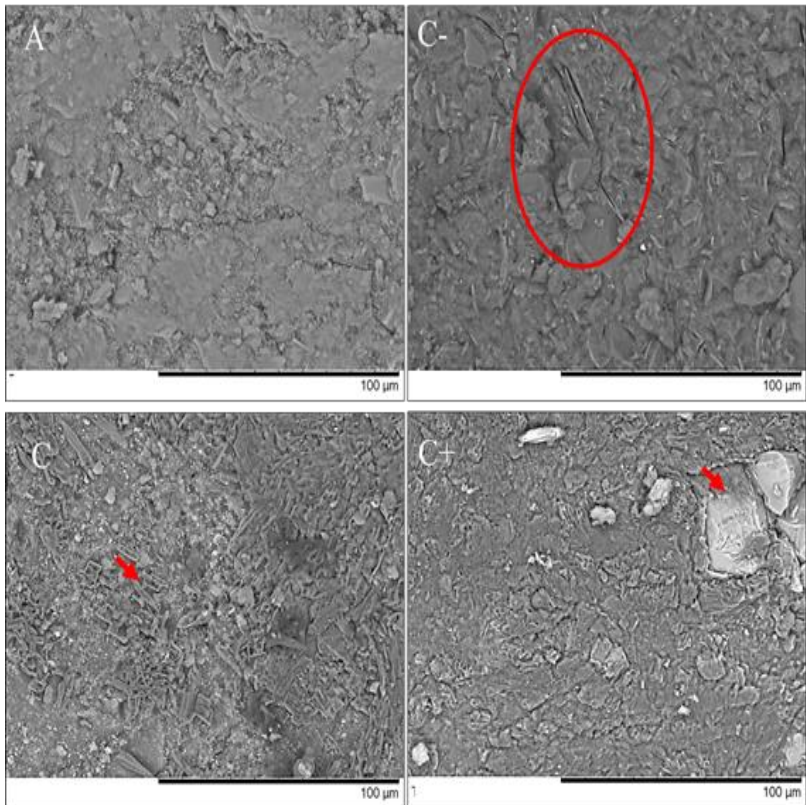
A partir das imagens de MEV com ampliação de 1000x, constata-se o desenvolvimento gradual de estruturas similares a blocos e agulhas na superfície do material. Na Figura 34 é possível perceber o desenvolvimento de diferentes estruturas na superfície conforme a diminuição da porcentagem amorfa contabilizada.

Para amostra A, microfissuras parecem separar uma matriz densa de outra heterogênea formada por diferentes estruturas. A extensão dessa matriz densa parece ser maior conforme a diminuição do percentual amorfo calculado, com o desenvolvimento de uma estrutura bastante heterogênea, mas ainda assim interconectada, nas amostras C. A análise dessas estruturas será explorada junto à discussão quanto aos resultados do mapeamento por EDS e de porosidade.

Somente a composição das estruturas nas amostras C foi determinada, pois a eflorescência predomina de tal maneira na amostra A que a superfície precisa ser limpa antes de analisada no microscópio.



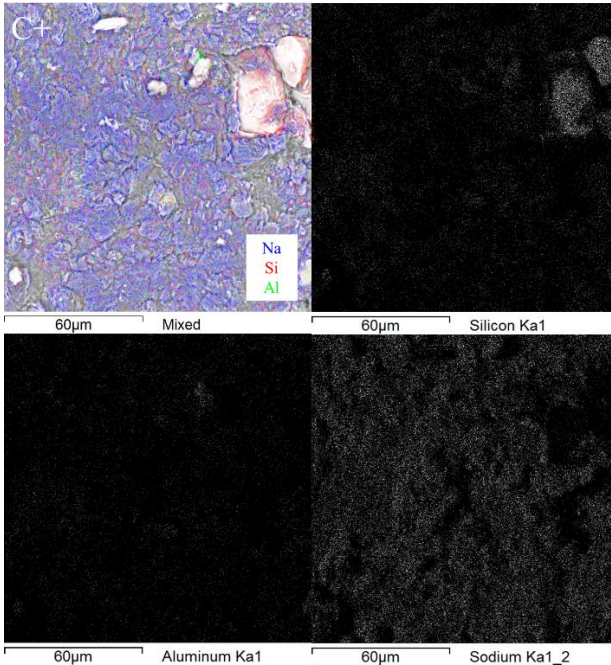
Figura 34 - Amostras de MK sem resíduos. Detalhe em C-: microfissuras na superfície do material. Setas em C e C+: desenvolvimento de estruturas semelhantes a agulhas e ilhas de silício na superfície do material, respectivamente.



Fonte: Autor (2018)

Para C+, Figura 35, é constatada grande distribuição de sódio na superfície e pontos de concentração de silício. Também na superfície da amostra fora encontrada eflorescência visualmente constatável – Figura 36.

Figura 35 - EDS de C+ para elementos sódio, silício e alumínio.



Fonte: Autor (2018)

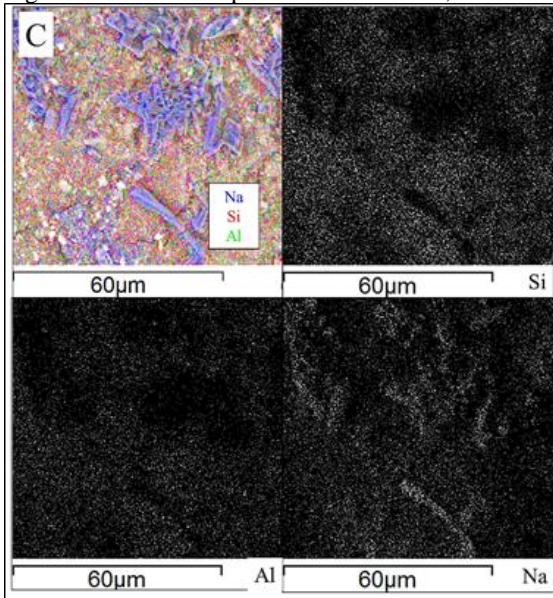
Figura 36 - Foto da superfície da amostra C+.



Fonte: Autor (2018)

Para amostras C, o mapeamento por EDS – Figura 37 - revela consideravelmente menor dispersão de sódio na superfície, mas precipitação de cristais de composição predominante sódicos. Por análise visual das amostras C, Figura 38 também se constata áreas brancas de eflorescência, porém mais distribuídas do que nas amostras C+. Também, o sódio organizou-se em forma de cristais dispersos na matriz.

Figura 37 - EDS de C para elementos sódio, silício e alumínio.



Fonte: Autor (2018)

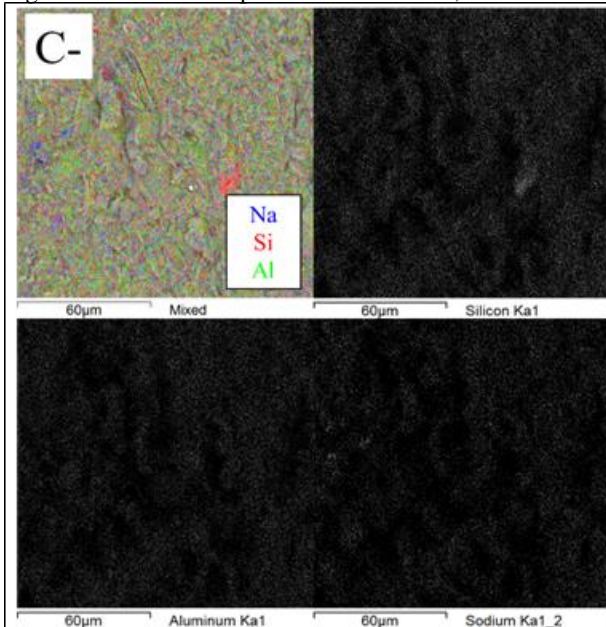
Figura 38 - Amostra C.



Fonte: Autor (2018)

Para amostras C-, com o menor percentual amorfo estimado para o metacaulim, a eflorescência se manifestou de maneira menos severa na superfície dos provetes. Por mapeamento EDS, Figura 39, a distribuição de sódio seguiu a de silício e alumínio, sem grandes áreas de predomínio nem formação evidente de cristais. Visualmente, a eflorescência também não é flagrante – Figura 40.

Figura 39 - EDS de C- para elementos sódio, silício e alumínio.



Fonte: Autor (2018)

Figura 40 - Amostra C-.



Fonte: Autor (2018)

Os resultados de resistência mecânica para amostras C-, portanto, enquanto possam ser correlacionados em algum grau com a presença de sódio em pequenas concentrações na superfície, não parecem ser justificados somente por esse fator, desde que a eflorescência na amostra não se manifesta da mesma maneira agressiva constatada para as outras amostras. O resultado deve estar correlacionado a algum outro fator, portanto. A porosidade aparente e a densidade das 3 amostras C estão mostradas na Quadro 9.

Quadro 9 - Porosidade aparente, absorção de água e densidade para amostras C (média, desvio padrão).

	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
C+	56,02 (1,83)	51,78 (3,71)	1,08 (0,04)
C	50,55 (2,97)	40,92 (5,18)	1,25 (0,09)
C-	66,08 (0,99)	60,83 (1,34)	1,09 (0,01)

A queda abrupta de resistência mecânica em amostras geopoliméricas de metacaulim não é comum na literatura. Em geral, ao final de 28 dias a resistência aumenta. No entanto, para todas as amostras C, esse comportamento não foi constatado.

Como as amostras têm suas propriedades analisadas somente ao final dos 28 dias de cura, não há dados que suportem uma hipótese de desenvolvimento de porosidade ao longo do tempo, mas a formação de eflorescência é reportada como o transporte de sódio do interior para superfície quando as amostras entram em contato com a umidade, formando carbonato de sódio hidratados ( $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou carbonatos de sódios (TEMUJIN; VAN RIESEN; WILLIAMS, 2009). Isso é facilmente constatado ao acelerar-se o processo mergulhando a amostra em água e depois mantê-la em ar. Rapidamente, em geral em menos de um dia, se verifica a formação de cristais de carbonato de sódio na superfície (SOUTSOS *et al.*, 2016).

A hipótese proposta aqui é a de que por ser dependente do tempo e menos severo nas amostras C-, o fenômeno de eflorescência tem menor impacto na resistência mecânica das amostras nos primeiros dias de cura, em que ocorre a formação da matriz geopolimérica. Por conter maior excesso de sódio, a formação da matriz é prejudicada desde os primeiros momentos nas amostras C+ e C. O contrário ocorre com a amostra C-.

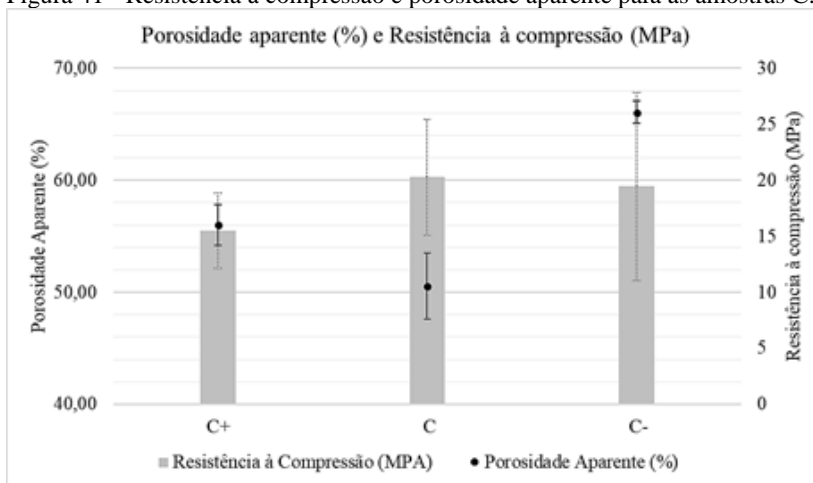
A formação de uma matriz geopolimérica bastante resistente é rápida, mas o fenômeno de eflorescência não. Com a exposição

continuada à umidade, o pouco sódio excessivo é levado à superfície, fraturando a matriz gradualmente. Daí, também, a origem das microfissuras existentes na amostra, mais facilmente visíveis no mapeamento EDS (espaços contínuos em preto, com a ausência tanto de silício quanto de alumínio e sódio) e nas imagens por MEV.

O ensaio de porosidade aparente não diferencia fissuras de poros, sendo todos considerados poros. Daí também a amostra C- possuir o maior valor de porosidade aparente dentre todas as amostras. A Figura 41 expõe simultaneamente a resistência à compressão e a porosidade aparente das amostras C.

O autor considera razoável assumir que a elevada porosidade aparente de C-, relacionada também às microfissuras, é a razão para o decréscimo na resistência à compressão, mas a matriz geopolimerizada com menos excesso de sódio é também a razão para a resistência manter-se em patamar semelhante às demais amostras. Já para as amostras C+ e C-, a porosidade tem menor influência na resistência, sendo o desenvolvimento de uma estrutura altamente heterogênea, com excesso de sódio, a principal razão para os valores constatados. O autor também destaca a importância dos desvios padrões quando da análise dos resultados.

Figura 41 - Resistência à compressão e porosidade aparente para as amostras C.



Fonte: Autor (2018)

Com porosidade consideravelmente maior do que das amostras C+ e C, a formulação da matriz C- está provavelmente mais próxima do conteúdo reativo disponível no metacaulim, pois possui resistência à compressão equivalente às outras duas matrizes.

As diferentes formulações testadas, por serem normalizadas para as mesmas relações molares de acordo com o conteúdo reativo estimado, apresentam ajustes de ativadores alcalinos. Como as estimativas ainda foram insuficientes para prevenir fenômeno de eflorescência por excesso de sódio ao final de 28 dias de cura mesmo frente aos menores valores de amorfização estimados, algumas contribuições ao ramo de estudo dos geopolímeros e possibilidades de valorização de resíduos são propostas.

Como verificado na caracterização do metacaulim, 26,8 m% de  $\text{SiO}_2$  e 23,1 m% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são amorfos -

Quadro 8. Utilizando os valores amorfos para recalculas as relações molares das formulações testadas, da mesma forma como feito no Quadro 2, para calcular as relações molares absolutas, tem-se as relações do Quadro 10:

Quadro 10 - Relações molares calculadas de acordo com conteúdo amorfo do metacaulim para formulações ensaiadas e relações-alvo.

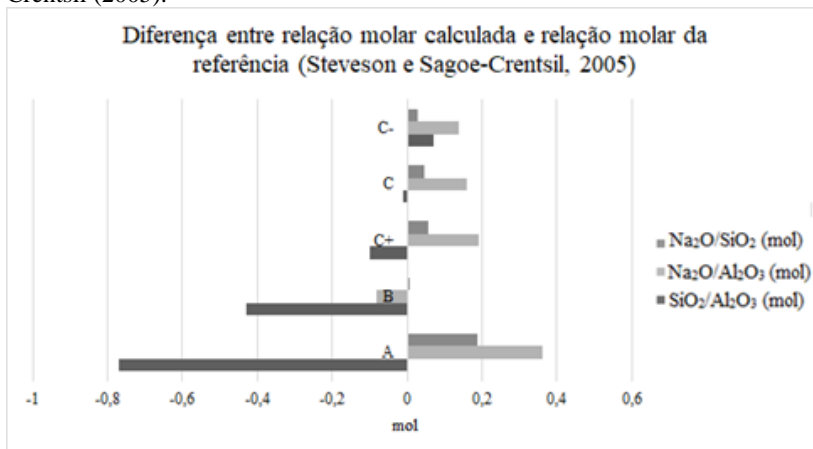
Amostra	A	B	C+	C	C-	Alvo	Steveson e Sagoe-Crentsil (2005)
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol)	3,03	3,37	3,70	3,79	3,87	3,73	3,8
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol)	1,36	0,92	1,19	1,16	1,14	0,96	1
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (mol)	0,45	0,27	0,32	0,31	0,29	0,26	0,26

Fonte: Autor (2018)

As amostras B, de acordo com as relações calculadas, deveria ser a única amostra sem eflorescências. No entanto, visualmente foi possível identificar alguma formação de carbonatos de sódio na superfície do material, ainda que pouca. Os autores do trabalho de referência também identificaram que amostras com  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$  apresentam grande decréscimo de resistência mecânica tanto em geopolímeros de metacaulim quanto de cinzas volantes (STEVESON; SAGOE-CRENTSIL, 2005a, 2005b).

A Figura 42 mostra visualmente a diferença entre as relações molares calculadas e as relações molares do trabalho de Steveson e Sagoe-Crentsil (2005a) mostradas no Quadro 10.

Figura 42 - Diferenças entre relações molares calculadas de acordo com conteúdo amorfo do metacaulim e as relações molares da referência Steveson e Sagoe Crentsil (2005).



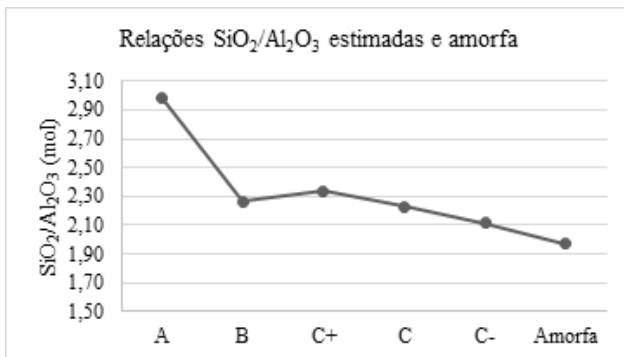
Fonte: Autor (2018).

As formulações B e C- apresentam relações molares de  $\text{Na}_2\text{O}$  com  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais próximas daquela do trabalho da referência citada. No entanto, a formulação B além de apresentar menor relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , também fica distante na relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  estimada para formulação B também é mais distante do que a estimada para C- (2,27 x 2,11), que está mais próxima da relação amorfa (1,97), como mostrado na Figura 43.



Figura 43 - Relações  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molares estimadas e amorfa.

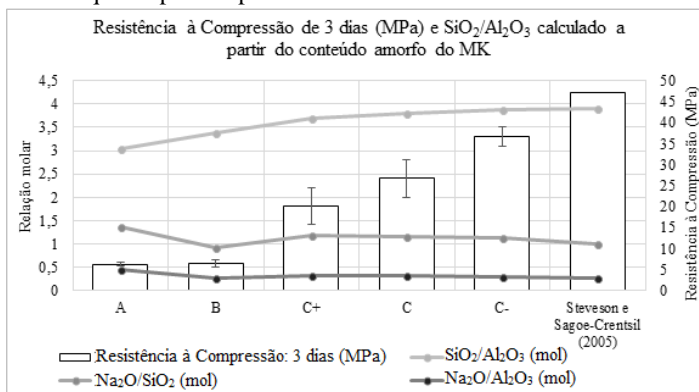


Fonte: Autor (2018).

As amostras C e C- possuem resistências à compressão semelhantes ao final do período de 28 dias de cura, mas a resistência aos 3 dias é bastante superior na amostra C-. Steveson e Sagoe-Crentsil (2005a, 2005b) utilizaram metacaulim e cinzas volantes e ensaiaram as resistências à compressão após cura a  $85^\circ\text{C}$  por 2 horas. A comparação mais próxima entre os resultados do presente trabalho e dos referenciados é aquela com as amostras curadas por menos tempo, 3 dias – Figura 33.

Na Figura 44, as relações molares calculadas de acordo com o conteúdo amorfo do metacaulim e do trabalho de Steveson e Sagoe-Crentsil (2005) são comparadas com as respectivas resistências à compressão.

Figura 44 - Resistência à compressão e relações molares das amostras testadas e da referência que inspirou o presente trabalho.



Fonte: Autor (2018).

As amostras C- foram as que mais se aproximaram do conteúdo amorfo do metacaulim, e, portanto, também as que apresentaram menos eflorescências e maiores resistências à compressão. Assumindo a amostra de maior resistência mecânica aos 3 dias como a melhor estimativa de conteúdo reativo e, portanto, referência nas quantidades “ideais” de silício livre e sódio na estrutura geopolimérica, é possível também relacionar as massas percentuais destes elementos em excesso ou falta na estrutura que levaram, portanto, ao decréscimo da resistência no período.

Todos estes resultados oferecem uma visão ampla sobre a geopolimerização do metacaulim estudado, mas não explicam o porquê das amostras com 10 m% de *dregs* não apresentarem resistências à compressão tão elevadas quanto as de composição A, assim como contrário ocorreu para amostras de cinzas 10 m% e *dregs* 25 m%.

O principal aspecto a ser abordado nesta dissertação é como os resíduos influenciam as matrizes geopoliméricas e o potencial dos resíduos para geopolimerização. Assim, as relações molares fazem menos sentido e efeitos físicos relacionados às partículas dos resíduos que começam a ter mais importância do que as reações geopoliméricas até certo ponto.

A amostra C-, com menor estimativa de conteúdo reativo, atingiu valores de resistência à compressão próximos de 40 MPa com 3 dias de cura. Ao final do período de 28 dias, a resistência da amostra era virtualmente igual à da amostra C, mas com desvio padrão superior.

Por apresentar maior resistência inicial, indicando melhor aproveitamento do conteúdo reativo, a amostra C- foi selecionada para a Etapa 2. O padrão de diminuição de resistência à compressão ao longo do período de cura também sugere que a matriz se forma rapidamente mas é deteriorada de alguma forma.

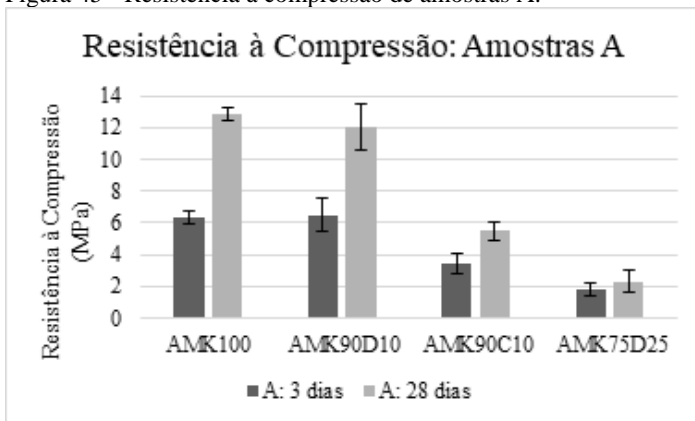
#### 6.1.2. Substituições contabilizando composição total dos resíduos

Gradualmente, metacaulim foi substituído pelos resíduos até que os valores de resistência mecânica decaíssem a ponto de não se justificar a substituição ou as amostras não apresentassem geopolimerização. As substituições testadas para comparação entre amostras A, B e C- (com estimativas de conteúdo amorfo explicitadas no capítulo 4.3.1) são de 10 m% para cinzas, 10 m% e 25 m% para *dregs*.

Os resultados de resistência à compressão das amostras A estão na Figura 45. Virtualmente, não há diferença de resistência mecânica

entre as amostras MK100 e MK90D10 nas amostras A. O resultado é analisado em conjunto com os resultados de outras amostras, posteriormente.

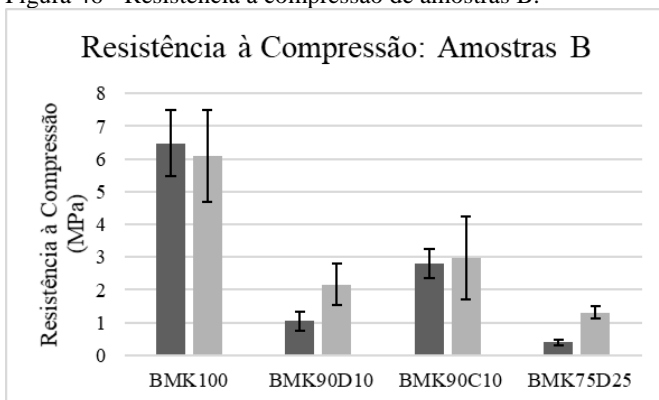
Figura 45 - Resistência à compressão de amostras A.



Fonte: Autor (2018).

Para amostras B, a resistência da referência (MK100) praticamente não se altera ao longo do período de cura, diferentemente do que ocorre quando há substituição de parte do metacaulim pelos resíduos. Também, a referência da amostra B possui menor resistência do que das amostras A. Para esta formulação, ocorre diminuição de resistência à compressão para todas as substituições testadas – Figura 46.

Figura 46 - Resistência à compressão de amostras B.



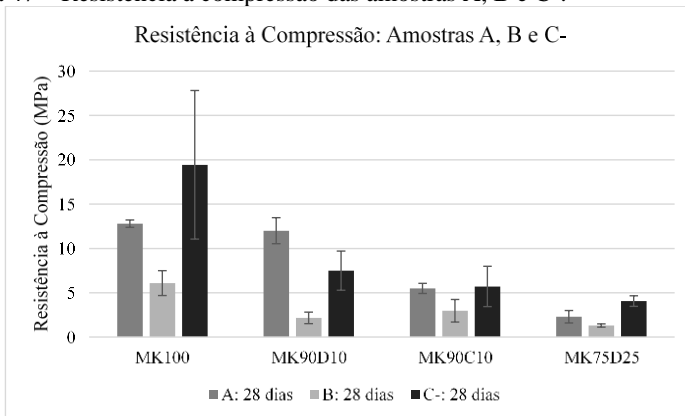
Fonte: Autor (2018).

Nas amostras C-, a resistência da referência apresentou queda acentuada dos 3 para 28 dias de cura, como exposto na Etapa 1. As amostras com substituição de metacaulim por 10 m% de cinzas e *dregs* alcançaram resistências superiores a 5 MPa e a amostra com 25 m% de *dregs* apresentou a maior resistência dentre as amostras A, B e C-, com média de 4,1 (0,6) MPa.

Foi observado visualmente eflorescência em todas as amostras ensaiadas (A, B e C-) com e sem substituição de resíduos, apesar da amostra C-MK100 aparentar menor agressividade do fenômeno na superfície. A ocorrência da precipitação de carbonatos de sódio na superfície é evidência de que as formulações não correspondem à composição disponível à reação, haja vista que a mistura inicial de materiais prevê relação molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,96$ , assim como o conteúdo amorfo dos resíduos não é necessariamente reativo, resultando em menor aproveitamento dos ativadores alcalinos e do total de cátions de sódio necessários para o equilíbrio de uma estrutura completamente geopolimerizada.

Comparando somente a resistência das amostras com 28 dias de cura, encontram-se os resultados da Figura 47. Em valores absolutos, com exceção para amostra MK90D10, que apresentou maior resistência com a formulação A, a formulação C apresentou as maiores resistências à compressão.

Figura 47 – Resistência à compressão das amostras A, B e C-.



Fonte: Autor (2018)

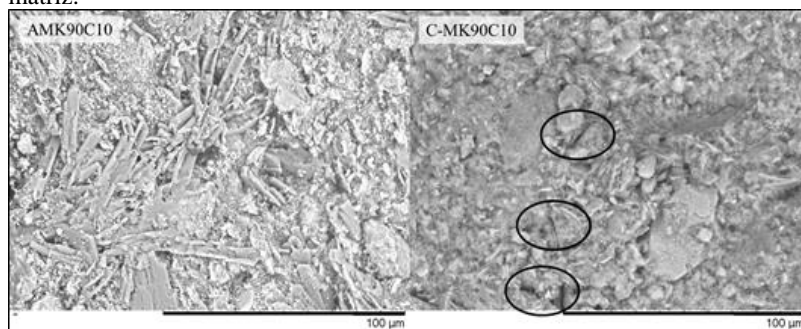
Para substituição de metacaulim por cinzas, as quantidades de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dos resíduos são significantes para as formulações, resultando em efeitos de eflorescência amenizados pela otimização da formulação. A forma como os cristais de carbonato de sódio se formam nas amostras também é alterada de uma composição para outra.

O maior efeito sobre a resistência da matriz não parece estar relacionado aos efeitos de eflorescência, mas aos efeitos físicos da cinza na matriz. Com tamanho de partícula altamente irregular e muito superior ao recomendado ( $<45 \mu\text{m}$ ) e porcentagem de substituição de metacaulim por somente 10 m%, é pouco provável que o potencial de geopolimerização das cinzas apresente qualquer efeito superior ao efeito físico das partículas.

Nas amostras com cinzas, os cristais das eflorescências são mais destacados nas amostras A, que consideram toda a composição das cinzas como reativa, como constatado na Figura 48.

Para amostras C-, as eflorescências são menos destacadas. Por considerar somente o conteúdo amorfo das cinzas e pelo fato da formulação da matriz estar mais próxima do conteúdo reativo do metacaulim, a amostra C-MK90C10 apresenta as microfissuras encontradas na amostra C-MK100, porém heterogeneidade superior a essa amostra. Cristais de eflorescências significativamente menores estão presentes. São alongados e, na imagem por MEV, apresentam-se esbranquiçados.

Figura 48 - MEV de AMK90C10 e C-MK90C10. Destaques: microfissuras da matriz.

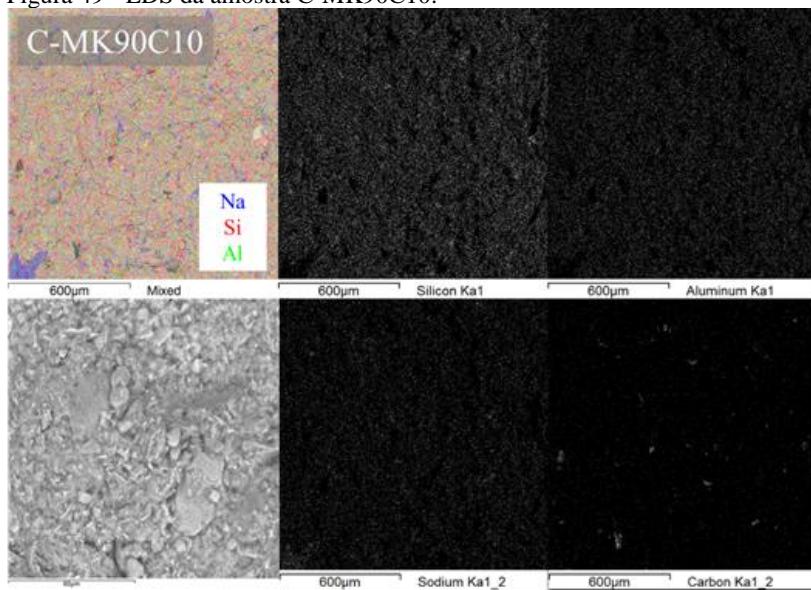


Fonte: Autor (2018)

A eflorescência notadamente menor na amostra C-MK90C10 é constatada por EDS, a partir da constatação de “ilhas” de sódio na

superfície do material. As microfissuras são também visualizadas como vazios onde não há identificação de qualquer elemento da composição do material.

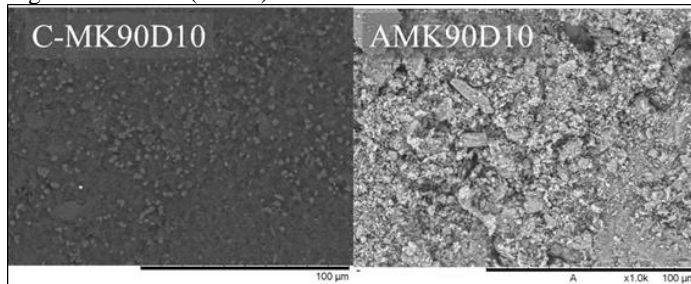
Figura 49 - EDS da amostra C-MK90C10.



Fonte: Autor (2018)

Na Figura 50, a comparação entre as superfícies das amostras MK90D10. Na amostra C-, a matriz é mais homogênea, apesar de permeada por pequenos pontos mais claros, possivelmente partículas de dregs (na faixa de 10 a 20 µm). Na amostra A, uma grande heterogeneidade associada a eflorescência e a consequente precipitação de cristais na superfície do material. Sendo que os *dregs* não possuem quantidades significativas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e somente a mesma quantidade de sódio relativa ao resíduo foi contabilizada em ambas as formulações, a composição das amostras é pouco influenciada por eles.

Figura 50 - MEV (1000x) das amostras C-MK90D10 e AMK90D10.



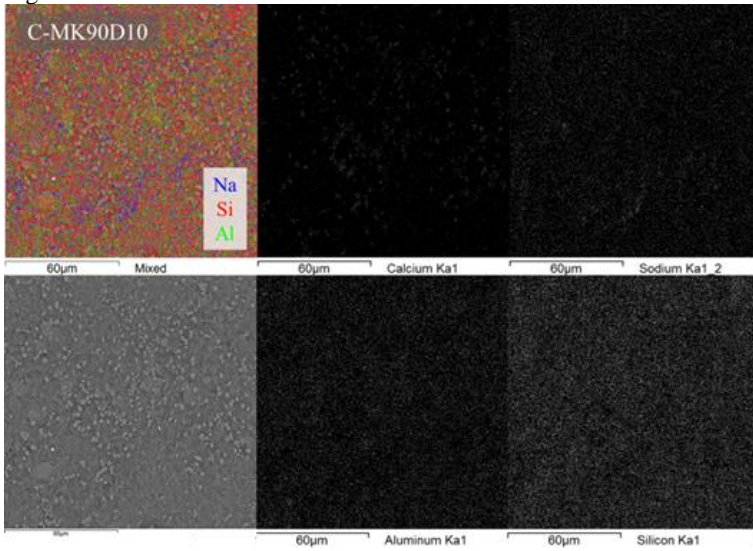
Fonte: Autor (2018)

As diferenças de resistência à compressão dessas amostras devem estar relacionadas principalmente ao efeito de preenchimento semelhante aos de *fillers* reportado na literatura, como visto no capítulo 5.2. A matriz C- tem a maior porosidade dentre as matrizes C e para a amostra C-MK90D10 a porosidade aparente é de 53,6 (1,40)%, mas não apresentam elevada formação de cristais de eflorescência. O perfil EDS da amostra C-MK90D10 mostra a distribuição das eflorescências e dos *dregs* na superfície do material (Figura 51).

Na amostra AMK90D10, não somente os *dregs*, mas também os próprios cristais das eflorescências, muito maiores e destacados do que os presentes na amostra C-MK90D10, podem estar exercendo algum efeito de preenchimento no material. A remoção de eflorescências por lavagem dos geopolímeros aumenta a porosidade dos materiais (NOVAIS et al., 2016b), suportando a ideia de que as eflorescências podem exercer algum efeito de preenchimento. A hipótese precisaria de mais estudos para ser comprovada.

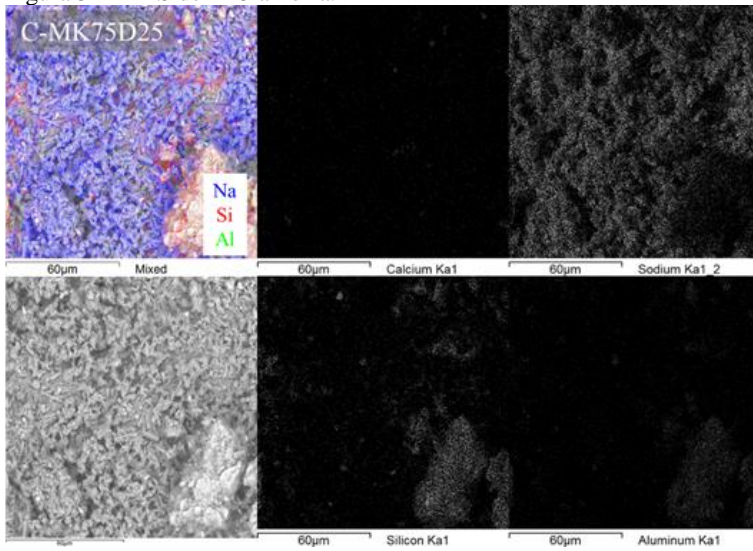
Para a amostra C-MK75D25, há forte formação de eflorescências em parte da amostra, ofuscando a detecção de como os *dregs* interagem com a matriz. No entanto, as eflorescências ocorreram em parte localizada das amostras, Figura 52.

Figura 51 - Perfil EDS da amostras C-MK90D10.



Fonte: Autor (2018).

Figura 52 - EDS de D25 amorfa.



Fonte: Autor (2018)



Figura 53 - Amostras C-MK90C10, C-MK90D10 e C-MK75D25.



Fonte: Autor (2018)

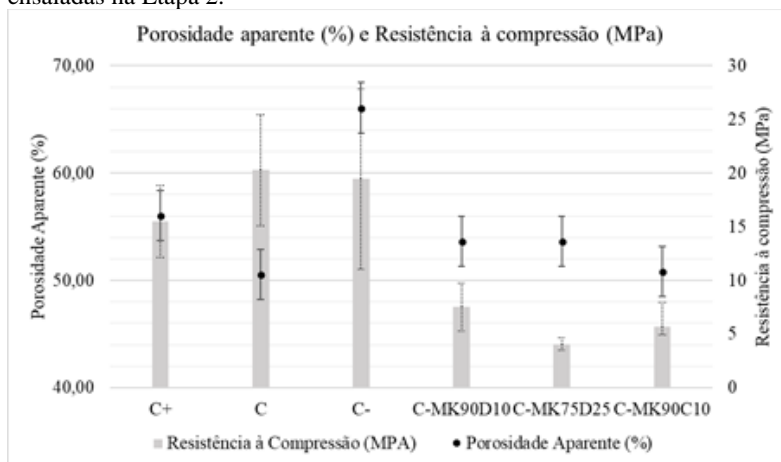
Para os *dregs*, nenhuma diferença estatística é observada até o patamar de substituição de metacaulim pelo resíduo até 10 m% nas amostras A. Sendo um resíduo constituído basicamente de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e carbonato de cálcio amorfo, a substituição de MK por *dregs* é comparável pela substituição por calcita desde que observado o fato de que 42 m% de CaO identificado por FRX é equivalente a 73,2 m% de  $\text{CaCO}_3$ , em que 11 m%  $\text{CaCO}_3$  é amorfo. Para calcita pura,  $\text{CaCO}_3 = 100$  m%, deve-se ter 56 m% CaO.

Yip *et al.* (2008) testaram a adição de calcita em gradus de 20 m. Houve benefício à resistência mecânica dos geopolímeros com a substituição de 20 m% MK por calcita. Valores entre 0 e 20 m% não foram explorados no trabalho. O aumento constatado das amostras de MK para as de 20 m% de calcita foram de 36,2 para 44,4 MPa nas amostras de 3 dias de cura e 38,4 para 45,4 MPa para 28 dias. Segundo os autores, a ligação da superfície do gel geopolimérico à calcita é a razão para o incremento de resistência (YIP *et al.*, 2008). As diferenças entre os valores obtidos para amostra de referência do trabalho do grupo e a do presente trabalho se deve principalmente a diferenças entre o metacaulim e as relações molares. Para amostras acima de 10 m% de *dregs*, o padrão sugere que os *dregs* estejam desempenhando papel semelhante às amostras com mais de 20 m% de  $\text{CaCO}_3$  no estudo.

A adição de pequenas quantidades de cálcio (<10 m%) também é reportada como negativa para a resistência mecânica de geopolímeros. Em pequenas porcentagens, o cálcio prejudica o desenvolvimento da rede tridimensional geopolimérica (TEMUJIN; VAN RIESSEN; WILLIAMS, 2009), conforme descrito na revisão bibliográfica, podendo ser esta a razão para médias menores em amostras com 5% de substituição de MK por *dregs*. No entanto, é preciso voltar ao fato de que há ainda sódio nos *dregs* e que os estudos utilizaram calcita (56 m% CaO em calcita e 42 m% CaO nos *dregs*).

Com a substituição do metacaulim pelos resíduos, a porosidade aparente média das amostras (Figura 54) não apresentou grandes variações. As amostras possuem porosidade aparente média 13% menor em relação à matriz C-. Essa constatação pode suportar a ideia de que os resíduos possuem mais efeito físico do que reativo nas porcentagens testadas.

Figura 54 - Porosidade aparente e Resistência à compressão de todas as amostras ensaiadas na Etapa 2.



Fonte: Autor (2018)

Quadro 11 - Porosidade aparente, absorção de água e densidade de todas as amostras amorfas ensaiadas na Etapa 2.

	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
C+	56,02 (1,83)	51,78 (3,71)	1,08 (0,04)
C	50,55 (2,97)	40,92 (5,18)	1,25 (0,09)
C-	66,08 (0,99)	60,83 (1,34)	1,09 (0,01)
C-MK90D10	53,63 (1,40)	46,40 (2,50)	1,16 (0,03)
C-MK75D25	53,63 (1,21)	45,56 (1,60)	1,15 (0,01)
C-MK90C10	58,83 (2,40)	43,30 (4,87)	1,18 (0,08)

Fonte: Autor (2018)

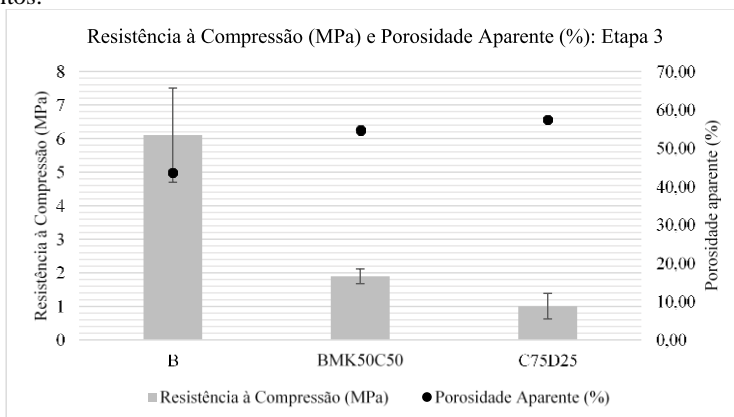
Em todas as formulações, o  $\text{Na}_2\text{O}$  dos *dregs* é utilizado para cálculo dos ativadores alcalinos. O sódio pode desempenhar alguma função na reação de geopolimerização. No entanto, devido à ocorrência de eflorescência, provavelmente não é o caso. Também devido à ocorrência de eflorescência, os valores de resistência à compressão são afetados. Ainda relacionado ao excesso de reagentes, como a composição dos *dregs* possui pouco  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , estes valores não geram distorções nas comparações entre conteúdo amorfo e absoluto dos resíduos.

Todas as evidências encontradas pela substituição de metacaulim por cinzas volantes e *dregs* apontam para necessidade de otimização das formulações a partir do conteúdo reativo dos materiais.

### 6.1.3. Amostras contabilizando conteúdo amorfo dos resíduos

Para amostras da Etapa 3 com maiores porcentagens de resíduos, porosidades comparáveis às amostras da Etapa 2 foram verificadas, Figura 55. Os valores de porosidade aparente, absorção de água e densidade das amostras ensaiadas estão disponíveis na Quadro 12. Não foi possível aferir tais dados para amostras BMK25C50D25.

Figura 55 - Porosidade aparente e Resistência à compressão das amostras ensaiadas na Etapa 3. Desvios padrões das porosidades ficaram subpostos aos pontos.



Fonte: Autor (2018).

Quadro 12 - Porosidade aparente, absorção de água e densidade das amostras da Etapa 3.

	Porosidade aparente (%)	AbsH <sub>2</sub> O (%)	Densidade
B	43,75 (0,51)	32,23 (0,65)	1,36 (0,04)
BMK50C50	54,73 (0,08)	61,84 (0,25)	0,89 (0,01)
C75D25	57,49 (0,41)	81,04 (1,65)	0,71 (0,01)

Fonte: Autor (2018).

As amostras BMK50C50 e C75D25 apresentaram elevados índices de absorção de água e densidades abaixo de 1, apesar de possuírem resistência mecânica suficiente para serem manipuladas após os 28 dias de cura (Quadro 12). Quando colocadas em água, as amostras flutuam até que o peso da água absorvida as carregue para o fundo do recipiente.

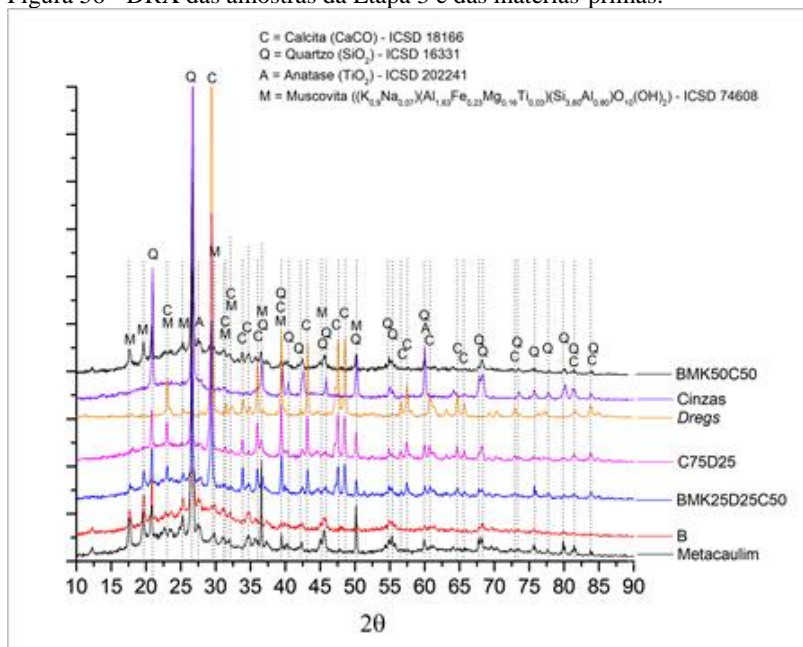
Geopolímeros de densidades baixas e capacidades de absorção de água altas possuem aplicações relacionadas a adsorção, como reportadas pelo grupo de Novais *et al.* (NOVAIS et al., 2015b, 2016a, 2016a; NOVAIS; SEABRA; LABRINCHA, 2016) em série de artigos sobre o tema. Mais estudos com os geopolímeros obtidos no presente trabalho serão necessários para avaliar a possibilidade de tais aplicações.

As amostras BMK25C50D25 apresentaram resistência à compressão ( $4,5 \pm 1,0$  MPa) próxima da amostra B ( $6,5 \pm 1,0$  MPa), indicando que, somados, os efeitos das reações geopoliméricas associadas às cinzas e ao metacaulim podem apresentar grande potencial de valorização junto ao empacotamento que os resíduos podem proporcionar ao produto.

Todas as amostras da Etapa 3 apresentaram eflorescências, assim como as amostras da Etapa 2. A formação de mais eflorescências nas amostras B e C-, que consideram o conteúdo amorfo dos resíduos, conforme o acréscimo de mais resíduos, é um sinal de que há outros fatores que induzem o fenômeno. Como citado anteriormente, a adição de calcita, principal fase dos *dregs*, já fora reportada como inibidora de geopolymerização, o que levaria a formação de eflorescências, assim como a matéria orgânica e o elevado tamanho de partícula, e, portanto, pequena área de superfície das cinzas.

Para avaliar as potencialidades de geopolymerização dos resíduos, foram realizados DRX das amostras da Etapa 3 com 28 dias de cura. Todas as matérias-primas (metacaulim e resíduos) e amostras da etapa foram analisadas, Figura 56.

Figura 56 - DRX das amostras da Etapa 3 e das matérias-primas.



Fonte: Autor (2018).

As fases cristalinas presentes nas matérias-primas estão presentes também nos produtos, uma evidência a mais de que o conteúdo amorfo é potencialmente mais reativo. Especialmente as cinzas apresentam potencial para geopolimerização. No caso da amostra C75D25, feita somente com resíduos, é possível identificar alguma amorfização de fases das cinzas a partir do sumiço ou diminuição considerável de intensidade de alguns dos picos característicos, enquanto os *dregs* mantêm-se quase intactos. O mesmo acontece nas amostras BMK50C50 e BMK25C50D25. Na amostra B, em relação ao perfil do metacaulim, também há diminuição ou desaparecimento de alguns picos característicos.

Quantificação das fases seria necessária para indicar se houve incremento da amorfização dos geopolímeros em relação às matérias-primas. A existência do halo amorfo nas amostras geopoliméricas e o não surgimento de picos não presentes nas matérias-primas indica que não há cristalização de novas fases nas amostras.

Menos ativadores alcalinos foram utilizados para ativação da matriz B, utilizada na Etapa 3, potencializando o efeito da geopolimerização dos resíduos nos resultados e comprovando a possibilidade de produção de geopolímeros com até 75 m% em resíduos com resistências à compressão comparáveis às da matriz.

A matriz B, além de ser a menos resistente de todas as testadas, também possui menor porosidade aparente do que as matrizes C, por exemplo. A utilização de uma matriz mais resistente deve viabilizar a valorização dos resíduos a partir de geopolimerização, oferecendo uma solução para destinação desses materiais e uma alternativa ao uso majoritário de metacaulim no ramo.

## 7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, foi estudada a incorporação de resíduos da indústria de papel e celulose a geopolímeros à base de metacaulim e a forma como os resíduos interferem na geopolimerização e na resistência à compressão.

*Dregs*, alcalinos e predominantemente compostos por carbonato de cálcio, e cinzas volantes, possíveis fontes de aluminossilicatos, foram os resíduos estudados.

Os resíduos e o metacaulim foram caracterizados por FRX, DRX com quantificação de fases por Rietveld, TGA e difração de laser para determinação de tamanho de partículas.

A fim de averiguação do quanto o conteúdo amorfo das matérias-primas é o mais próximo do conteúdo reativo, foram estipulados diferentes valores  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reativos para o metacaulim e os resultados de resistência à compressão e comparados com os valores encontrados na caracterização do material e constantes na literatura. Concluiu-se que as amostras de matrizes (100 m% de metacaulim) mais próximas da composição-alvo são aquelas com estimativas de conteúdo reativo mais próximo do conteúdo amorfo do metacaulim – amostras C+, C e C-.

Com a substituição do metacaulim por cinzas e *dregs*, as diferenças entre amostras sintetizadas de acordo com a composição *bulk* e amorfa foram exploradas, sendo as principais diferenças relacionadas a efeitos de eflorescência na resistência à compressão. Esses efeitos foram, em maior ou menor grau, compensados por efeitos físicos das partículas finas no caso dos *dregs* e pelo potencial de geopolimerização das cinzas.

A resistência à compressão, referência deste trabalho para qualidade da geopolimerização, foi de no máximo 36 MPa a 3 dias de cura e 20 MPa para amostras de metacaulim (amostras C-) com 28 dias de cura e cerca de 5 MPa nas amostras em que houve substituição de metacaulim por resíduos no mesmo período de cura – amostras BMK25D25C50, C-MK90D10, C-MK90C10.

Como contribuição ao estudo dos geopolímeros, foi explorado como o conteúdo amorfo influencia o cálculo das relações molares e é o mais próximo do conteúdo reativo das matérias-primas para ativação alcalina. No presente trabalho, não foram explorados aspectos referentes à periculosidade dos resíduos e dos produtos. Também não é proposta uma aplicação definitiva aos produtos, pois tais aspectos de

periculosidade são determinantes para tal fim. Todavia, a forma como a composição das formulações é calculada e como os resíduos se comportam durante a geopolimerização foi amplamente explorada, fornecendo um panorama esclarecedor sobre as possibilidades da utilização dos resíduos nesta área.

De qualquer modo, as propriedades dos produtos revelam potencialidades nas áreas de adsorção, isolamento térmico e acústico e até mesmo propriedades anti-chama podem ser esperadas, assim como aplicações em biodigestores. Amostras com 50 a 100 m% de resíduos (BMK50C50, BMK25D25C50, C75D25) foram produzidas com resistências à compressão superiores a 1 MPa e inferiores a 6 MPa e porosidades aparentes superiores a 50%, capacidade de absorção de água superior a 80% e densidade aparente inferior a 1 g/cm<sup>3</sup>.

Devido aos efeitos de eflorescência, os produtos também possuem potencial para utilização como tampão de pH em tratamento de efluentes, pois sódio é liberado da estrutura e a resistência dos materiais permite fácil manuseio.

Aspectos de viabilidade econômica dependerão das aplicações previstas e dos agentes envolvidos, o que envolve distâncias de transporte e quantidades, por exemplo. Para a empresa geradora dos resíduos, caso opte pela valorização por geopolimerização, as cinzas com elevada matéria orgânica sugerem ineficiência nos processos de combustão que geram o resíduo. Com o aumento da eficiência, também a qualidade das cinzas deve melhorar para o fim de geopolimerização.

Para trabalhos futuros, sugere-se que não somente o conteúdo amorfo das matérias-primas seja avaliado antes da produção dos geopolímeros, mas que também sejam considerados os fatores físicos e químicos inibidores de geopolimerização presentes nas matérias-primas.

Assim, é importante considerar o quanto inibem a formação da estrutura geopolimérica a partir de análise química detalhada da matriz avaliando a diferença entre a composição-alvo e a composição de fato.

A utilização de matrizes mais resistentes deve gerar produtos com maior potencial de viabilidade do que os apresentados no estudo, sendo um possível objeto de estudo futuro. A partir das etapas deste estudo, conseguiu-se de maneira sistemática mostrar como a geopolimerização é influenciada pela metodologia de síntese e pelos resíduos da proposta de valorização, restando ajustes processuais e composicionais em busca de melhores resultados, sendo esta a principal contribuição científica deste trabalho.



## 8. REFERÊNCIAS

ABOULAYT, A.; RIAHI, M.; OUAZZANI TOUHAMI, M.; HANNACHE, H.; GOMINA, M.; MOUSSA, R. Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 9, p. 2393–2401, 2017.

BHAGATH SINGH, G. V. P.; SUBRAMANIAM, K. V. L. Quantitative XRD study of amorphous phase in alkali activated low calcium siliceous fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 139–147, 2016.

CATTI, M.; FERRARIS, G.; HULL, S.; PAVESE, A. Powder neutron diffraction study of 2M1 muscovite at room pressure and at 2 GPa. **European Journal of Mineralogy**, v. 6, n. June 1994, p. 171–178, 1994.

CHEN-TAN, N. W.; VAN RIESEN, A.; LY, C. V.; SOUTHAM, D. C. Determining the reactivity of a fly ash for production of geopolymer. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 4, p. 881–887, 2009.

CRISTINA, O. GONÇALVES Valorização de resíduos da indústria de celulose por geopolimerização. Dissertação. Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade de Aveiro. Aveiro, Portugal. 155 p. 2014.

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

DAVIDOVITS, J. Geopolymers : Ceramic-Like Inorganic Polymers. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 350, p. 335–350, 2017. DUXSON, P.; PROVIS, J. L. Designing precursors for geopolymer cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 3864–3869, 2008.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; MALLICOAT, S. W.; KRIVEN, W. M.; VAN DEVENTER, J. S. J. 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, 2005.

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, 2011.

LEE, B.; KIM, G.; KIM, R.; CHO, B.; LEE, S.; CHON, C. Strength development properties of geopolymer paste and mortar with respect to amorphous Si / Al ratio of fly ash. **Construction and Building**

**Materials**, v. 151, p. 512–519, 2017.

MARTINS, F. M.; MARTINS, J. M.; FERRACIN, L. C.; DA CUNHA, C. J. Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 610–617, 2007.

MCLELLAN, B. C.; WILLIAMS, R. P.; LAY, J.; VAN RIESSEN, A.; CORDER, G. D. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 9–10, p. 1080–1090, 2011.

NOVAIS, R. M.; ASCENSÃO, G.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Lightweight dense/porous PCM-ceramic tiles for indoor temperature control. **Energy and Buildings**, v. 108, p. 205–214, 2015a.

NOVAIS, R. M.; BURUBERRI, L. H.; ASCENSÃO, G.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Porous biomass fly ash-based geopolymers with tailored thermal conductivity. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, n. February, p. 99–107, 2016a.

NOVAIS, R. M.; BURUBERRI, L. H.; SEABRA, M. P.; BAJARE, D.; LABRINCHA, J. A. Novel porous fly ash-containing geopolymers for pH buffering applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 395–404, 2015b.

NOVAIS, R. M.; BURUBERRI, L. H.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 631–640, 2016b.

NOVAIS, R. M.; BURUBERRI, L. H.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, n. July, p. 631–640, 2016c.

NOVAIS, R. M.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Porous geopolymer spheres as novel pH buffering materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1114–1122, 2016.

NOVAIS, R. M.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Porous geopolymer spheres as novel pH buffering materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, n. December 2016, p. 1114–1122, 2017.

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

PERERA, D. S.; CASHION, J. D.; BLACKFORD, M. G.;

ZHANG, Z.; VANCE, E. R. Fe speciation in geopolymers with Si/Al molar ratio of 2. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 7, p. 2697–2703, 2007.

PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Modeling the formation of geopolymers. **AIChE Annu. Meet., Conf. Proc.**, n. March, p. 242c/1-242c/9, 2006.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 9, p. 2309–2317, maio 2007.

RIESSEN, A. VAN; RICKARD, W. D. A.; WILLIAMS, R. P.; RIESSEN, G. A. VAN. Methods for Geopolymer Formulation Development and Microstructural Analysis. v. 432, p. 421–432, 2017.

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. 5, p. 1161–1165, 16 abr. 2003.

ROWLES, M. R.; HANNA, J. V.; PIKE, K. J.; SMITH, M. E.; O'CONNOR, B. H.  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymers. **Applied Magnetic Resonance**, v. 32, n. 4, p. 663–689, 2007.

ROWLES, M. R.; O'CONNOR, B. H. Chemical and structural microanalysis of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 10, p. 2354–2361, 2009.

SILVA MARQUES, J. I. Geopolimerização de cinzas e dregs da indústria de pasta de papel. Dissertação. Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade de Aveiro. Aveiro, Portugal. p. 129, 2013.

SIMÃO, L. Desenvolvimento e aplicação de ecoclínquer obtido a partir de resíduos do setor de papel e celulose. Dissertação. Mestrado em Engenharia de Materiais. UNESC. Criciúma, Brasil. 2016.

SINGH, B.; ISHWARYA, G.; GUPTA, M.; BHATTACHARYYA, S. K. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 78–90, 2015.

SOUTSOS, M.; BOYLE, A. P.; VINAI, R.; HADJIERAKLEOUS, A.; BARNETT, S. J. Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 110, p. 355–368, 2016.

SPERINCK, S. et al. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin - A molecular dynamics study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 7, p. 2118–2125, 2011.

STEVESON, M.; SAGOE-CRENTSIL, K. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers: PPPPart I Metakaolin-derived inorganic polymers. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 8, p. 2023–2036, 2005a.

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

TEMUJIN, J.; VAN RIESSEN, A.; WILLIAMS, R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 82–88, 15 ago. 2009b.

TEMUJIN, J.; WILLIAMS, R. P.; VAN RIESSEN, A. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 12–13, p. 5276–5280, 2009a.

The Cement Sustainability Initiative (CSI) Cement Industry Energy and CO<sub>2</sub> Performance Getting the Numbers Right (GNR). [s.d.].

WARD, C. R.; FRENCH, D. Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry. **Fuel**, v. 85, n. 16 SPEC. ISS., p. 2268–2277, 2006.

WILLIAMS, R. P. Optimising Geopolymer Formation December 2015. Tese de Doutorado. PhD. em Departamento de Física e Astronomia. Universidade de Curtin. Curtin, Austrália. 275 p. 2015.

WILLIAMS, R. P.; VAN RIESSEN, A. Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3683–3692, 2010.

YIP, C. K.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 10, p. 979–985, 2008.