



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE  
CINZAS PESADAS ORIUNDAS DA QUEIMA DO CARVÃO  
MINERAL E METACAULIM SINTETIZADO A PARTIR DE  
RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE PAPEL**

**ROZINEIDE APARECIDA ANTUNES BOCA SANTA**

**FLORIANÓPOLIS**

**2012**





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa**

**DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE  
CINZAS PESADAS ORIUNDAS DA QUEIMA DO CARVÃO  
MINERAL E METACAULIM SINTETIZADO A PARTIR DE  
RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE PAPEL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis

2012



**Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**

Por

**Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
**Orientador**

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
**coordenador**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Humberto Jorge José

---

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

---

Prof. Dr. Elidio Angioletto

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elita Urano de Carvalho

**Florianópolis, 01 de março de 2012**



## AGRADECIMENTOS

A concretização deste trabalho é uma grande conquista e, por isso, quero agradecer sinceramente a todos que de alguma forma me ajudaram para que este fosse realizado.

Agradeço primeiro a Deus por me dar saúde e colocar pessoas especiais em meu caminho e a minha família, a meu esposo Luis Carlos e aos meus filhos Saimon e Stéphane Louise Boca Santa pelo apoio e paciência.

Ao Prof. Humberto Gracher Riella pela oportunidade, orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen por estar sempre disposto a prestar auxílio.

Ao Prof. Adriano Michael Bernardin pelo auxílio no decorrer da pesquisa.

A todos do Departamento de Engenharia Química da Universidade federal de Santa Catarina, em especial, ao funcionário Edevilson Silva, por estar sempre disposto a auxiliar os alunos com dedicação.

Aos Professores Humberto Gracher Riella, Leonel Teixeira Pinto, Luismar Marques Porto, Ariovaldo Bolson e Carlos Henrique Lemos Soares pelos ensinamentos nas disciplinas que realizei durante o mestrado.

Ao professor João Cardoso Lima, pelo auxílio no esclarecimento de dúvidas.

A Professor Edson Basto pela realização dos ensaios de resistência à compressão.

Ao professor Carlos Maduro Campos, pela realização de análises de Difração de Raios X.

Ao Rinaldo Joaquim, da Manchester, pelo fornecimento de alguns reagentes.

Aos amigos especiais que conquistei no Laboratório de Materiais e Corrosão - LABMAC: Laura, Leticya, Raquel, Jeane, Marivone, Renata, Andréia, Camila, Júlia, Rafael, Geraldo, Daniel, Jonas, Afonso, Miguel e Henrique, pelas vezes que me auxiliaram com dedicação e companheirismo.

A Patrícia e Deise pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e pela amizade e carinho.

A todos os integrantes do LABMAC pelo excelente convívio.

Aos integrantes da banca examinadora que se fizeram presentes para prestar ajuda e esclarecimento no enriquecimento desta dissertação.

A todos os pesquisadores referenciados e a todos os que, de alguma maneira, estiveram envolvidos na realização deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina - FAPESC pelo apoio Financeiro.

A Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, por oferecer amplas oportunidades de aperfeiçoamento e incentivo à pesquisa de maneira séria, responsável e renomada.

Muito obrigada a Todos!

*“A Ignorância afirma ou  
nega veementemente;  
a ciência duvida.”*

*Voltaire*



## RESUMO

A presente pesquisa concentrou-se no estudo e desenvolvimento de um material com propriedades cimentícias. Trata-se de um polímero inorgânico, formado pela ativação de aluminossilicatos ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) amorfos, que reagem em um meio fortemente alcalino, chamado geopolímero. Como matéria-prima foram utilizadas cinzas pesadas, resíduo da queima de carvão mineral (Termoelétrica do Sul do Brasil), como fonte de aluminossilicatos; e o meio alcalino foi hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), utilizados como ativadores. As cinzas pesadas cristalizam-se parcialmente durante a queima e perdem parte de seu estado amorfo, devido a isso suas propriedades reativas para combinar quimicamente durante a polimerização são reduzidas. Para aumentar as propriedades reativas da cinza pesada foi adicionado metacaulim, processado a partir de resíduos da indústria de papel. Os resíduos sólidos e as amostras geopoliméricas passaram por caracterização e, as principais análises envolvidas no processo, foram: fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA). Também foram realizados ensaios de resistência à compressão nas amostras geopoliméricas para avaliar o grau de polimerização, uma vez que, quanto mais polimerizada estiver a estrutura, maior será a resistência. Com 24 horas de cura as pastas geopoliméricas atingiram resistências à compressão de até 10 megapascals (MPa) e, com 90 dias de cura, aproximadamente, 25 MPa. Os melhores resultados foram obtidos com amostras ativadas com 15 mols/l de  $\text{NaOH}$  na mistura com silicato de sódio e nas proporções de 2:1 entre a cinza pesada e o metacaulim. Os resultados obtidos através das análises de caracterização das amostras foram satisfatórios e demonstraram que os resíduos de cinza pesada e metacaulim, quando ativados com hidróxido de sódio e silicato de sódio, são uma alternativa viável para a produção de materiais geopoliméricos.

**Palavras Chave:** Cinzas Pesadas, Metacaulim, Ativação Alcalina, Aluminossilicato, Geopolímero.



## ABSTRACT

This research concentrated on the study and development a material with cementitious properties. It is an inorganic polymer formed by the activation of aluminosilicates ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) amorphous, which reacts in a strongly alkaline medium, called geopolymer. As raw material were used bottom ash residue from burning mineral coal (Thermoelectric South of Brazil) the alkaline medium were sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ) and sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), used as activators. Because the bottom ash partially crystallizes during burning and loses its amorphous state, its reactive properties to combine chemically during polymerization are reduced. For o increase the bottom ash reactive properties, metakaolin synthesized from paper industry waste was added. The solid waste and the geopolymeric samples passed for characterization and main analysis involved in the process, were: X-ray fluorescence (XRF), X-ray Diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA). Were also conducted of compressive strength tests geopolymer sample, to measure the degree of polymerization, since the more polymerized structure, the more will resistance. With 24 hours of curing folders geopoliméricas reached compressive strengths of up to 10 megapascals (MPa) and with 90 days of curing approximately, 25 MPa. The best results were obtained in samples activated with 15 mol / l  $\text{NaOH}$  in a mixture with sodium silicate and the proportion of 2:1 between the ash and metakaolin. The results obtained of analysis characterization were satisfactory, demonstrating that waste bottom ash and metakaolin activated with sodium hydroxide and sodium silicate are viable alternative to production of geopolymer materials.

Keywords: Bottom Ash, Metakaolin, Alkaline Activation, Aluminosilicates, Geopolymer.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação Esquemática do Arranjo Espacial da Estrutura do Geopolímero (PEREIRA, 2005).....	37
Figura 2: Polissialatos: PS, PSS, PSDS (Davidovits, 2002).....	38
Figura 3: Crescimento nas últimas décadas no setor de produção brasileira de celulose e papel (Fonte: BRACELPA).....	47
Figura 4: Taxas de Recuperação de Papéis Recicláveis (Fonte: BRACELPA, 2011).....	48
Figura 5: a)b)c)d)e)Modelo descritivo de ativação alcalina (pintura), f)g) Ativação de cinza leve, 8 M NaOH por 5 horas a 85 °C (original). (Adaptado: FERNÁNDEZ-JIMENEZ et al., 2005).....	61
Figura 6: Modelo teórico da estrutura geopolimérica. (Adaptado: a) BARBOSA et.al., 2000; b) DAVIDOVITS, 1999).....	62
Figura 7: Modelo conceitual para geopolimerização. (Adaptado: DUXSON et al., 2006).....	64
Figura 8: <i>Espécies geopoliméricas envolvidos com sucesso em aplicações</i> .....	67
Figura 9: Matérias-primas utilizadas para produção de geopolímeros..	72
Figura 10: a) resíduo da cinza pesada seca, b) moagem em moinho de bolas, c) comparação do aspecto da cinza pesada antes (mais clara) e após a moagem (mais escura).....	75
Figura 11: Etapas do processamento do metacaulim. a) resíduo in natura; b) moagem em moinho de bolas; c) processo de purificação com HCl; d) filtragem; e) material resultante da filtragem; f) secagem em estufa 100°C, 2 horas; g) calcinação a 850°C em forno industrial; h) peneiramento para ajuste do tamanho de partículas; i) resíduo antes e após sintetização.....	78
Figura 12: Etapas para Determinação da Densidade.....	82
Figura 13: Procedimento Experimental Geopolímeros.....	87
Figura 14: Difratoograma de raios X da cinza pesada de carvão mineral.....	90
Figura 15: Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica da cinza pesada de carvão mineral.....	93

Figura 16: Micrografias, obtidas em MEV, da cinza pesada de carvão mineral: (a) aumento de 500 vezes; (b) análise química semi-quantitativa obtida por EDS (obtida da região demarcada) .....	94
Figura 17: Distribuição de tamanho de partículas da cinza pesada.....	95
Figura 18: Espectro de Infravermelho da Cinza pesada.....	96
Figura 19: Difratoogramas do resíduo e do metacaulim ( *R.P.C. Resíduo purificado e calcinado).....	98
Figura 20: a) Micrografia do metacaulim, b) Análise de EDS (obtida da região demarcada) .....	99
Figura 21: Espectro de FTIR do metacaulim .....	100
Figura 22: Curvas da análise térmica e termogravimétrica do metacaulim .....	101
Figura 23: Curva da distribuição de tamanho das partículas do metacaulim .....	102
Figura 24: Resultados dos ensaios de resistência à compressão realizados nas amostras processadas com cinza pesada pura nos intervalos de 30, 60 e 90 dias de cura e dos materiais geopoliméricos processados com diferentes misturas entre cinza pesada/metacaulim, com 5, 10 e 15 mols/l de NaOH na mistura, com 28 dias de cura. ....	106
Figura 25: Resultados dos ensaios de resistência à compressão realizados nas amostras dos materiais geopoliméricos processados com proporções de 2:1 entre a cinza pesada/metacaulim, com 5, 10 e 15 mols/l na mistura ativadora, com 24 horas, 7, 28 e 90 dias de cura em temperatura ambiente .....	108
Figura 26: a) Difratoogramas da cinza pesada/metacaulim antes da ativação, b) geopolímero (15 mols/l), c) geopolímeros (10 mols/l) d) geopolímeros (5 mols/l) .....	110
Figura 27: a) b) Difratoogramas da cinza pesada pura, c) geopolímero com 15 mol/l .....	111
Figura 28: Espectro de FTIR, a) cinza pesada/metacaulim antes da ativação, b) geopolímero (15 mols/l), c) geopolímeros (10 mols/l) d) geopolímeros (5 mols/l) .....	113
Figura 29: Micrografias obtidas em MEV, após ativação da mistura da cinza pesada pura – com 15 mols/l e 90 dias de cura. (a) fratura com aumento de 100X, b) fratura aumento 1000X, c) superfície com aumento de 100X e d) análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada).....	116

Figura 30: Micrografias obtidas em MEV, após ativação da mistura da cinza pesada/ metacaulim – 2:1 - com 5 mols/l e 7 dias de cura. (a) fratura com aumento de 100X, b)fratura com aumento 1000X, c) superfície com aumento de 100X e d) análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada) .....	117
Figura 31: Micrografias obtidas em MEV, após ativação da mistura da cinza pesada/ metacaulim – 2:1 - com 10 mols/l e 7 dias de cura. a) fratura com aumento de 100X, b) fratura com aumento 1000X, c) superfície com aumento de 100X e d) análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada) .....	118
Figura 32: Micrografias obtidas em MEV, após ativação da mistura da cinza pesada/ metacaulim – 2:1 – com 15 mols/l e 7 dias de cura. a) fratura com aumento de 100X, b) fratura com aumento 1000X, c) superfície com aumento de 100X vezes e d)análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada).....	119
Figura 33: Termograma da pasta geopolimérica com a mistura entre cinza pesada/metacaulim de 2:1, com 5 mols/l de NaOH na solução com silicato de sódio. ....	121
Figura 34: Termograma da pasta geopolimérica com a mistura entre cinza pesada/metacaulim de 2:1, com 10 mols/l de NaOH na solução com silicato de sódio.....	122
Figura 35: Termograma da pasta geopolimérica com a mistura entre cinza pesada/metacaulim de 2:1, com 15 mols/l de NaOH na solução com silicato de sódio. ....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção e consumo do cimento no mundo.....	32
Tabela 2: Análise química, em óxidos, de cinza pesada de carvão mineral .....	43
Tabela 3: Algumas proporções citadas ou utilizadas por alguns autores.....	53
Tabela 4: Proporções entre cinza pesada/metacaulim utilizadas para síntese dos materiais geopoliméricos .....	85
Tabela 5: Proporções entre hidróxido de sódio/silicato de sódio utilizadas para síntese dos materiais geopoliméricos .....	85
Tabela 6: Análise química, em óxidos, da cinza pesada de carvão mineral em estudo .....	89
Tabela 7: Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato lixiviado segundo NBR 10005, presentes na amostra de cinza pesada de carvão.....	91
Tabela 8: Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato solubilizado segundo NBR 10006, presentes na amostra de cinza pesada de carvão mineral.....	92
Tabela 9: Dados referentes à distribuição do tamanho de partícula da cinza pesada de carvão mineral.....	94
Tabela 10: Componentes químicos em óxidos, presentes no resíduo da indústria de papel branco in natura, purificado com HCl e Purificado e calcinado (metacaulim).....	97
Tabela 11: Dados referentes à distribuição do tamanho de partícula do metacaulim.....	102
Tabela 12: Resultados das Análises de Resistência a Compressão – (CP/M - 1:0 – 1:1 – 2:1 – 3:1).....	105
Tabela 13: Resultados das Análises de Resistência a Compressão – (Cinza Pesada/Metacaulim - 2:1).....	107
Tabela 14: Resultado da Densidade dos Materiais geopoliméricos ....	123

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANNEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
BRACELPA	Associação Brasileira de Papel e Celulose
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Derivada Termogravimétrica
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
LABMAC	Laboratório de Materiais e Corrosão
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LDRX	Laboratório de Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mpa	Megapascal
NBR	Normas Brasileiras
ONU	Organizações das Nações Unidas
PS	Poli(Sialato)
PSS	Poli(Sialato-siloxo)
PSDS	Poli(sialato-disiloxo)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
Si-O-Al	Silício-oxo-aluminato
TGA	Termogravimétrica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>29</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>31</b>
3.1 RELATOS SOBRE A HISTÓRIA DOS CIMENTOS .....	31
3.2 GEOPOLÍMEROS.....	34
3.3 MATÉRIAS-PRIMAS SÓLIDAS QUE PODEM SER UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS ....	40
<b>3.3.1 Escórias de Alto Forno .....</b>	<b>40</b>
<b>3.3.2 Cinzas: Subproduto da Queima do Carvão Mineral.....</b>	<b>41</b>
3.3.2.1 <i>Carvão Mineral</i> .....	41
3.3.2.2 <i>Cinzas Volantes e Cinzas Pesadas</i> .....	42
<b>3.3.3 Metacaulim.....</b>	<b>44</b>
3.3.3.1 <i>Indústria de Papel</i> .....	46
3.4 ATIVADORES ALCALINOS .....	49
3.5 VARIÁVEIS E FATORES QUE AFETAM O GRAU DE POLIME-RIZAÇÃO E A RESISTÊNCIA DOS GEOPOLÍMEROS.....	50
<b>3.5.1 Natureza dos Materiais Sólidos, Proporções entre             SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e entre os Ativadores .....</b>	<b>51</b>
<b>3.5.2 Tamanho das Partículas do Material Sólido .....</b>	<b>53</b>
<b>3.5.3 Propriedades Amorfas do Material Sólido.....</b>	<b>54</b>
<b>3.5.4 A influência da Água no Processo de             Geopolimerização .....</b>	<b>54</b>
<b>3.5.5 Influência da Temperatura, Pressão e Tempo de Cura .</b>	<b>55</b>
<b>3.5.6 Influência do Óxido de Cálcio.....</b>	<b>56</b>

<b>3.5.7 Utilização de Superplastificantes</b> .....	<b>58</b>
3.6 MECANISMOS DE REAÇÃO .....	58
3.7 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS .....	65
3.8 INCENTIVO À PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DOS MATERIAIS GEOPOLÍMICOS .....	67
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>71</b>
4.1 MATERIAIS .....	71
<b>4.1.1 Matérias-Primas</b> .....	<b>71</b>
<i>4.1.1.1 Obtenção da Cinza Pesada</i> .....	72
<i>4.1.1.2 Obtenção do Resíduo de Papel: Fonte de                 Metacaulim</i> .....	73
<i>4.1.1.3 Ativadores: Hidróxido de Sódio e Silicato de Sódio</i> ..	73
<i>4.1.1.4 Equipamentos e Vidrarias</i> .....	74
4.2 MÉTODOS .....	74
<b>4.2.1 Método de Processamento da Cinza Pesada</b> .....	<b>74</b>
<b>4.2.2 Método de Processamento e Sintetização do             Metacaulim</b> .....	<b>75</b>
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	78
<b>4.3.1 Fluorescência de Raios X</b> .....	<b>78</b>
<b>4.3.2 Difração de Raios X</b> .....	<b>79</b>
<b>4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada             de Fourier</b> .....	<b>79</b>
<b>4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	<b>80</b>
<b>4.3.5 Análise de Distribuição do Tamanho de Partículas</b> .....	<b>80</b>
<b>4.3.6 Análise Térmica</b> .....	<b>80</b>
<b>4.3.7 Análise de Lixiviação e Solubilização</b> .....	<b>81</b>
<b>4.3.8 Densidade</b> .....	<b>81</b>
<b>4.3.9 Ensaio de Resistência à Compressão</b> .....	<b>82</b>
4.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS: GEOPOLÍMEROS .....	83
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>89</b>

5.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	89
<b>5.1.1 Caracterização da Cinza Pesada .....</b>	<b>89</b>
5.1.1.1 <i>Análise Química da Cinza Pesada</i> .....	89
5.1.1.2 <i>Caracterização Mineralógica da Cinza pesada por     Difração de Raios X</i> .....	90
5.1.1.3 <i>Análise de Lixiviação e de Solubilização da Cinza     Pesada</i> .....	91
5.1.1.4 <i>Análise Térmica da Cinza Pesada de Carvão     Mineral</i> .....	92
5.1.1.5 <i>Características Morfológicas da Cinza Pesada</i> .....	93
5.1.1.6 <i>Distribuição do Tamanho de Partícula da Cinza     Pesada</i> .....	94
5.1.1.7 <i>Espectroscopia de Infravermelho por     Transformada de Fourier (FTIR) da Cinza Pesada</i> ..	95
<b>5.1.2 Caracterização do Metacaulim.....</b>	<b>96</b>
5.1.2.1 <i>Análise química do metacaulim</i> .....	96
5.1.2.2 <i>Análise Mineralógica do Metacaulim por Difração     de Raios X</i> .....	97
5.1.2.3 <i>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do     Metacaulim</i> .....	99
5.1.2.4 <i>Espectroscopia no Infravermelho por     Transformada de Fourier (FTIR) do Metacaulim</i> ..	100
5.1.2.5 <i>Análise Térmica do Metacaulim</i> .....	100
5.1.2.6 <i>Análise do Tamanho de Partículas do Metacaulim</i> .	101
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS GEOPOLÍMEROS.....	102
<b>5.2.1 Resistência à Compressão dos Geopolímeros     Sintetizados.....</b>	<b>103</b>
<b>5.2.2 Análise Mineralógica por Difração de Raios X.....</b>	<b>108</b>
<b>5.2.3 Análises de Espectrometria no Infravermelho com     Transfor-mada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>112</b>
<b>5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura dos     Geopolímeros.....</b>	<b>114</b>
<b>5.2.5 Análises Termogravimétricas .....</b>	<b>119</b>

5.2.6 Resultado da Densidade.....	123
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>125</b>
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	126
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>127</b>

Se os povos antigos contavam com matérias-primas naturais em grandes quantidades, hoje temos um arsenal de resíduos minerais explorados e retirados da natureza muitas vezes sem planejamento sustentável. Nestas poucas décadas desde o desenvolvimento industrial o homem já conseguiu atingir pontos críticos de devastação e desequilíbrio do ecossistema em diversos pontos do planeta. É possível evidenciar tais fatos diante de tantas catástrofes ambientais, como derretimento das calotas polares provocada pelo efeito estufa, áreas soterradas, cidades alagadas, ventos e chuvas em grandes proporções em determinadas regiões e falta de água em outras. Problemas como esses deixam o cenário ambiental preocupante e pobre em termos de qualidade de vida no planeta Terra.

Diante dos fatos acima citados e da necessidade de diminuir a poluição do ar, água e solo, vêm sendo de grande interesse estudos para o aproveitamento de resíduos para serem usados como matéria-prima de novos produtos, com a finalidade de suprir a demanda do mercado, entre eles à indústria de cimento. Essa atitude conduz a produção sustentável e ecologicamente correta, diminuindo o impacto ambiental, evitando a disposição de resíduos industriais no solo, dentre os quais as cinzas de carvão mineral em bacias de sedimentação.

A região Sul de Santa Catarina abriga grande concentração de indústrias de extração mineral e de produtos minerais não metálicos. Isso ocorre porque é uma região rica em minerais, tais como o carvão mineral, argila e caulim.

Segundo Gavronski (2007), a demanda mundial de carvão mineral crescerá até 2030, podendo chegar à duplicação em relação à demanda atual. Com o crescimento do consumo do carvão mineral para geração de energia, também haverá crescimento da produção de cinzas como subproduto da combustão do carvão. De acordo com Pinto (2004), a indústria de cimento que, em 1987, produzia 1,1 bilhão de toneladas, passará a produzir 3,5 bilhões de toneladas até 2015.

A pesquisa tecnológica proposta está no desenvolvimento de um material polimérico inorgânico, também denominado “geopolímero” ou polissialatos à base de filossilicatos. O termo “geopolímero” foi criado por J. Davidovits, em 1979, para designar as propriedades químicas do polímero inorgânico baseado em aluminossilicatos.

A polimerização acontece por meio de uma rápida reação química em condições fortemente alcalinas. Os polissilatos formam anéis de polímeros entre  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  coordenados com oxigênio, variando seu estado de amorfo e semi-cristalino. Os geopolímeros são resistentes em contato com ácidos ou com fogo, possuem propriedades zeolíticas, são de grande utilidade para contenção de resíduos tóxicos e endurecem rapidamente a baixas temperaturas. (DAVIDOVITS, 2002).

Reconhecendo os resíduos como matéria-prima a custo reduzido foi estudado o desenvolvimento de novos sistemas ligantes, obtidos por ativação alcalina. A formulação geopolimérica foi preparada de acordo com as características do resíduo da cinza pesada provindo da queima do carvão mineral das Siderúrgicas da região Sul do Brasil, por possuir propriedades pozolânicas e ter passado por tratamento térmico que, segundo estudos de Pinto (2004), os aluminossilicatos durante a queima ficam em grande parte num estado amorfo, o que favorece a reação química.

A cinza pesada contém em sua estrutura aluminossilicatos, os quais são necessários para que ocorra a reação de geopolimerização. Porém, apesar dela possuir material amorfo, uma parcela está no estado cristalino, e somente a parcela amorfa participa do processo de geopolimerização. Portanto, a parte cristalina pode ser considerada inerte na reação de polimerização. Para aumentar a quantidade de material amorfo na cinza pesada e, conseqüentemente, o poder reativo, foram adicionados proporções de metacaulim, sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel branco. O resíduo das indústrias de papel foi escolhido para fazer parte da matéria-prima dos materiais geopoliméricos por possuir em sua estrutura caulim que, ao passar por tratamento térmico, em temperatura pré-definida, passa a metacaulim; e também por ser um subproduto abundante em diversas regiões do Brasil.

As indústrias de papel e celulose produzem milhões de toneladas a cada ano, para suprir a demanda mundial de papéis. Segundo dados de março de 2011, da Associação Brasileira de Papel e Celulose (BRACELPA), em 2010 o Brasil produziu 9.8 milhões de toneladas de papel. Com isso é grande a quantidade de resíduos gerados todos os dias e é de fundamental importância um destino adequado para esses resíduos.

No setor de fabricação de papéis existem indústrias que utilizam aparas para extrair a celulose e produzir novos papéis, com isso fazem a recuperação de um grande montante de papéis. Ainda segundo dados da BRACELPA o volume de aparas transformadas no Brasil em 2010 atingiu 4 milhões de toneladas. Essa forma de reciclagem é benéfica para o meio ambiente, no entanto no final desse processo um novo resíduo é gerado, rico em celulose, carbonato de cálcio e caulim.

Sendo assim, o resíduo resultante da produção de papel através de aparas foi utilizado para extração de metacaulim, que serviu de fonte de aluminossilicato para ser ativado alcalinamente junto com as cinzas pesadas e produzir geopolímeros. Para obter o metacaulim a partir do resíduo de papel foi elaborado um estudo para retirada de parte do  $\text{CaCO}_3$ . Após esse processo o material resultante passou por tratamento térmico em determinada temperatura para queimar a celulose e desidroxilar o caulim e passar a metacaulim, que é uma das matérias-primas de interesse para essa pesquisa.

Além dos materiais sólidos, fonte de aluminossilicato, para produzir os materiais geopoliméricos é necessária uma solução alcalina, que pode ser simples, com apenas um ativador, ou composta por dois ativadores. Nesta pesquisa foi utilizado ativador composto e os reagentes adicionados na fórmula foram o hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

Após a aquisição das matérias-primas foi realizada a caracterização, entre elas a análise Fluorescência de Raios X, e de acordo com os resultados foi projetado o trabalho experimental. Para expressar alguns resultados adquiridos com as experiências práticas a partir de biografias conhecidas e adaptadas de acordo com a matéria-prima regional foram então analisados os materiais geopoliméricos produzidos. As análises que compõem a caracterização dos materiais e estão descritas nos resultados, são: densidade; resistência mecânica à compressão; Difração de Raios X (DRX); Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR); Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG); e para o estudo da superfície, estrutura, morfologia e forma, utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Segundo John (1995), apesar de existirem muitos estudos abordando as formulações dos “geopolímeros”, os resultados ainda são pouco esclarecedores para a compreensão dos mecanismos que envolvem o processo de síntese deste material de forma genérica.

A pesquisa tecnológica procurou reproduzir, elaborar e transferir tecnologia a ser desenvolvida a partir dos resultados das pesquisas para

o setor produtivo. E, ainda, auxiliar a comunidade científica, apresentando mais uma gama de resultados para oferecer às indústrias um material produzido a partir de matéria-prima residual, contribuindo para a conscientização da importância de reciclar e resgatar algumas tecnologias primitivas, porém adaptadas a modernidade.

Se, de certa forma, somos responsáveis por esse enorme acúmulo de resíduos, precisamos ser coerentes e criar condições para transformar esses subprodutos em matéria-prima de qualidade para novos produtos, que não agredam o meio ambiente, sejam duráveis e resistentes, com baixo gasto energético e com custo reduzido. A questão ambiental precisa ser considerada e avaliada sempre que se pensar em desenvolvimento, para que o mesmo seja sustentável.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar as técnicas para processar materiais geopoliméricos a partir de resíduos industriais. Entre os resíduos utilizaram-se cinza pesada, oriunda da queima de carvão mineral, e metacaulim, processado a partir de resíduos de indústrias de papel.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar resíduos industriais, entre eles cinza pesada e resíduos da indústria de papel branco, para sintetizar novos produtos;
- Purificar o resíduo da indústria de papel e transformar o caulim em metacaulim, para adequá-lo ao processo geopolimérico;
- Caracterizar a cinza pesada e o resíduo da indústria de papel branco, para avaliar o potencial de ambos para a produção de materiais cimentícios, denominados geopolímeros;
- Estudar as melhores proporções que podem ser trabalhadas com a matéria-prima presente nos resíduos para produção de novos materiais geopoliméricos;
- Estudar as melhores proporções entre o hidróxido de sódio e o silicato de sódio para serem utilizados como ativadores alcalinos para produção dos geopolímeros;
- Caracterizar as amostras geopoliméricas obtidas.



Na revisão bibliográfica serão apresentadas algumas informações relevantes sobre os materiais envolvidos no processo e algumas generalidades e conceitos sobre os geopolímeros, a fim de permitir ao leitor uma interpretação do assunto sobre os temas abordados no decorrer desta pesquisa.

#### 3.1 RELATOS SOBRE A HISTÓRIA DOS CIMENTOS

Na antiguidade as construções eram realizadas com diferentes composições de materiais. No Egito antigo os construtores formulavam uma liga de gesso calcinado para realizar suas obras. Nas grandes obras Gregas e Romanas eram utilizados solos de origem vulcânica para erguer seus monumentos, como é o caso do Panteão e do Coliseu. Porém a origem do cimento cuja palavra é originada do latim *CAEMENTU*, que significava um tipo de pedra natural de rochas, é datada de cerca de 4500 anos.

O desenvolvimento acelerado do cimento aconteceu depois de muitos anos de sua origem. Em 1824 o construtor inglês Joseph Aspin, transformou pedras e argilas calcárias calcinadas em um fino pó, obtendo assim, ao serem hidratados e secos, materiais duros como pedras de construção. A seguir percebeu que a mistura não se dissolvia em água e aparentava ter propriedades duráveis e sólidas, como rochas de uma ilha britânica chamada Portland. Assim patenteou sua descoberta, que até hoje é conhecida como cimento Portland. Um dos materiais mais utilizados em construções em todo o mundo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2011).

Há relatos que no Brasil alguns anos depois, por volta de 1888, iniciaram-se os estudos para fabricação do cimento Portland, no entanto, o marco da implantação ocorreu em 1924.

A tecnologia para produção dos cimentos Portland utiliza uma mistura de argila e calcário calcinados a, aproximadamente, 1450°C por 3 a 4 horas, formando o clínquer, que é resfriado e finamente triturado, a essa mistura adiciona-se gesso. Pode ainda ser adicionado, em porcentagens pré-definidas, cinzas e escórias de alto forno. Com isso o cimento adquire diferentes propriedades que podem ser entendidas como

as variações de cimentos encontrados no mercado atualmente (VANDERLEY, 2003).

Os componentes químicos básicos presentes no cimento Portland são óxidos de cálcio (CaO) cerca de 65%, silício (SiO<sub>2</sub>) de 20-23% , alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) compondo de 5-12%, óxidos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cerca de 2-6% da composição e outros óxidos encontrados em menor quantidade. A hidratação do cimento forma, entre outros, silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), para formação da matriz e ganho de resistência. As reações que ocorrem envolvendo os compostos do cimento Portland ainda não estão bem claras (SIQUEIRA, 2008).

As indústrias de cimento atualmente produzem milhões de toneladas/ano para suprir as necessidades de consumo. Em 2010 o mundo produziu 3.300 milhões de toneladas. A Tabela 1 demonstra a evolução no crescimento da produção nos últimos 10 anos, sendo que a produção praticamente dobrou, bem como o consumo. A Ásia dominou a produção com 2.303 milhões de toneladas em 2009. O Brasil em 2010 produziu 58 milhões de toneladas de cimento (CIMENTO.ORG, 2011).

**Tabela 1: Produção e consumo do cimento no mundo**

<b>Produção e consumo do cimento no mundo – (milhões de toneladas)</b>		
<b>Ano</b>	<b>Produção</b>	<b>Consumo</b>
2001	1.699	1.700
2002	1.850	1.836
2003	2.017	2.014
2004	2.182	2.179
2005	2.345	2.334
2006	2.608	2.588
2007	2.798	2.779
2008	2.841	2.824
2009	3.033	3.004
2010	3.300	3.294

*Fonte: adaptado. SNIC, CEMBUREAU, OFICIMEN, CIMENTO.ORG.*

Porém, apesar dos cimentos atuais serem muito utilizados e estarem disponíveis no mercado em grandes quantidades para produzir materiais estruturais para o futuro, espera-se que um produto ainda

melhor seja produzido, com mais elasticidade, resistência à flexão, resistência à tração e resistência a impactos; pois os concretos atuais são deficientes nestas propriedades (METHA, 1994).

Foram identificados em alguns estudos que os cimentos modernos são fortemente afetados quando expostos a condições climáticas agressivas, e seu tempo de duração é de cerca de 50 anos. No entanto, argamassas antigas como as encontradas em Roma, ainda estão inalteradas e foram construídas a mais de 2000 anos. Os cimentos convencionais dependem da cal e podem ser dissolvidos por soluções ácidas, chegando a perder 30-60% de massa (DAVIDOVITS, 2002a). São inúmeros os relatos referentes a deterioração precoce em estruturas construídas com os cimentos modernos (TORGAL *et al.*, 2010).

Outro ponto a ser destacado com relação à produção de cimento, é que com o enorme crescimento na produção e consumo de cimento, a emissão de gases tóxicos como o CO<sub>2</sub> para a atmosfera também tem aumentado exageradamente. Isso porque, para produção do clínquer do cimento a altas temperaturas, ocorre a liberação de altas quantidades de gases, pois na produção de uma tonelada de clínquer é liberada cerca de uma tonelada de CO<sub>2</sub>.

É importante ressaltar que pelo fato dos cimentos atuais não resistirem a degradações por longo tempo, há a necessidade de demolições e reformas, gerando um enorme acúmulo de resíduos sólidos, contribuindo ainda mais para o aumento da poluição. Segundo o Ministério Público e a implementação da Resolução CONAMA 307/2002 da Constituição Federal: *art. 23. É competência comum da União, dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios: VI - proteger o meio ambiente e combater a poluição em qualquer de suas formas; e ainda o art. 225 completa: todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.*

Fatores como a durabilidade dos cimentos antigos em contraste com os cimentos modernos, onde ocorre a rápida degradação havendo a necessidade de constantes demolições e reformas, alto gasto energético, emissão de gases tóxicos para atmosfera, retiradas de matéria-prima da natureza entre outros, cursam entre as motivações para que os pesquisadores procurassem alternativas mais viáveis na produção de cimento. Diante desses fatos iniciaram suas pesquisas na busca por novos materiais, que possam ser produzidos com tecnologias que

permitam maior resistência e menor exigência no grau de pureza para sua composição.

### 3.2 GEOPOLÍMEROS

Os materiais cimentícios produzidos pela ativação alcalina de aluminossilicatos vêm sendo estudados em diversos aspectos; tanto pela procura por materiais mais resistentes, como também materiais que possam ser produzidos utilizando matérias-primas de baixo custo, com pouco gasto energético e principalmente com baixa emissão de gases tóxicos na atmosfera. As pesquisas nessas áreas estão sendo fundamentadas e com grandes possibilidades de implantação a nível mundial, para que esses materiais em estudo possam ser produzidos em grande escala, suprimindo assim a demanda de cimento no mercado que cresce a cada ano.

Esses novos materiais, por volta dos anos setenta, foram denominados de “geopolímeros” pelo cientista e professor Joseph Davidovits, mas já estavam sendo investigados pelo cientista Victor Glukhovskiy e outros. Os geopolímeros fazem parte de uma classe de materiais com propriedades cimentícias, são materiais com grande potencial tecnológico por aceitarem em sua formulação matérias-primas naturais ou resíduos industriais de diversas fontes, desde que os resíduos sejam ricos em aluminossilicatos amorfos ou semicristalinos e que tenham passado por tratamento térmico, o que os torna mais reativos para posteriormente sofrerem ativação através de uma fonte altamente alcalina.

Nos trabalhos de Purdon (p. 191-202, 1940) *apud* Torgal *et al.* (2008), estão registrados dados que levaram a obter algumas informações iniciais sobre os materiais obtidos por ativação alcalina. Purdon utilizou escórias industriais ativadas com hidróxido de sódio e suas pesquisas concluíram que hidróxidos de metais alcalinos participam no processo de reação como catalisadores.

Na década de 50, o pesquisador Vitor Glukhovskiy, da Ucrânia, propôs através de seus estudos realizados em amostras de construções antigas um novo ligante desenvolvido por processos alcalinamente ativados. V. Glukhovskiy foi o primeiro pesquisador a enfatizar que, a partir de transformações geológicas de determinadas rochas vulcânicas em zeólitas, ocorre a formação de rochas sedimentadas em baixa pressão e temperatura (KOMNITSAS *et al.* 2007). O mesmo pesquisador caracterizou amostras de cimentos antigos através de Difração de Raios X, Microscopia Óptica e eletrônica, entre outras técnicas; resultando na

detecção de fases cristalinas de géis de silicatos cálcicos semelhantes às fases dos cimentos modernos do tipo Portland.

A analcíte e a sodalite são as rochas que predominam na matriz zeolítica dos cimentos antigos. A analcíte foi a zeólita que permitiu compreender a formação da estrutura tridimensional dos ligantes antigos. As análises de difração de raios X possibilitaram a detecção do carácter amorfo, o que permitiu a compreensão de que as zeólitas destes materiais foram formadas pela reação ao longo do tempo e não haviam sido usadas como materiais de origem.

Dyer (1988) *apud* Pinto (2004) relata que as zeólitas são grupos de aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (...) formam-se na natureza, por exemplo, pela interação entre cinzas vulcânicas muito finas e praticamente amorfas em ambientes lacustre de carácter alcalino (águas com elevado teor de carbonato e bicarbonato de sódio). É possível também obter zeólitas nas mesmas condições a partir de sílica biogênica (esqueletos de radiolários e foraminíferas), certas argilas, feldspatos e algumas formas de quartzo.

A partir de suas descobertas Glukhovsky sintetizou um material com propriedades cimentícias. “Solo Cimento” foi o nome que o cientista atribuiu ao novo ligante produzido; “solo” por sua semelhança com rochas naturais e “cimento” por possuir propriedades ligantes. Os primeiros “solos-cimentos” obtidos por Glukhovsky eram sintetizados utilizando resíduos industriais com quantidades atrativas de álcalis e aluminossilicatos moídos (TORGAL *et al.*, 2008). Segundo Pinto (2004), os “solos-cimentos” são compostos ricos em cálcio em conjunto com fontes de aluminossilicatos, com significativa quantidade de álcalis principalmente provindos de óxido de sódio e potássio e sua composição química pode ser descrita pela fórmula:  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Na década de 70, o cientista Joseph Davidovits, incentivado pela necessidade de formular materiais resistentes ao fogo, pois havia uma onda de incêndios na França, iniciou suas pesquisas sobre materiais inorgânicos (DAVIDOVITS, 2002b). Ele estudou algumas amostras de cimentos antigos, por apresentarem pouco desgaste e alterações químicas, mesmo sendo expostos a ambientes físicos e agressivos por longos períodos de tempo. Entre as amostras estudadas havia

fragmentos de algumas Pirâmides do Egito e algumas amostras de Jericó que foram datadas de 7000 a.C..

As amostras das pirâmides foram utilizadas para análise por serem construções bastante antigas e porque Davidovits estudava sua teoria de que as Pirâmides do Egito foram construídas através de fundição local. Suas pesquisas identificaram concretos elaborados a partir de calcários caulíníficos com hidróxido de sódio. Após passarem por análises químicas e mineralógicas, Davidovits constatou que, nas microestruturas dos materiais analisados, existia material amorfo composto de aluminossilicatos (DAVIDOVITS, 2002a). Outra conclusão das experiências de Davidovits foi a identificação de folhas fossilizadas aleatórias, ao contrário das folhas das rochas naturais (TORGAL *et al.*, 2010).

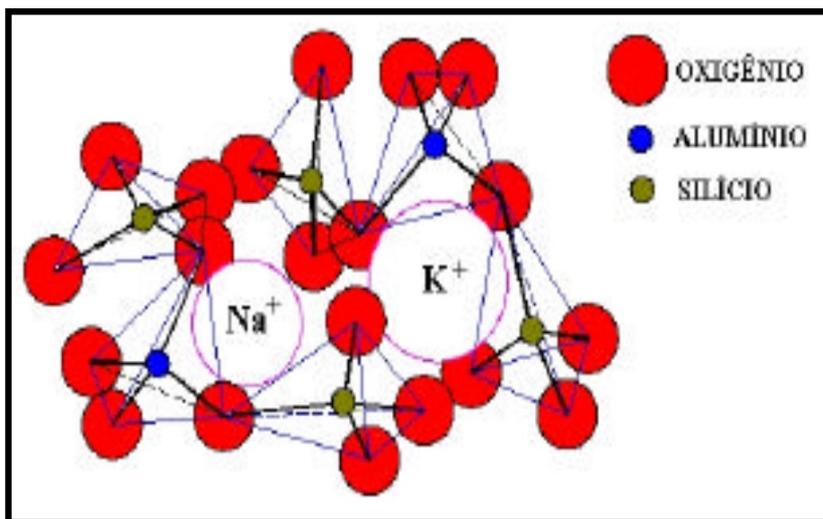
Estudando a síntese das zeólitas Davidovits pode constatar que a geoquímica dessas rochas ainda não havia sido sintetizada para produzir polímeros minerais inorgânicos (DAVIDOVITS, 2008). De posse dessas descobertas e, ainda a partir de algumas pesquisa existentes sobre a reação da caulinita com hidróxido de sódio (NaOH) a 100-150 °C, resultando na policondensação da sodalite hidratada e hidrosodalite, pela reação:  $\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O})_n$ , o cientista inicia a formulação de um novo cimento através da ativação da caulinita, baseado no princípio de produção dos cimentos antigos e na geoquímica e geosíntese de zeólitas naturais (DAVIDOVITS, 2008).

Os materiais ativados alcalinamente com intenção de produzir materiais cimentícios de certo modo pode ser considerado como uma zeólita em que não foi alcançada a última etapa que é a cristalização. Para produção de zeólitas a taxa de reação deve ser rápida no início, mas extremamente lenta após o endurecimento do material (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2005).

Em 1978, o novo material foi formulado e composto por uma fonte de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfos e uma solução alcalina ativadora em formulações pré-determinadas. Foi então denominado “geopolímero” conforme acima citado, “geo” para simbolizar a semelhança com materiais geológicos (BUCHWALD *et al.*, 2005) e “polímero” baseado na química dos silico-aluminatos, sendo que, através destes, surgiram os polissilatos, abreviatura de silício-oxo-aluminato (Si-O-Al).

Os “polissilatos” são anéis de polímeros formados entre  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  em coordenações tetraédricas com quatro oxigênios (DAVIDOVITS, 2002b). Quando se faz a mistura do aluminossilicato e a solução alcalina, é desencadeada uma reação, e após uma variação de tempo irá resultar em uma rede de aluminossilicato (BUCHWALD *et*

al., 2005). A presença de alumínio na rede gera um déficit de carga -5 no Al e -4 no Si, fazendo-se necessária a presença de um cátion de compensação para manter a neutralidade. Conforme a base utilizada para ativação teremos um íon disponível, por exemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , que irão equilibrar as cargas de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  ficando presentes nas cavidades das estruturas. O processo pode ser visualizado na ilustração da Figura 1.

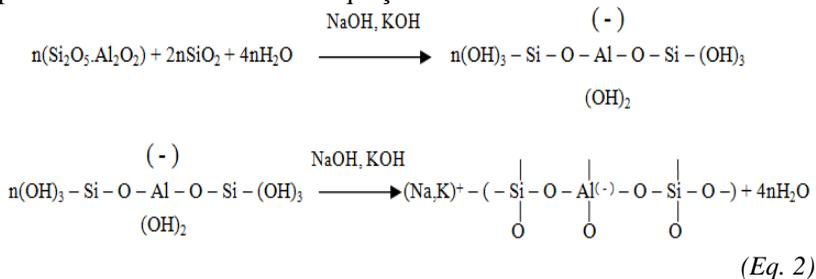


**Figura 1: Representação Esquemática do Arranjo Espacial da Estrutura do Geopolímero (PEREIRA, 2005)**

Para Davidovits (1991) os geopolímeros não têm composição estequiométrica, a geopolimerização pode ser considerada análoga das zeólitas; quando submetidos à análise microestrutural, a química entre os dois materiais é bastante semelhante, no entanto as estruturas e composições são diferentes. Os geopolímeros compreendem estruturas de amorfo a semicristalino e sua fórmula empírica está descrita na equação 1,



onde  $z$  é 1, 2 ou 3,  $M$  é o cátion do metal alcalino,  $n$  é o grau de policondensação. Segundo Davidovits (1988), a reação é endotérmica e pode ser descrita conforme a equação 2.



As proporções entre Si/Al na rede não são menores que 1, valores menores implicariam na colocação de dois tetraedros de alumínio vizinhos, e de acordo com a *Regra de Lowenstein* ligações entre Al-O-Al não são permitidas devido a repulsão eletrostática. A regra exige que cada um dos átomos de Al sejam ligados por oxigênios a quatro átomos de Si, portanto o valor entre Si/Al é sempre maior ou igual a 1.

Os polissialatos podem ser distinguidos em: PS→Poli (sialato), PSS→Poli (sialato-siloxo) e PSDS→Poli (sialato-disiloxo) (KOMNITSAS *et al.*, 2007). Conforme podemos visualizar na Figura 2.

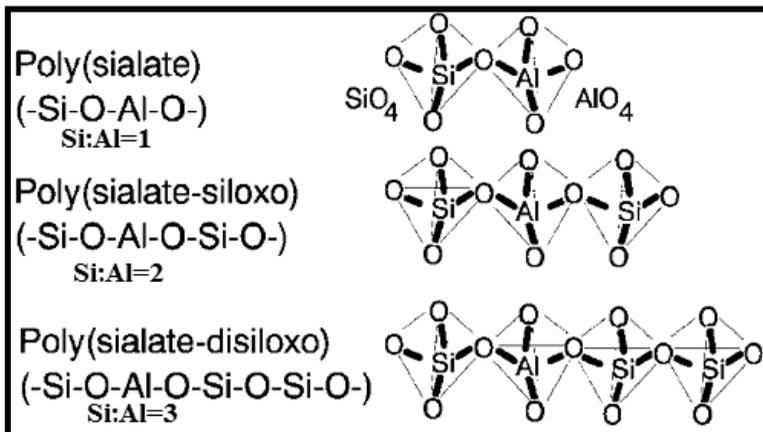


Figura 2: Polissialatos: PS, PSS, PSDS (Davidovits, 2002).

Para Davidovits (2008) os geopolímeros devem ser considerados como novo material, nova pasta, novo cimento. Para ele geopolímeros podem receber todas essas atribuições. Atualmente, os geopolímeros são conhecidos por uma série de nomes, entre eles: cerâmicas alcalinas, hidrocerâmicas, cimentos ativados alcalinamente, polímeros inorgânicos entre outros. Mas é importante salientar que em todos os casos é essencial a ativação alcalina (DAVIDOVITS, 2005). Para Duxson *et al.* (2007) apud Komintzas *et al.* (2007) “polímeros inorgânicos” é o termo que melhor se aplica para nomear os geopolímeros.

Muitos estudos abordam o poder reativo dos aluminossilicatos amorfos existentes nos materiais naturais ou em materiais que passaram por tratamentos térmicos, como escórias de alto forno, cinzas volantes, cinzas pesadas, escombros de cimento, cinzas vulcânicas, metacaulinos, pó de vidro, resíduos cerâmicos, algumas argilas ricas em caulinita, etc. Entre as fontes de aluminossilicatos mais investigadas, pode-se citar: cinzas volantes providas da queima do carvão mineral, escórias de alto forno e metacaulim. Xu e Van Deventer (2000) apud Komnitsas (2007), relatam que os materiais que sofreram tratamento térmico modificam parte de sua estrutura, em estruturas amorfas, processo esse que aumenta o potencial reativo devido às reservas de energia armazenada no processo. Apesar de existirem semelhanças na estrutura molecular das diversas fontes de aluminossilicatos, as diferenças nas propriedades dos materiais geopoliméricos de diferentes matérias-primas são claramente evidenciadas (DUXSON *et al.*, 2006).

Existem fatores que precisam ser analisados ao escolher a matéria-prima para produção de geopolímeros e que são considerados essenciais para o processo de polimerização, entre eles: teor de sílica reativa (amorfa), teor de fase vítrea e distribuição de tamanho de partículas (FERNÁNDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2004).

O processo de geopolimerização é rápido, após ser processada a mistura entre o sólido, que é a fonte de aluminossilicato, e o ativador alcalino escolhido, em poucos segundos inicia-se a dissolução das partículas, reorganização e gelificação. O tempo de pega normalmente demora cerca de 90 minutos e, em aproximadamente 4 horas, a matriz sofre endurecimento (o tempo é variável dependendo da matéria-prima inicial e condições de processamento), não permitindo a formação de estrutura cristalina. A estrutura amorfa dos geopolímeros adquirida devido ao rápido endurecimento da matriz é uma das principais diferenças entre os geopolímeros e a estrutura cristalinadas zeólitas.

A partir das descobertas dos materiais geopoliméricos o interesse em desvendar os mecanismos que envolvem esses materiais e elaborar

novas formulações geopoliméricas se expandiram. Em 1988, J. Davidovits organizou na França a primeira conferência sobre os materiais inorgânicos; em 1999 foi organizada a segunda conferência que aconteceu em Saint-Quentin; em 2002 foi realizada na Austrália, pelo pesquisador J.S.F. Van Deventer, a terceira conferência internacional sobre geopolímeros e a quarta conferência aconteceu em 2005 organizada pelo *Geopolymer Institute* (DAVIDOVITS, 2008). O assunto está sendo cada vez mais fundamentado e a diversidade de materiais utilizados favorece a possibilidade de produção, uma vez que os geopolímeros não exigem matéria-prima com alto grau de pureza e uniformidade.

Os avanços nas pesquisas envolvendo materiais poliméricos inorgânicos demonstram algumas das iniciativas da comunidade científica, motivadas pelo interesse em criar novos materiais para serem produzidos de maneira sustentável.

### 3.3 MATÉRIAS-PRIMAS SÓLIDAS QUE PODEM SER UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS

A seguir serão relatadas algumas características sobre os principais materiais utilizados para produzir geopolímeros, incluindo os materiais utilizados para esta pesquisa.

#### 3.3.1 Escórias de Alto Forno

As escórias de alto forno são resíduos gerados pela indústria do aço e tem como seus principais constituintes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . São potencialmente reativas para sofrer ativação alcalina e produzir geopolímeros, por possuírem 95% de material vítreo em sua microestrutura. A explosão vítrea ocorre quando o ácido argiloso do minério de ferro ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e óxidos básicos ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ) combinam-se em altas temperaturas, cerca de 1600-1700°C, e é resfriado repentinamente a menos de 800°C (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2009). As escórias saem do forno a aproximadamente 1700°C e, conforme o resfriamento será o resultado da composição mineralógica das escórias. Se for resfriada rapidamente o principal constituinte será vítreo, pois neste caso não há tempo para formação de cristais. Nesse caso, a energia é retida e a escória se torna termodinamicamente menos

estável e potencialmente apta para produção de ligantes hidráulicos. No entanto, ao ser resfriada lentamente a composição é em grande parte cristalizada, podendo ser utilizada como agregado (MOREIRA, 2006).

O pesquisador Glukhovskiy, em 1957, foi o primeiro a produzir um ligante a partir da ativação de escórias. Para o cientista Davidovits (2011), a reatividade da escória a torna apta para sofrer ativação alcalina, segundo ele as escórias são rentáveis e é possível produzir materiais poliméricos a partir de escórias em pequena variação de tempo e em temperatura ambiente.

Apesar das escórias serem encontradas em grande quantidade, sua utilização está sendo limitada, pois as escórias já estão sendo recicladas pelas indústrias cimenteiras. Porém esse breve relato sobre as escórias se fez necessário por se tratar de um subproduto com grande contribuição na história das pesquisas relacionadas com materiais geopoliméricos.

### **3.3.2 Cinzas: Subproduto da Queima do Carvão Mineral**

Inicialmente se faz necessário um breve histórico sobre o carvão mineral, uma vez que as cinzas tanto volante como pesadas são produzidas a partir da queima do carvão mineral, e são atualmente extremamente atrativas para produção de geopolímeros ou como suplemento na indústria de cimento.

#### ***3.3.2.1 Carvão Mineral***

O carvão mineral é formado pelo acúmulo de vegetais nos pântanos depois de um grande período de tempo, milhões de anos, portanto são de origem orgânica. Segundo as definições geológicas não são rochas autênticas, porém, estão em estado sólido e alterados de sua origem, ficando assim incluídos nas rochas sedimentárias (SCHUMANN, 1989).

O carvão mineral produzido é dividido em dois tipos, o carvão energético, que é destinado às termelétricas e o metalúrgico destinado principalmente à fabricação de agregados siderúrgicos e produtos carboquímicos.

A queima do carvão mineral gera grandes quantidades de resíduos, entre eles as cinzas leves (*fly ash*), transportadas pela fumaça e capturadas em precipitadores e as cinzas pesadas (*bottom ash*), que

ficam depositadas no fundo das caldeiras e são transportadas até as bacias de sedimentação. Esses resíduos se acumulam no meio ambiente causando poluição do ar, do solo e da água, sendo de fundamental importância uma destinação adequada, consciente e benéfica, tanto do ponto de vista ambiental, como econômico.

### 3.3.2.2 *Cinzas Volantes e Cinzas Pesadas*

Com a queima do carvão mineral, grandes quantidades de cinzas são geradas. Alguns dados demonstram que, a partir de 1998, a produção de cinzas passou de 390 milhões de toneladas por ano, mas sua utilização como subproduto ainda é deficiente em alguns países (HARDJITO *et al.*, 2004). Até 2010 as quantidades ficavam na faixa de 800 megatoneladas, destas, em média, apenas 25% eram utilizadas como substituto parcial do cimento, o resto do montante é acumulado em depósito, causando problemas como poluição do ar, contaminação das águas, entre outros (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2005).

As cinzas volantes estão sendo pesquisadas há algum tempo e elas têm-se demonstrado excelente fonte de aluminossilicato para sofrer ativação alcalina e posteriormente geopolimerização, devido ao fato de possuírem em sua estrutura material amorfo e tamanho de partículas adequado ao processo. É importante ressaltar que as cinzas volantes são em sua maioria adequadas para sofrerem ativação.

Ao sofrer a combustão, o carvão mineral gera também cinzas pesadas ou cinzas de fundo, as quais ficam depositadas no fundo das caldeiras e são transportadas até as bacias de sedimentação. As cinzas pesadas são fontes ricas de sílica e alumina, substratos essenciais para produção de materiais geopoliméricos. No entanto, as mesmas ainda não são bem aceitas para adição no cimento convencional, por serem mais porosas e exigirem mais água na mistura. As cinzas pesadas se diferem das cinzas volantes mesmo sendo geradas pela mesma fonte (queima do carvão mineral), pois em termos de características e propriedades elas possuem grandes fragmentos e poucas partículas finas e também menor fase vítrea (SATHONSAOWAPHAK *et al.*, 2009).

Para Metha *et al.*, (p.297, 1994) a cinza pesada faz parte do material fundido que é transportado para zonas de temperaturas mais baixas, onde solidifica aglomerados de partículas esféricas de vidro.

Na cinza pesada, as partículas são maiores e irregulares, com poros e cavidades; porém após processadas em tamanho de partículas adequado, as cinzas pesadas se transformam em material pozolânico,

com alta reatividade para ser utilizado como subproduto na produção de geopolímeros (CHINDAPRASIRT *et al.*, 2009). A moagem das cinzas por tempo prolongado provoca redução da trabalhabilidade da pasta geopolimérica. Sendo assim, é importante um controle na moagem das cinzas.

A cinza pesada possui características satisfatórias para sofrer ativação alcalina, bastando para isso adequar o tamanho das partículas (SATHONSAOWAPHAK *et al.*, 2009). No entanto, as cinzas pesadas necessitam maior concentração de ativador alcalino para que a sílica e a alumina presente na microestrutura seja dissolvida (CHINDAPRASIRT *et al.*, 2009).

Conforme dados da Tabela 2, resultado de um ensaio de Fluorescência de Raios X de um lote de cinza pesada da região Sul do Brasil, é possível perceber a disponibilidade de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentes na cinza pesada; juntos, os dois componentes majoritários, representam 77.16% do total da composição da cinza pesada.

**Tabela 2: Análise química, em óxidos, de cinza pesada**

Constituintes	Cinza Pesada (%)	Constituintes	Cinza pesada (%)
$\text{SiO}_2$	54.34	$\text{TiO}_2$	1.07
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22.82	$\text{MnO}$	0.52
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	9.96	$\text{K}_2\text{O}$	2.4
$\text{CaO}$	1.55	$\text{P}_2\text{O}_5$	0.06
$\text{Na}_2\text{O}$	0,17		
$\text{MgO}$	0.03	P.F.	7.07

Fonte: *Kniess (2002)*

A presente pesquisa utilizou a cinza pesada como principal fonte de matéria-prima para produção de material geopolimérico, por estar disponível em grande quantidade na região em estudo (Sul do Brasil) e por haver poucas pesquisas utilizando a cinza pesada na produção de novos ligantes. A pesquisa é pontual, por se tratar de matéria-prima de determinada região, mas suas formulações podem ser adaptadas, conforme as características físicas e químicas da matéria-prima disponível em diversas partes do planeta.

### 3.3.3 Metacaulim

O metacaulim é uma matéria-prima utilizada em diversos estudos envolvendo ativação alcalina, e provém da desidroxilação do caulim. O Brasil produz cerca de 0,8 milhões de toneladas/ano de caulim (NITA, 2006). O caulim é um minério e sua microestrutura é composta por silicatos hidratados de alumínio, tendo como um dos principais constituintes a caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), mas também pode ser formado pela haloisita ( $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{nH}_2\text{O}$ ). Sua composição é geralmente expressa em óxidos, o que não descarta a possibilidade de alguns elementos encontrarem-se em formas mais complexas e muitas vezes não catalogadas. Sua coloração é branca, o ponto de fusão está na faixa de 1650 a 1775°C, comparado com outras argilas o caulim possui baixa resistência e granulometria mais grosseira, em sua estrutura apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas (MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, 2011).

As propriedades do caulim são atrativas para diversas aplicações em função de suas características como alvura, maciez, baixa condutividade elétrica, é inerte e não abrasivo. Uma das aplicações usuais do caulim está no processo de produção de papel, onde o caulim é utilizado como enchimento (carga) para reduzir a quantidade de celulose e melhorar as características e como tinta de revestimento (LUZ *et al.*, 2009). O caulim também faz parte da matéria-prima para revestimentos cerâmicos; na medicina é usado como absorvente de toxinas do aparelho digestivo, desinfetantes, cosméticos e luvas cirúrgicas; seu uso também está inserido na produção de borrachas de alta qualidade; pós dentifrícios; carga de gesso para paredes; endurecedor na indústria têxtil, entre outros (MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, 2011).

O caulim é um dos constituintes do cimento Portland branco e, por possuir em sua fórmula silício e alumínio, vem sendo estudado por diversos pesquisadores como uma das matérias-primas atrativas para produção de geopolímeros. No entanto, para produção de geopolímeros o caulim passa por tratamento térmico, em temperaturas pré-definidas dependendo da origem e dos equipamentos utilizados, para sofrer desidroxilação e transformar-se em metacaulim. O processo de desidroxilação torna o material mais reativo e apropriado para sofrer ativação alcalina.

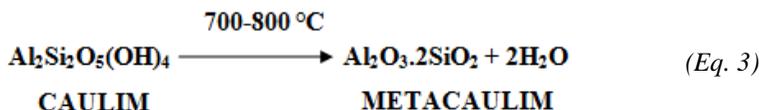
O metacaulim possui em sua composição elementos essenciais para produção de geopolímeros, entre eles  $\text{SiO}_2$ , cerca de 52%, e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com aproximadamente 40%. Os outros 8% são considerados impurezas, e os elementos que as compõem são quartzo e outros argilominerais como o feldspato, a mica, gipsita, ferro e materiais orgânicos (NITA, 2006).

O pesquisador Davidovits utilizava principalmente caulinita calcinada (metacaulim) como fonte de aluminossilicato para sintetizar geopolímeros. Muitos outros pesquisadores realizaram seus estudos tendo como foco o metacaulim como fonte principal de aluminossilicato, para esses pesquisadores a metacaulinita forma espécies que definem a estrutura geral dos geopolímeros (KOMNITSAS *et al.*, 2007).

Para Davidovits (1999) o método para calcinação do caulim é simples, podendo ser realizado em laboratório de médio porte. Ele atribuiu o nome de “kandoxi” para a matéria-prima resultante da calcinação realizada. Em seus estudos calcinou a caulinita a 750 - 800°C por 6 horas, temperatura que considera ideal. Relata ainda, que, temperaturas entre 550-650°C ou maiores que 900°C, provocam um déficit na desidroxilação. Quando calcinadas em temperaturas maiores 1000-1100°C, o material resultante será composto em grande quantidade de mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ).

Entre 700-800°C o material adquire alta reatividade. Nesse processo o caulim perde cerca de 13,76 em massa. (SHVARZMAN *et al.*, 2003 *apud* NITA, 2006).

O processo de desidroxilação do caulim passando a metacaulim pode ser descrito pela equação 3.



Um dos fatores do mecanismo de reação para que haja polimerização é a quantidade de íons lixiviados de silício e alumínio. Quanto mais íons disponíveis para reagir, maior será a formação de redes tetraédricas e, conseqüentemente, maior será a resistência mecânica do polissialato. Como o metacaulim dispõe de grande quantidade de aluminossilicato amorfo, é de substancial importância sua adição como uma das matérias-primas do estudo em questão.

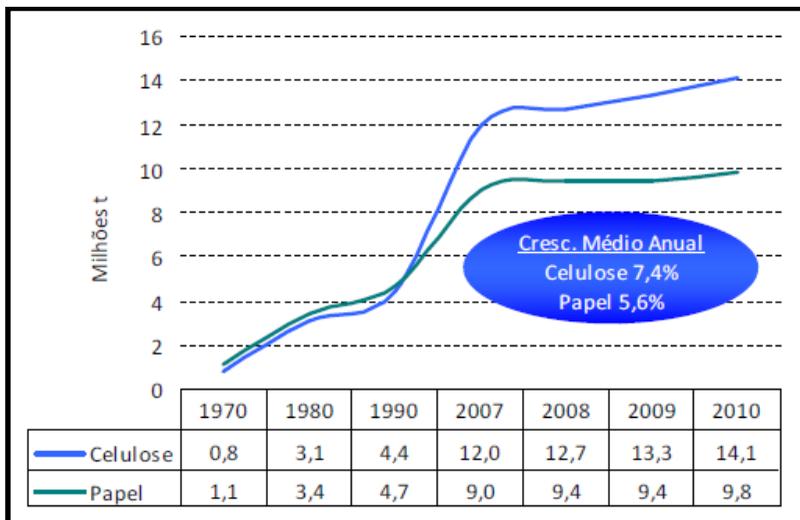
Uma pesquisa feita com 16 diferentes fontes de aluminossilicato para produção de geopolímeros revelou a necessidade de adicionar metacaulinita para formar gel e observaram que existe boa sinergia entre diferentes fontes de aluminossilicato. A adição de caulinita é necessária para aumentar a taxa de dissolução da alumina e melhorar a polimerização, porém em quantidades não muito elevadas, para não provocar maciez na estrutura, o que inviabiliza seu uso para aplicações em construção (XU e VAN DEVENTER 2002 *apud* KOMNITSAS *et al.*, 2007).

O metacaulim utilizado como suplemento de aluminossilicato amorfo para essa pesquisa, que será ativado alcalinamente junto com a cinza pesada, foi sintetizado a partir de resíduos de indústrias de papel.

### ***3.3.3.1 Indústria de Papel***

As indústrias de papel produzem milhões de toneladas ano, para suprir a demanda de papel no mundo. Segundo dados da BRACELPA, em 2009, foram produzidos mundialmente 177.957 milhões de toneladas de celulose e 370.687 milhões de toneladas de papel.

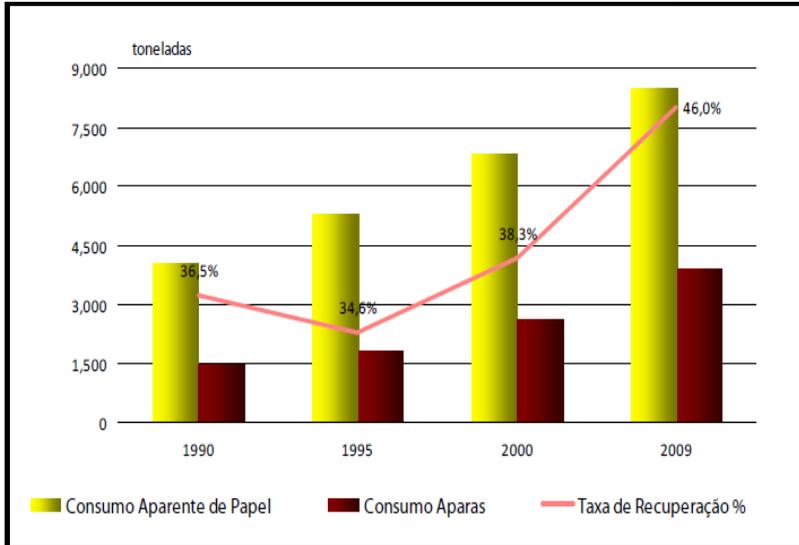
Segundo dados estimativos das Organizações das Nações Unidas (ONU), o crescimento da população mundial até 2050 deve chegar a 9 milhões de pessoas. Sendo assim, a demanda no setor de produção de papel e celulose deve crescer ainda mais. As indústrias brasileiras em 2010 produziram 14.1 milhões de toneladas de celulose e 9.8 milhões de toneladas de papel (BRACELPA, 2011). No Brasil, esse setor tem tido um crescimento gradativo, as previsões é que até 2023 a produção papelreira cresça 1.5% ao ano; destes, uma grande parcela é exportada para outros países. Os dados da tabela e as curvas da Figura 3 apresentam dados do crescimento no setor de celulose e papel nas ultimas décadas.



**Figura 3: Crescimento nas últimas décadas no setor de produção brasileira de celulose e papel (Fonte: BRACELPA)**

A produção de papel gera uma enorme quantidade de resíduos e rejeitos, do começo da produção até o produto final, como, por exemplo, as aparas, restos de florestas, licor preto e outros. As aparas são geradas em grandes quantidades, algumas são recuperadas na própria empresa; outras, encaminhadas para o processo de recuperação em outras indústrias. Outra forma de recuperação de papel é através da reciclagem.

Em 2010 foram recuperados 4 milhões de toneladas de papel, cerca de 45% do consumo aparente (BRACELPA, 2011). Os dados de recuperação estão explanados no gráfico da Figura 4.



**Figura 4: Taxas de Recuperação de Papéis Recicláveis (Fonte: BRACELPA, 2011)**

Através dos dados acima citados foi possível evidenciar que a produção de papel, além das milhões de toneladas de papel, que é o produto de interesse, gera também enormes quantidades de resíduos. Os métodos de recuperação auxiliam na economia da madeira para produção de celulose. Porém, as indústrias que utilizam aparas de diferentes tipos para produção de papel geram também, entre outros, um resíduo rico em celulose, caulim e carbonato de cálcio.

Sendo assim, a pesquisa tecnológica concentrou esforços na investigação das características físicas e químicas dos resíduos gerados na produção de papel através da recuperação de aparas de algumas indústrias da região de Santa Catarina, e é esse resíduo que foi sintetizado. Assim, o produto final obtido após o processamento é o metacaulim, rico em aluminossilicato amorfo (provindo do caulim), que juntamente com a cinza pesada foi utilizado como matéria-prima para produção de geopolímero.

### 3.4 ATIVADORES ALCALINOS

Como já foi citado no escopo desse trabalho a geopolimerização é um processo que ocorre em condições altamente alcalinas entre aluminossilicatos que passaram por tratamento térmico e bases fortes como Hidróxido de sódio e de potássio. Estas são as mais citadas na literatura, podendo ser usadas como ativador simples ou composto com silicato de sódio e de potássio, sendo que os ativadores compostos são considerados mais eficientes. Nesse tópico serão relatados os tipos e a influência dos ativadores na estrutura geopolimérica, devido a sua importância como elementos fundamentais no processo de geopolimerização.

Em 1940, Purdon ao testar escórias para adicionar ao cimento, em determinado momento de sua pesquisa observou que estas reagem com substâncias alcalinas e formavam uma liga com rápido endurecimento (DAVIDOVITS, 2008). Esse foi o início para muitas subsequentes pesquisas sobre o poder das bases fortes sobre os materiais aluminossilicatados.

A ativação alcalina é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (amorfas, parcialmente amorfas ou metaestáveis) em um compactado material cimentício (PALOMO *et al.*, 1999). Ao entrar em contato com uma solução alcalina as espécies de aluminossilicatos dissolvem-se, pois ocorre a lixiviação de  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$ , para que haja êxito nesse processo a concentração do ativador deve ser elevada (RATTANAASK *et al.*, 2009). Havendo êxito, ocorrerá a quebra das ligações originais da matéria-prima.

Alguns autores acreditam que o início da dissolução se processa na presença de íons hidroxila ( $OH^-$ ). Maior quantidade de íons ( $OH^-$ ) permite que a dissolução dos aluminossilicatos seja facilitada, aumentando o grau de polimerização (DAVIDOVITS, 1988; PHAIR, 2000; YIP, 2005 *et al.*, *apud* KOMNITSAS *et al.*, 2007). A hidroxila funciona como um catalisador (DUXSON *et al.*, 2006; TORGAL *et al.*, 2008a). A ativação independe dos cátions alcalinos e alcalinos terrosos ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ,  $NH_4^{++}$ ,  $H_3O^+$ ); pode ser utilizado qualquer cátion, provindo de fonte alcalina. No entanto, o  $Na^+$  e  $K^+$  representam a grande maioria dos estudos. Para favorecer a escolha é importante conhecer o material de origem e o tipo de geopolímero que se pretende produzir.

O ativador ideal é aquele que está na concentração suficiente para que ocorra balanceamento das cargas de  $Si^{4+}$  e  $Al^{3+}$  nos tetraedros (a carga negativa sobre o grupo  $AlO_4^-$  é responsável pelo balanceamento

da carga  $\text{Na}^+$  e/ou  $\text{K}^+$ ). O excesso de ativador pode formar carbonato de sódio em contato com o ar (KONMITSAS *et al.*, 2007).

O mesmo pesquisador acredita que o tamanho do cátion também interfere no sistema; quanto maior o tamanho do cátion maior a formação de oligômeros. O cátion de  $\text{Na}^+$ , é menor que o cátion de  $\text{K}^+$ , o que se pode concluir é que o  $\text{K}^+$  produz maior grau de condensação. Porém, nos estudos de DUXSON *et al.*, (2006), o mesmo relata que não foi observado qualquer mudança ao trocar de cátion e concorda que o  $\text{K}^+$ , por ser maior, tem tendência de formar mais oligômeros; em contrapartida, o  $\text{Na}^+$ , por ser menor, é capaz de migrar através da rede do gel úmido. O hidróxido de sódio aumenta a concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$ , o que corresponde a um aumento na resistência mecânica, isso porque a razão entre o  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  é um parâmetro importante para que ocorra a reação satisfatória, a baixa do  $\text{Na}_2\text{O}$  diminui o pH e afeta a cinética da reação (OLIVIA *et al.*, 2008).

Outro dado relevante é a concentração a ser usada, e a maioria dos autores trabalham com concentração de NaOH na faixa de 5-16 mols, RATTANASAK *et al.*, (2009); OLIVIA *et al.*, (2008); HARDJITO *et al.*, (2004); e de KOH na faixa de 4-8 mols (ZARARAKI *et al.*, 2009; NUGTEREN *et al.*, 2009).

A combinação de soluções é o que determina o produto e a força final dos geopolímeros. Quando combinados NaOH (hidróxido de sódio) e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (silicato de sódio) por exemplo, o material produzido é bem sólido, com poucos poros, existindo uma forte ligação entre a matriz geopolimérica e os agregados. (FERNÁNDEZ\_JIMÉNEZ, *et al.*, 2005).

### 3.5 VARIÁVEIS E FATORES QUE AFETAM O GRAU DE POLIMERIZAÇÃO E A RESISTÊNCIA DOS GEOPOLÍMEROS

Para que ocorra a geopolimerização o resultado final vai depender de algumas variáveis e de alguns fatores que envolvem todo processo, e irão definir a formação da estrutura e a resistência dos materiais, entre eles:

- natureza do sólido, fonte de aluminossilicato;
- concentração da solução ativadora;
- razão entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

- razão entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ;
- razão sólido/líquido (água e ativador);
- quantidade de água;
- quantidade de cálcio inserido no processo;
- temperatura, pressão e tempo de cura;
- utilização de superplastificantes, etc.

Entretanto, inseridas nestas variáveis podem existir outras que precisam ser avaliadas para melhorar os resultados, como quantidade de material amorfo e de cristalinidade; tamanho de partículas; quantidade de metal pesado inserido na matéria-prima, principalmente no caso de utilização de resíduos industriais. E ainda há a possibilidade de mistura entre duas fontes de aluminossilicatos que se torna outra variável e precisa ser ajustada dependendo das matérias-primas utilizadas. Existem também variações entre a matriz geopolimérica e o uso de agregados como areia e pedra, para confeccionar argamassas e concretos, porém nesta pesquisa foram estudadas somente variáveis que afetam a pasta geopolimérica.

Por esses motivos as pesquisas referentes aos materiais geopoliméricos devem ser bem exploradas para oferecer às indústrias muitas possibilidades de utilização dos materiais disponíveis.

A seguir serão descritas algumas explicações sobre as principais variáveis.

### **3.5.1 Natureza dos Materiais Sólidos, Proporções entre $\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ e entre os Ativadores**

A microestrutura e as propriedades dos geopolímeros dependem em grande parte da composição química das matérias-primas utilizadas, tanto da parte sólida como dos ativadores. Além disso, existe uma proporção adequada entre a sílica e a alumina e entre os ativadores utilizados, para que os geopolímeros resultantes adquiram as propriedades esperadas.

Matérias-primas de diferentes fontes podem ser utilizadas, porém possuem em sua estrutura diferentes composições e, conseqüentemente, irão produzir materiais geopoliméricos com diferentes propriedades. No entanto, todas as fontes de aluminossilicatos que passaram por tratamento térmico estão aptas para serem ativadas.

O tempo para que ocorra a formação da fase gel vai depender das condições de processamento das matérias-primas, composição do ativador e das condições de síntese (DUXSON *et al.*, 2006). A variação de tempo para configuração dos sistemas geopoliméricos é controlada pela alumina e aumenta com o aumento da razão entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  na mistura inicial. Se houver um aumento do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a razão baixa e os produtos resultantes adquirem menor força. Para Fletcher *et al.*, (2005) *apud* Komnitasas *et al.*, (2007), a alta da alumina na composição provoca redução na resistência.

Para Duxson *et al.* (2006), apesar das diferenças na estrutura molecular e na microestrutura dos materiais sintetizados a partir de diferentes fontes, o silício e o alumínio estão presentes em todos os sistemas, bastando adequar os materiais com o modelo conceitual de reação geopolimérica.

Apesar de existirem muitos estudos, a concentração exata do ativador ainda não foi definida. Isso porque, existem diferentes opiniões sobre o uso de diferentes ativadores e diferentes proporções, fato esse que causa dificuldade de elaborar um mecanismo genérico (PINTO, 2004).

A Tabela 3 expõe algumas proporções já utilizadas ou citadas na literatura por alguns pesquisadores que estudaram diferentes fontes de aluminossilicatos, ativados com solução alcalina, com o intuito de produzir materiais geopoliméricos. Através dos dados é possível observar que existem muitas proporções testadas, que podem servir de parâmetro para novas formulações.

**Tabela 3: Algumas proporções citadas ou utilizadas por alguns autores**

<b>Algumas relações já utilizadas ou citadas na literatura dos materiais geopoliméricos</b>				
<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>NaOH(M)</b>	<b>Temperatura(°C)/ tempo cura(hrs)</b>	<b>Referências</b>
3.7- 4.3	0.46- 0.62	-	85 / 4-72	(THAKUR <i>et al.</i> , 2009)
3.9	-	-	40 °C	(PROVIS <i>et al.</i> , 2006)
1.76	-	-		(NUGTEREN <i>et al.</i> , 2009)
3.0	-	-	65/4 e 22/72	(SILVA <i>et al.</i> , 2002)
2.04	0.46	12	85/5	(PALOMO <i>et al.</i> , 1999)
3.57- 4.23		5 -15	75/1	(SATHONSAOWAPHAK <i>et al.</i> , 2009)
2.3	0.85	14	70/24	(RICKARD <i>et al.</i> , 2008)
1.6	-	8	85/5-60	(FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ <i>et al.</i> , 2004)
4.05- 4.14	0.62-1.05	5, 10, 15	65/48	(CHINDAPRASIRT <i>et al.</i> , 2009)
2.63	-	4.17-6.81	60/72	(PANIAS <i>et al.</i> , 2006)
3.3- 4.5	0.8- 1.6	-		(KOMNITSAS <i>et al.</i> , 2007)
3.3- 4.5	0.8	5, 10, 15	-	(RATTANASAK <i>et al.</i> , 2009)
2.0- 3.5	-	8- 16	60/24	(HARDJITO <i>et al.</i> , 2004)
1.8- 1.9	1.0	-	25/24 - 50/24	(BARBIERI <i>et al.</i> , 2010)

### 3.5.2 Tamanho das Partículas do Material Sólido

O tamanho das partículas é fundamental para extensão da dissolução de aluminossilicato (KOMNITSAS *et al.*, 2007). Se as partículas forem grandes, como a reação de geopolimerização é um processo relativamente rápido, ao receberem a solução ativadora imediatamente começa ocorrer dissolução da fase amorfa, precipitação e posteriormente reorganização de uma nova estrutura inorgânica, em seguida o endurecimento. Com o endurecimento na interface entre as partículas, o líquido da solução não consegue penetrar nas partículas menores que estão inseridas dentro das partículas maiores, deixando assim as mesmas aprisionadas e sem reagirem, participando da reação apenas como um “*filler*”. Dentro desse contexto o material perde resistência, pois parte da matéria-prima disponível não irá participar da reação.

Se a matéria-prima estiver com partículas menores em sua maioria, aumenta a área de contato para que ocorra a geopolimerização e, conseqüentemente, a resistência do material.

Os estudos de Sathonsaowaphak e Chindaprasirt (2009), realizados com cinza pesada relatam que maior polimerização ocorreu quando apenas 3% do material ficaram retidos na peneira de 325 mesh (45 $\mu$ m), o que corresponde a tamanhos médios das partículas em torno de 15,7  $\mu$ m; quando partículas com tamanho médio entre 24,5 e 32,2 foram ativadas houve menor resistência mecânica no material sintetizado (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2004) para realização de sua pesquisa sobre geopolimerização de ligantes com cinzas, utilizou 90% das partículas com tamanhos inferiores a 45 $\mu$ m e 50% menores que 10  $\mu$ m. Partículas com tamanho médio de 29,21  $\mu$ m foram ativadas para realização dos trabalhos de (VARGAS *et al.*, 2006).

### 3.5.3 Propriedades Amorfas do Material Sólido

Os materiais que passaram por tratamento térmico, como escórias de alto forno, cinzas volantes, metacaulim entre outras fontes de aluminossilicatos, dependendo da cinética de calcinação que está envolvida para cada material, podem adquirir propriedades amorfas ou semicristalinas em sua estrutura, fator que permite aos materiais geopoliméricos maior reatividade durante o processo de produção. Os materiais que passaram por tratamento térmico possuem maior grau de polimerização comparado aos materiais não calcinados (PALOMO *et al.*, 1999; XU e VAN DEVENTER, 2000). O tratamento térmico em determinadas temperaturas ativa os materiais alterando a estrutura de cristalina para amorfa, devido à energia extra armazenada (XU e VAN DEVENTER, 2002). O material, após passar por tratamento térmico, se encontra num estado de alta entropia.

### 3.5.4 A influência da Água no Processo de Geopolimerização

A água pode afetar o desempenho dos materiais geopoliméricos de forma positiva ou negativa, independente da fase de processamento. Quando a água é utilizada em pequenas quantidades, os estágios de policondensação e endurecimento podem ser favorecidos. Em pequenas quantidades a água aumenta o poder de ativação; neste caso o Si e Al

presentes na reação dissolvem com maior rapidez, assim o sistema completo é acelerado, favorecendo a formação de oligômeros e o grau de polimerização. No entanto, se a água for utilizada em quantidades muito reduzida o efeito pode ser deletério, pois a água age como um transporte para o reagente atingir todas as regiões do sólido, se a água estiver em pequenas quantidades algumas partes do sistema não receberão o ativador, diminuindo o grau de polimerização e enfraquecendo o sistema (PANIAS *et al.*, 2006). Se a redução da água for muito acentuada prejudica a trabalhabilidade, eleva a viscosidade e reduz a dispersão (THAKUR *et al.*, 2009).

Por outro lado, quando o teor de água é elevado, existe a tendência de formação de cristais maiores, diminuindo a área de superfície específica, levando a diminuição na resistência do material sintetizado (OLIVIA *et al.*, 2008). A resistência à compressão é um dos fatores mais afetados pela variação da água no sistema.

Outra ocorrência que necessita de cuidados na produção de geopolímeros é a secagem muito rápida em temperaturas mais elevadas, pois a água é liberada muito rapidamente, não permitindo a cimentação completa, fator este que provoca rachaduras na estrutura (FORSGREN *et al.*, 2011).

A relação ideal entre sólidos e líquidos é de 2,05 g/ml, se os materiais de origem forem cinza ou escórias (PANIAS *et al.*, 2006).

### **3.5.5 Influência da Temperatura, Pressão e Tempo de Cura**

A temperatura de cura é outro fator importante para ser analisado no processo de geopolimerização. Para Hardjito *et al.* (2007), a cura acelerada aumenta a resistência mecânica, isso porque a energia necessária para dissolução de cinzas é um processo endotérmico. O aumento da temperatura pode acelerar a velocidade da reação, resultando em maior resistência à compressão (HARDJITO *et al.*, 2006). No entanto, um aumento elevado da temperatura faz com que as amostras sofram rápida perda de umidade que é um fator importante para que ocorra maior polimerização conforme está descrito no tópico (3.5.4) sobre a influência da água.

Práticas de cura adequada são importantes para alcançar desempenho mecânico e durabilidade por longo período de tempo. A temperatura ideal de cura para o máximo de resistência à compressão obtida, é de 85°C, por um período de 4 a 72 horas (THAKUR *et al.*, 2009). Para Hardjito *et al.* (2004) a temperatura preferencial deve estar

entre 30 e 90 °C de 6 - 96 horas. PALOMO *et al.* (1999) obteve 40 Mpa com cinzas volantes ativadas por 2 horas a 85 °C.

O tempo de cura é de importância fundamental para definir a colocação, transporte e compactação dos materiais cimentícios (PINTO, 2004).

Os trabalhos disponíveis na literatura sobre materiais geopoliméricos dispõem de muitos relatos sobre geopolímeros curados em elevadas temperaturas e com muitas variações de temperatura e de tempo, mas para que haja uma aceitação do novo cimento pelas indústrias é importante que a cura seja praticada em temperatura ambiente (HARDJITO *et al.*, 2006). A cura em temperatura ambiente é desejável, pois não requer gasto energético externo e permite ao novo cimento uma comparação equivalente aos cimentos tradicionais.

### 3.5.6 Influência do Óxido de Cálcio

O cálcio presente na matéria-prima ou no ativador alcalino como solução de hidróxido de cálcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou em conjunto com outros ativadores tem sido objeto de muitos estudos. É importante salientar que nos estudos sobre os materiais alcalinamente ativados duas linhas de pesquisa são estudadas, uma com a presença de cálcio iniciada pelo pesquisador Vitor Glukhovsky e sua equipe na Ucrânia, e sem a presença de cálcio estudada e patenteada pelo pesquisador J. Davidovits na Europa e nos Estados Unidos.

Após estudar os cimentos antigos, Davidovits formulou uma espécie de material cimentício isento de cálcio, tendo em vista as limitações dos cimentos do tipo Portland, procurou enfatizar em seus materiais um comportamento mais estável e neutro em que o cálcio foi dispensado. Para isso utilizou materiais ricos em aluminossilicatos, cuja presença se encontra em abundantes quantidades na crosta terrestre, em relação aos materiais utilizados para produzir os cimentos convencionais (PINTO, 2004).

Compostos solúveis de metais alcalinos em conjunto com sistemas de alumino-silicatos, sem a presença de cálcio, como as cinzas vulcânicas, ou certas cinzas volantes, os metacaulinos, as argilas calcinadas, e outros. Trata-se de sistemas de materiais alcalinos ricos em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com composição:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  ou compostos

ricos em cálcio: cal, cimento Portland, cimentos aluminosos, escórias de alto forno, etc., envolvendo materiais alcalino-terrosos com um significativo teor em cálcio, com composição química do tipo  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (PINTO, 2004).

Alguns autores defendem que a presença do cálcio aumenta a resistência à compressão devido à formação de uma estrutura compacta, com menor porosidade, se for praticada a baixas temperaturas. A concentração de cálcio na reação de geopolimerização é de grande importância, sua presença pode complicar muito a análise desses sistemas (PROVIS *et al.*, 2006). A alta concentração de cálcio pode melhorar a resistência inicial, no entanto pequenas quantidades levam a um aumento da força em fases posteriores. Uma troca de 10% de cálcio com as fontes de aluminossilicato parece ser favorável. (KUMMAR *et al.* 2005; VAN JAARVELD *et al.* 2003; *apud* KOMNITSAS *et al.*, 2007).

Para Skaf (2008), é possível que os íons de cálcio interajam na estrutura de Si-O-Al-O para compensar a carga nos átomos de alumínio, compensação esta que é feita pelo íon de  $\text{Na}^+$  ou de  $\text{K}^+$ , dependendo do ativador utilizado. O mesmo autor cita estudos de GOLLEY (2003), WALLAT e RANGAN (2006), onde os pesquisadores sugerem que a presença de cálcio nas cinzas volantes pode interferir na taxa de polimerização e alterar a microestrutura dos materiais geopoliméricos formados.

Nos estudos de Van Deventer *et al.*, (2007) *apud* Komnitsas *et al.*, (2007) foi provado que a presença do cálcio, dependendo da quantidade, afeta o processo da geopolimerização, por fornecer sítios de nucleação extra para a precipitação de espécies dissolvidas.

Para Vargas *et al.*, (2006), quando em seus estudos, utilizou matéria-prima com 43% de CaO, ocorreram reações deletérias na estrutura dos materiais provocando decréscimo da resistência à compressão. Ainda segundo os autores, combinações entre NaOH e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , quando utilizadas como ativadores, podem ocorrer reações prejudiciais na estrutura dos materiais. Essas afirmações foram registradas quando as relações molares utilizadas entre cálcio e alumínio eram de 0,22 e, entre sódio e alumínio, de 2,47. Nos estudos de Fernández-Jiménez *et al.*, (2003) *apud* Vargas *et al.*, (2006), também foi detectado enfraquecimento na estrutura quando geopolímeros foram ativados com 8 mols de NaOH e 9,6% de cálcio na matéria-prima.

Diante dos estudos dos autores acima citados é possível concluir que a presença do cálcio causa diferenças significativas na estrutura dos materiais, algumas vezes benéficas outras deletérias, dependendo da concentração. Ao produzir materiais geopoliméricos é importante avaliar as concentrações de cálcio utilizadas, e as consequências que podem ocorrer durante o processo e no resultado final.

### 3.5.7 Utilização de Superplastificantes

Os superplastificantes são aditivos utilizados por alguns consumidores para modificar as propriedades dos materiais cimentícios. Podem ser usados em argamassas ou em concretos, durante o preparo da mistura ou enquanto estiverem “frescos”.

A utilização tem como objetivo melhorar a trabalhabilidade, pois facilita a dispersão entre as partículas, mudando o grau de floculação do sistema através da repulsão eletrostática e estérica (UCHIKAWA *et al.*, 1997; NEUBAUER *et al.*, 1998 *apud* SILVA *et al.*, 2009)

Os superplastificantes são utilizados em alguns casos no processo de geopolimerização como retardadores de pega, pois eles aumentam a fluidez do material sem a adição de água. O efeito causado pela adição de superplastificantes nos materiais geopoliméricos é semelhante ao da adição de água, pois eles podem melhorar a trabalhabilidade, porém alguns autores acreditam que ocorra a redução da força (SATHONSAOWAPHAK *et al.*, 2009). O mesmo autor complementa que, ao testar superplastificante em geopolímeros ativados com NaOH, o resultado não foi positivo.

A geopolimerização ocorre pela dissolução das partículas seguida de reação química; se o uso de superplastificantes for necessário é importante conhecer exatamente a quantidade a ser adicionada na pasta cimentícia para não interferir de forma deletéria na reação.

## 3.6 MECANISMOS DE REAÇÃO

A tecnologia dos geopolímeros ganhou impulso na comunidade científica por se tratar de um material com propriedades favoráveis para ser desenvolvido mundialmente e de maneira ecologicamente correta. Com isso, aumentou o interesse pela descoberta dos mecanismos de reação que envolve as diferentes formulações desses ligantes. Ainda existem muitas dúvidas sobre os mecanismos de reação da

geopolimerização, porém, alguns cientistas, em seus estudos através de suas experiências *in situ*, formularam algumas hipóteses sobre as etapas que se sucedem após o contato entre o pó fonte de aluminossilicato e o ativador alcalino líquido.

Nos cimentos tipo Portland, os mecanismos de reação se fazem através da hidratação, que é genericamente representada como C-S-H, um silicato de cálcio hidratado, substância esta responsável pelas propriedades de ligação destes materiais.

O processo de geopolimerização ocorre através de mecanismos de várias etapas complexas. Fazer uma descrição detalhada do processo de geopolimerização em cada uma das espécies é desafiador e desejável. No entanto, para separar as etapas que estão acontecendo simultaneamente, em um ambiente altamente forçado e de solidificação rápida, é extremamente difícil (PROVIS *et al.*, 2006).

O pesquisador Glukhovsky, em 1950, propôs um mecanismo geral para definir o processo de ativação alcalina de materiais de aluminossilicatos. Para ele a ativação pode ser dividida em três etapas:

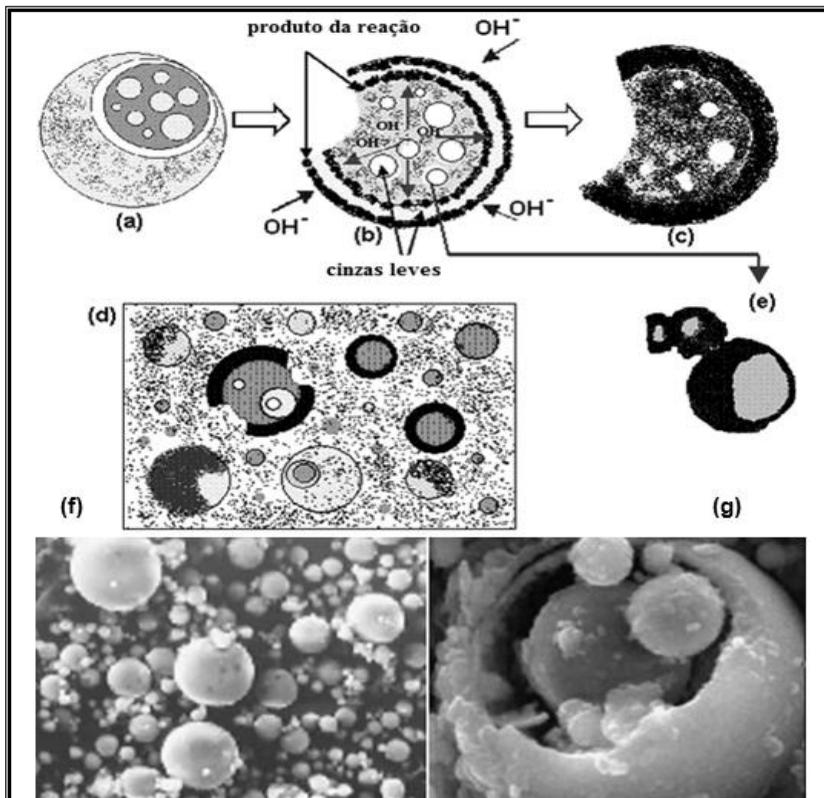
- 1°) destruição – coagulação;
- 2°) coagulação – condensação;
- 3°) condensação – cristalização (DUXSON *et al.*, 2006).

De posse dos dados de Glukhovsky, recentemente Fernández-Jiménez *et al.* (2005) propôs um modelo de mecanismo de reação, baseado em dados recolhidos de algumas técnicas de caracterização, entre elas: microscopia eletrônica, que facilitou a compreensão das etapas pelas quais ocorre a ativação alcalina; em concordância com outros resultados como DRX, FTIR, RMN e outros.

O modelo foi elaborado utilizando cinzas leves como substrato sólido e NaOH como ativador (as amostras foram congeladas em acetona durante o processo porque segundo os autores o congelamento em acetona interrompe o processo de reação). Em alguns intervalos de tempo do processo é determinado o grau de reação das amostras; como esperado pelos pesquisadores o grau de reação cresce com o tempo, no entanto nas primeiras horas o grau de reação é mais elevado. No início do processo quando a solução alcalina entra em contato com o substrato de aluminossilicato ocorre à dissolução, que pode ser entendida como o momento em que o ativador entra em contato com a fonte de aluminossilicato, formando complexas espécies iônicas. Pode-se dizer que, no mesmo instante em que as partículas sólidas recebem o líquido

alcalino, o Si e o Al se dissolvem (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2004). Estas espécies são altamente estáveis e assim passam por diversas trocas e reações de oligomerização (PROVIS *et al.*, 2006).

Ao passar por análise de calorimetria, os dados revelaram que no instante da dissolução ocorre uma intensa liberação de calor. Na dissolução, parte do reservatório de partículas é atingida; as partículas menores ficam presas dentro das esferas maiores e aquelas, aos poucos, também são atacadas pela solução alcalina (nesse momento é importante que as partículas estejam com moagem fina). A partícula é atacada de fora para dentro e de dentro para fora (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2004). A Figura 5 ilustra detalhes do processo, quando a base alcalina entra em contato com as partículas de aluminossilicato.



**Figura 5:** a) b) c) d) e) Modelo descritivo de ativação alcalina (pintura), f) g) Ativação de cinza leve, 8 M NaOH por 5 horas a 85 °C (original). (Adaptado: FERNÁNDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2005)

Para entender melhor o mecanismo pode-se assumir que as partículas de Si e Al liberadas na superfície são responsáveis pela conversão em geopolimerização. A dissolução do aluminossilicato amorfo em pH alto é rápida, por isso cria-se uma solução supersaturada de Si e Al, em soluções concentradas resulta na formação de um gel, com oligômeros cada vez maiores, em fase aquosa forma grandes redes por condensação (DUXSON *et al.*, 2006). Conforme pode ser visualizado na Figura 6a.

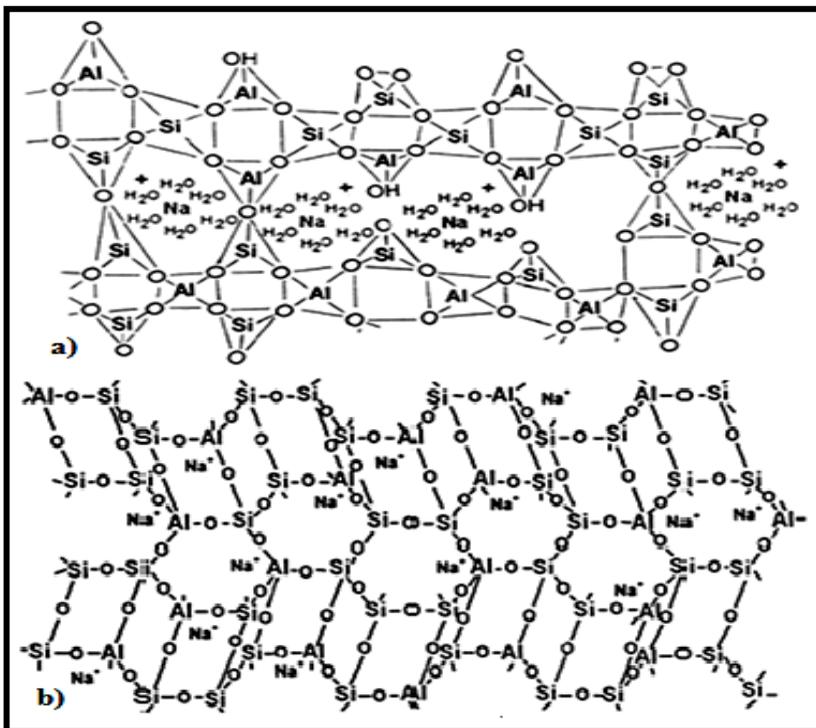


Figura 6: Modelo teórico da estrutura geopolimérica. (Adaptado: a) BARBOSA *et al.*, 2000; b) DAVIDOVITS, 1999)

Em seguida, ocorre a fase de nucleação onde as moléculas menores entram em contato uma com as outras para formarem moléculas maiores, precipitando-se na forma de gel. Nesse caso ocorre um subestágio, o qual os pesquisadores denominaram polimerização. Neste subestágio, no interior da mistura, existem tetraedros de Si e Al aleatório ao longo das cadeias de polímeros que, ao se cruzarem, formam grandes cavidades suficientes para acomodarem as cargas e fazer o balanceamento dos íons da solução ativadora (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2004). O  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  presentes na solução são coordenados por pontes de oxigênio, a carga negativa do  $\text{AlO}_4^-$  é responsável pelo balanceamento dos cátions alcalinos.

Alguns grupos de hidroxila terminal estão presentes na superfície do gel, porém, no contexto da estrutura do material é pouco significativo (DUXSON *et al.*, 2006). Durante a nucleação a formação do gel afeta

significativamente os parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Este período pode ser dividido nas duas primeiras fases proposta por Glukhovsky, destruição e coagulação (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2004).

Todo processo de ativação é regulado por um mecanismo de difusão. A força motriz para a polimerização, presente no sistema no momento da gelificação, dificulta enormemente o processo difusivo de espécies dissolvidas das superfícies das partículas para maior parte dos geopolímeros (PROVIS *et al.*, 2006).

O processo de polimerização libera água, que desempenha o importante papel de meio de reação. O tempo para formação de um gel contínuo vai depender das condições de processamento, da matéria-prima e da composição do ativador. Após a formação do gel, o processo continua se organizando e a rede polimérica vai aumentando, resultando em uma rede tridimensional de aluminossilicato (Figura 6b). Em seguida ocorre a fase, sugerida pelos autores, de crescimento que é onde os núcleos alcançam um tamanho crítico e começa a crescer pequenos cristais. Nesta fase de reorganização é formada na microestrutura, distribuição dos poros e as propriedades físicas do material (DUXSON *et al.*, 2006).

No geopolímeros a precipitação é rápida, a pasta se forma e endurece afetando a cristalinidade, diferente das zeólitas que precisam de tempo para crescer uma estrutura bem cristalina. Ainda segundo os autores pode ocorrer variação no grau de reação em diferentes estágios, em seus experimentos a reação ocorreu da seguinte maneira: em 5 horas constatou-se que 43,35% haviam reagido, 50% em 20 horas e 66,83% reagiram em 60 horas. Esses dados podem variar dependendo do material de origem, tamanho de partícula, concentração do ativador, entre outros. No entanto, os mecanismos que regem o processo geral da geopolimerização são independentes destes fatores (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2004).

Outra conclusão que se pode tirar dessa hipótese, é que por ocorrer um rápido endurecimento algumas partículas menores ficam aprisionadas dentro das partículas maiores, sem receber a solução ativadora e conseqüentemente sem reagirem, o que pode causar o enfraquecimento da matriz.

Essa hipótese de modelo é simplista, tem mérito científico, apesar disso o real processo de conversão de partículas de gel ainda não foi conclusivo. Dependendo das condições de síntese, matéria-prima e formulação da solução ativadora a formação do gel pode não acontecer e

o sistema não entra em equilíbrio (DUXSON *et al.*, 2006). A Figura 7 apresenta um fluxograma do modelo conceitual de todo processo descrito.

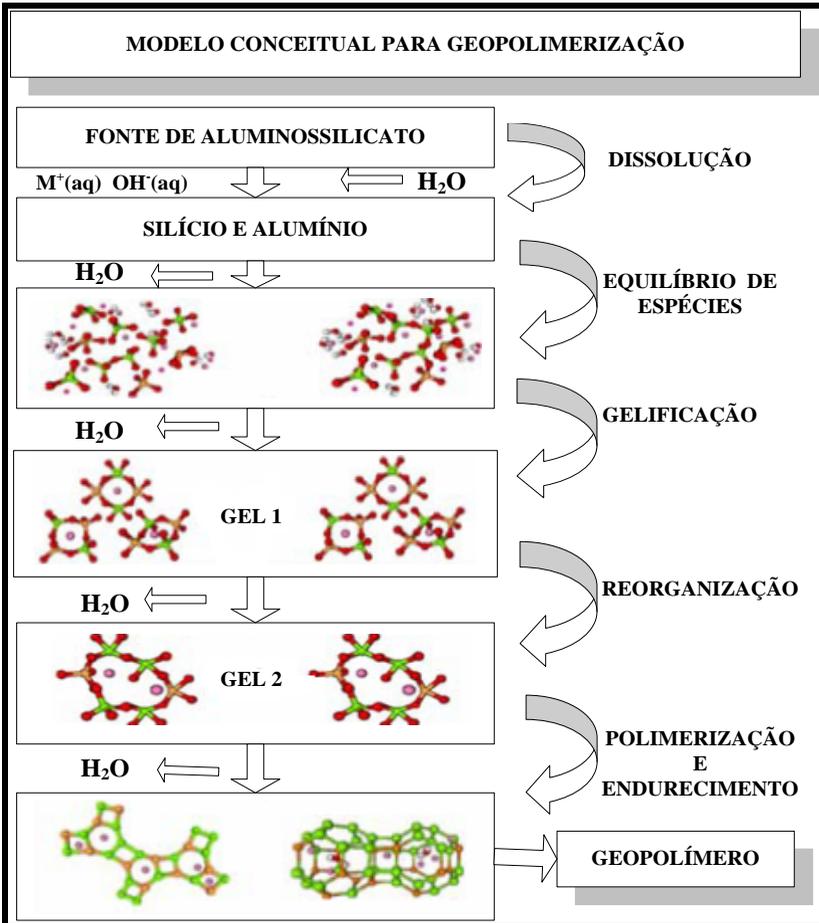


Figura 7: Modelo conceitual para geopolimerização. (Adaptado: DUXSON *et al.*, 2006)

### 3.7 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

Os materiais geopoliméricos são extremamente atrativos, pois, podem ser sintetizados a partir de resíduos industriais que possuam aluminossilicatos amorfos, em sua estrutura, e possuem características favoráveis para substituir os cimentos tradicionais, parcial ou totalmente. Esses materiais aderem extraordinariamente para reforço do aço e são duráveis em ambientes agressivos (MIRANDA *et al.*, 2005).

A grande variedade do potencial de aplicação dos materiais geopoliméricos inclui: materiais de construções e pavimentação, materiais resistentes ao fogo, artefatos de decoração, isolantes térmicos, materiais com baixa tecnologia, telhas de cerâmica, itens refratários resistentes a choque térmico, materiais de fundição, materiais compósitos para interiores de aeronaves e automóveis, sistemas de resinas de alta tecnologia, podem servir de barreira de contenção para resíduos tóxicos e radioativos, podem ainda servir de matéria-prima para confeccionar artes e decoração de patrimônio cultural, arqueologia, história das ciências e outros (DAVIDOVITS, 2008).

Ferramentas que possuem uma curvatura complexa ou que incluem detalhes podem ser produzidas facilmente utilizando cimento geopolimérico. As resinas geopoliméricas proporcionam uma reprodução idêntica ao molde, produzindo com precisão, permitindo ainda polimento para dar brilho às peças. Os materiais geopoliméricos são maquináveis, podem ser modificados no molde; as peças podem ser moldadas na hora do fabrico ou através de protótipos. Podem ser fundidos buracos e danos podem ser reparados (DAVIDOVITS, 1991).

Segundo Davidovits (2002a), em 1987, iniciou-se no Canadá o encapsulamento de resíduos de metais pesados. Os resultados foram excelentes, porém as pesquisas pararam por falta de apoio político. O mesmo pesquisador cita que para selar os materiais perigosos o objetivo é criar uma matriz sólida que liga os elementos de risco e formar um monólito impermeável e durável para resistir a estresses ambientais.

Para Barbieri *et al.* (2010), os geopolímeros são eficientes para imobilização de resíduos perigosos. Em suas pesquisas utilizando resíduo da incineração que contém grandes quantidades de substâncias tóxicas, entre elas metais pesados, os resultados da imobilização dos resíduos tóxicos foram positivos, pois, os valores de liberação de metais após serem imobilizados na matriz geopolimérica, para todos os metais, foram inferiores aos limites impostos pela lei.

Um estudo recente sugere que geopolímeros podem ser utilizados em forma de dosagem oral sustentando liberação em combinação com a

resistência mecânica e estabilidade química do portador de drogas. Para isso, foi demonstrado que a resistência mecânica não permite quebrar acidentalmente, havendo ainda a possibilidade de ajuste dos poros, permitindo a liberação da droga de acordo com a necessidade (FORSGREN *et al.*, 2011).

Por possuir estrutura inorgânica os materiais geopoliméricos exibem excelente estabilidade e baixa condutividade térmica, muito superiores as dos cimentos tradicionais. Permitindo sua aplicação em locais onde há necessidade de resistência a altas temperaturas (RICKARD *et al.*, 2008).

Os geopolímeros podem ser utilizados tanto em países industrializados, onde os estudos enfatizam o encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos, quanto em países em desenvolvimento, com ênfase para produção de cimentos. Tanto em países industrializados, como em países emergentes a implantação para aplicação da tecnologia dos geopolímeros depende de motivações políticas (DAVIDOVITS, 2008).

A Figura 8 apresenta algumas aplicações geopoliméricas. Os dados demonstram que para obter sucesso é necessário ajustar a relação entre Si:Al dependendo do destino da aplicação.

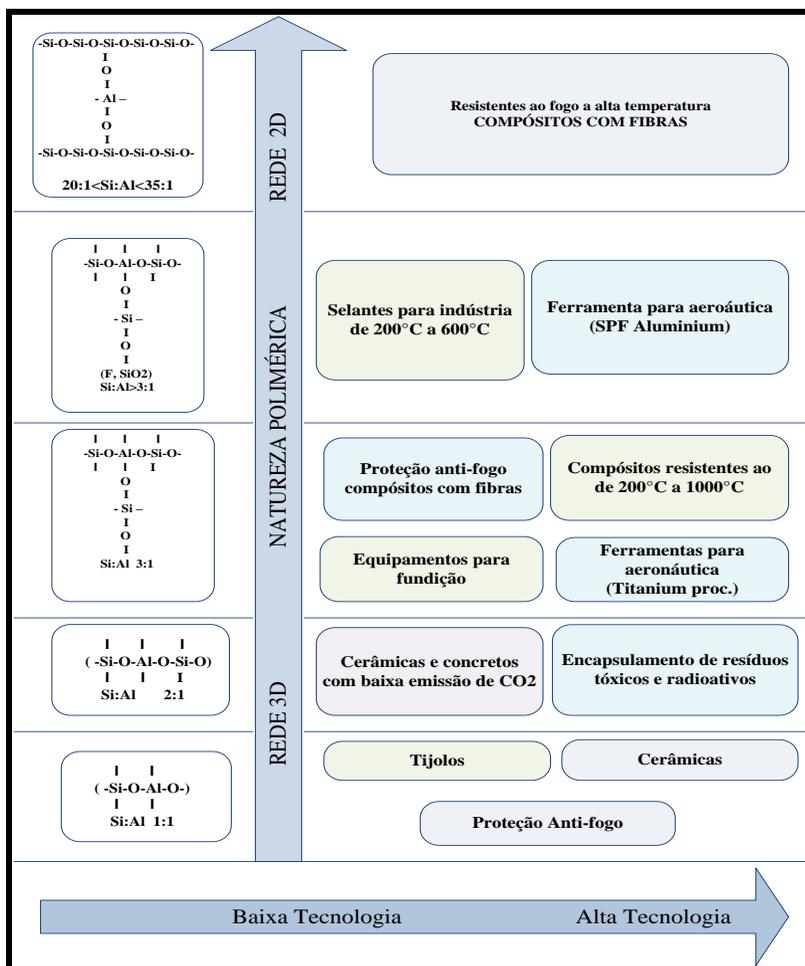


Figura 8: Espécies geopolimérica desenvolvidos com sucesso em aplicações (Adaptada: DAVIDOVITS, 2002).

### 3.8 INCENTIVO À PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DOS MATERIAIS GEOPOLÍMERICOS

As alterações no clima da Terra, catástrofes naturais, perdas de milhares de vida e grandes prejuízos econômicos estão entre os pontos principais para incentivar a síntese de materiais produzidos de maneira

ecologicamente correta. Uma das grandes preocupações é com a emissão de gases que contribuem para o aquecimento global provocado pelo efeito estufa. Um dos gases que mais contribuem para o efeito estufa é o CO<sub>2</sub>, sendo o mesmo responsável por 60% do total das emissões. Parte da emissão de CO<sub>2</sub> vem da indústria de cimento que está na faixa de 5% das emissões mundiais (JHON, 2003).

Para produção de uma tonelada de cimento do tipo Portland pode ser liberada uma tonelada de CO<sub>2</sub> para a atmosfera (SOMNA *et al.*, 2008). Para produzir um quilograma de clínquer (matéria-prima principal na produção de cimento) é liberado um quilograma de CO<sub>2</sub> (pela queima da nafta e pela calcinação do carbonato de cálcio a aproximadamente 1450°C).

O aumento da população mundial e as necessidades em termos de construção de edifícios e infraestrutura agravam o consumo de matérias-primas renováveis, bem como a produção de resíduos (TORGAL e JALALI, DOSSIÊ ECO-EFICIÊNCIA, 2011). Com esse aumento houve crescimento exponencial do uso do concreto, surgindo a necessidade de aumentar a produção de cimento em quantidades superiores as então praticadas. Nos anos de 1990, a indústria de cimento emitia 1.1 bilhão de toneladas de CO<sub>2</sub> e para os anos de 2015 estima-se que as emissões serão da ordem de 3.5 bilhões de toneladas. A produção de cimento está aumentando em uma velocidade em que as emissões de CO<sub>2</sub> serão maiores que todas as outras atividades humanas relacionadas à produção de CO<sub>2</sub>, tais como energia e transporte (DAVIDOVITS, 2002a). As indústrias cimenteiras estão entre as penalizadas pelo Protocolo de Quioto, com as maiores emissões de CO<sub>2</sub> (VANDERLEY, 2003).

A produção dos cimentos do tipo Portland está resultando também em outro agravante; para sua fabricação além da emissão exagerada de gases tóxicos, também é necessária a utilização de argila e calcário que estão se esgotando a cada dia, causando degradação ambiental. Para produzir uma tonelada de cimento Portland são necessárias 1.6 toneladas de matérias-primas extraídas da terra, essa retirada é 20% mais rápida que a sustentabilidade do sistema. Pode-se então afirmar que haverá escassez dessas matérias-primas (NURUDDIN *et al.*, 2010). Resultados mostram que o cimento geopolimérico, se for solidificado no mercado, será um dos principais materiais produzidos de forma rentável e capaz de preencher a lacuna na tecnologia do cimento.

A tecnologia geopolimérica resulta um produto que pode ser facilmente manuseado, armazenado e monitorado, pois a sua produção se faz com tecnologia simples. Para produzir uma tonelada de cimento geopolimérico a partir do caulim, a emissão de CO<sub>2</sub> é de 0,180

toneladas; e, para produzir uma tonelada de cimento Portland, a emissão é de uma tonelada de CO<sub>2</sub>. Assim, a produção de geopolímero emite aproximadamente seis vezes menos CO<sub>2</sub>(DAVIDOVITS, 2002b). Se for produzido a partir de cinzas volantes a emissão é nove vezes menor (DAVIDOVITS, 2008). Diante desses fatos, fica evidente que a produção de geopolímeros é favorável ao meio ambiente, pois necessita de energia moderada para ser produzido. Esses cimentos são diferentes dos cimentos Portland, pois são obtidos em um ambiente fortemente alcalino não sendo necessário a presença do clínquer (VARGAS *et al.*, 2006).

A barreira para aceitação dos ligantes geopoliméricos se deve ao baixo custo praticado pelos cimentos tradicionais (JHON, 2002). A produção de geopolímeros algumas vezes pode ser mais cara que a de outros compósitos minerais de cimento, porém o seu desempenho é superior e, em última análise, os torna mais econômicos. Além disso, os materiais geopoliméricos são adaptáveis e podem ser formulados para uma variedade de processos (DAVIDOVITS, 1991).

Os materiais geopoliméricos podem ser produzidos a partir de resíduos calcinados que contenham aluminossilicato amorfo. Os resíduos industriais, se não forem utilizados como subprodutos, necessitam de tratamento especial, como por exemplo, preparação de aterros. Isso se justifica porque alguns desses resíduos contêm em sua microestrutura metais pesados e outros, e, se não receberem um destino adequado, estarão expostos ao meio ambiente, provocando danos à saúde dos animais e das plantas.

Na geopolimerização, elementos perigosos presentes nos resíduos podem ser misturados e serão bloqueados no quadro tridimensional da matriz geopolimérica. Resíduos que podem ser contaminantes para o solo, como compostos inorgânicos e orgânicos, podem ser imobilizados *in situ* oferecendo economia e velocidade. Esses tipos de resíduos necessitariam de aterros especiais com duplos forros, sistemas de coletas de chorume, exigem acompanhamento por longo prazo, são caros, difíceis de instalar e ainda apresentam taxas elevadas de insucesso nas primeiras décadas (DAVIDOVITS, 2002a).

É importante a utilização de menos recursos naturais, menos energia e minimização de emissão de dióxido de carbono, para que se possam produzir concretos de maneira ambientalmente amigável (METHA, 1994). Esses esforços levam em conta a utilização de resíduos como subprodutos, o que sugere o desenvolvimento de polímeros inorgânicos, chamados geopolímeros.

Fazendo-se uma análise técnica, econômica e ecológica, não há melhor alternativa do que o concreto para as milhões de toneladas de subprodutos pozolânicos e cimentícios (a saber, cinzas volantes e escórias de alto forno). A estocagem desses subprodutos no solo causa a poluição do ar, enquanto que o seu despejo em lagos e córregos ocasiona a liberação dos metais tóxicos normalmente presentes em pequenas quantidades (METHA, 1994).

Outro aspecto que incentiva a procura por materiais alternativos, é a durabilidade dos cimentos antigos com base em suas tecnologias. Segundo Davidovits, somos capazes de formular materiais que possam resistir 2500 a 5000 anos das intempéries (DAVIDOVITS, 2002a). Quanto maior a durabilidade, maior será a vida útil do material e, conseqüentemente, menor será seu impacto ambiental (TORGAL e JALALI, DOSSIÊ ECO-EFICIÊNCIA, 2011).

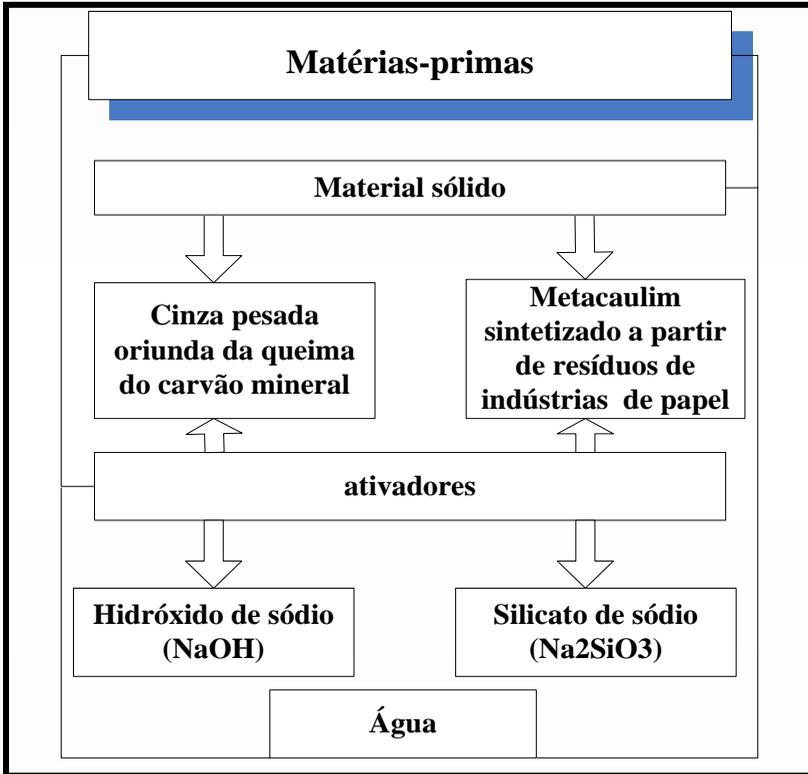
Neste capítulo serão descritos os materiais, metodologias e equipamentos utilizados para a síntese dos geopolímeros, bem como as técnicas de processamento e caracterização das matérias-primas e dos geopolímeros.

### 4.1 MATERIAIS

Neste subcapítulo serão descritos os materiais utilizados para a síntese dos geopolímeros.

#### 4.1.1 Matérias-Primas

Nessa pesquisa foram utilizadas como matérias-primas cinzas pesadas, isto é, resíduo da queima do carvão mineral, e metacaulim provindo de indústrias de papel; os ativadores alcalinos utilizados foram hidróxido de sódio e silicato de sódio. Conforme se pode visualizar no fluxograma da Figura 9.



**Figura 9: Matérias-primas utilizadas para produção de geopolímeros**

A seguir serão descritas algumas informações sobre a procedência e obtenção das matérias-primas.

#### **4.1.1.1 Obtenção da Cinza Pesada**

A cinza pesada foi escolhida para ser avaliada como matéria-prima principal para produção dos materiais em estudo.

A cinza pesada foi cedida e extraída do resíduo industrial da queima do carvão mineral do Complexo Jorge Lacerda.

#### ***4.1.1.2 Obtenção do Resíduo de Papel: Fonte de Metacaulim***

Os resíduos de papel disponíveis para esta pesquisa são provindos de indústrias de papel, situadas em regiões de Santa Catarina. Esses resíduos foram gerados a partir do tratamento de aparas de papel, para extrair a celulose e reutilizá-las na fabricação de outros tipos de papeis; como por exemplo, papel higiênico, toalha de papel e guardanapos.

Algumas indústrias utilizam o caulim como carga mineral para produção de papel; outras, o carbonato de cálcio; tendo ainda indústrias que utilizam os dois produtos juntos. Esses dois produtos são incorporados à massa fibrosa para diminuir a quantidade da polpa de celulose necessária para produção de papel ou ainda como revestimento para melhorar a superfície. As indústrias que recebem as aparas de papel para processá-las geralmente as recebem de diversas fontes, assim foi concluído que esses resíduos resultantes das indústrias que processam aparas para extração de celulose e produção de novos papéis, produzem um resíduo que possui em sua estrutura tanto o caulim, como o carbonato de cálcio, celulose e algumas impurezas.

Foram realizadas análises de fluorescência de raios X, para conhecer as propriedades químicas do resíduo e tratamentos de purificação com ácido clorídrico seguido de calcinação para melhorar e otimizar os princípios ativos presentes, de interesse para a pesquisa.

O resíduo, subproduto do polpamento de papel branco, conforme a NBR 10.004, está classificado como CLASSE II A. Também pode ser classificado com o Código de Identificação A 021, segundo o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, por não conter substâncias tóxicas.

#### ***4.1.1.3 Ativadores: Hidróxido de Sódio e Silicato de Sódio***

Como ativadores alcalinos foram utilizados hidróxido de sódio (NaOH), com 97% de pureza, da marca Vetec; e Silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), com a razão entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 3,3 da marca Manchester.

#### **4.1.1.4 Equipamentos e Vidrarias**

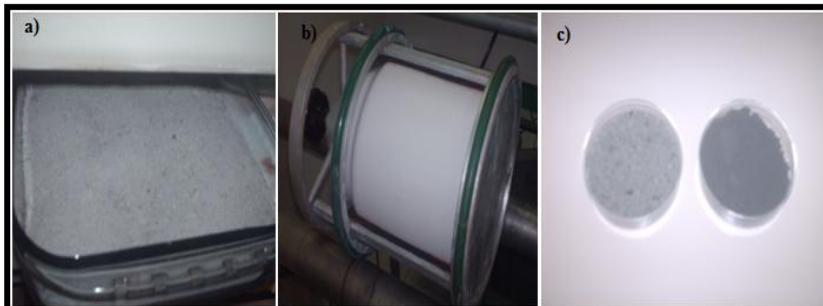
- Estufa da marca servitch;
- Moinho de bolas e moinho periquito, ambos da marca servitch;
- Bomba a vácuo da marca Primar – 151;
- Forno da marca Jung – 2010;
- Destilador da marca Marte.
- Agitador magnético da Nova Ética – M 210;
- Aquecedor de bancada Solab – SL 090;
- Balança Belmark 2200;
- Agitador e peneiras da Bertel;
- Deionizador e Capela da Permutation;
- Termômetros; backeres, erlenmeyers, formas de vidro, cadinhos, pipetas de vários tamanhos, espátulas e cilindros plásticos.

## **4.2 MÉTODOS**

Nos tópicos a seguir serão relatados os métodos utilizados para o processamento da cinza pesada, para obtenção do metacaulim e para sintetização dos materiais geopoliméricos.

### **4.2.1 Método de Processamento da Cinza Pesada**

A cinza pesada passou por secagem em estufa por 24 horas a 100 °C, após a secagem foi moída em moinho de bolas por 8 horas com bolas de vários tamanhos, para ajustar o tamanho das partículas. Após o processamento a cinza pesada passou por caracterização para avaliar as propriedades físicas, químicas e mineralógicas. A Figura 10 ilustra etapas do processo.



**Figura 10:** a) resíduo da cinza pesada seca, b) moagem em moinho de bolas, c) comparação do aspecto da cinza pesada antes (mais clara) e após a moagem (mais escura).

#### 4.2.2 Método de Processamento e Sintetização do Metacaulim

O resíduo foi pesado e deixado em estufa por 24 horas a 100°C; após esse período de tempo foi novamente pesado e apresentou menos de 1% de umidade. Para um cálculo estimativo das proporções de celulose, o material passou por tratamento térmico em temperaturas de 450-500°C, por 3 horas, sendo pesado antes e após a calcinação, apresentando cerca de 35% perda ao fogo.

Para avaliar os outros componentes, o resíduo *in natura* passou por análise de Fluorescência de Raios X, onde foi possível avaliar as proporções em óxidos de cálcio (CaO) (referente ao CaCO<sub>3</sub>), óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que são os componentes majoritários do resíduo, entre outros.

O produto de maior interesse para essa pesquisa, presente no resíduo, é o caulim, que contém o SiO<sub>2</sub> e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em sua composição, por isso o resíduo terá que ser purificado para retirada do excesso de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e tratado termicamente para queimar a celulose presente e transformar o caulim em metacaulim.

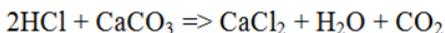
Diante dos dados acima citados procurou-se uma alternativa para a separação do caulim dos outros produtos inseridos no resíduo e um estudo foi elaborado para processar o resíduo.

Entre as formas de processamento do resíduo, está o tratamento térmico, conforme segue abaixo:

Tratamento térmico: neste processo o resíduo é apenas calcinado na temperatura de interesse, porém a cada temperatura praticada pode-se adquirir um produto diferenciado. Entre 450-500°C ocorre a queima da

celulose, a partir de 650°C inicia-se o processo de desidroxilação do caulim, passando para metacaulim. Acima de 850°C o  $\text{CaCO}_3$  passa a  $\text{CaO}$  e, se a temperatura for elevada a partir de 950-1000°C, algumas estruturas cristalinas começam a se formar mudando novamente as características do material, o que deixa o material inapropriado para geopolimerização. Porém, através desse tratamento restou quantidades elevadas de  $\text{CaO}$ , (conforme foi possível observar através dos resultados em óxidos, obtido através da análise de Fluorescência de Raios X), que nestas proporções podem ser deletérias para os materiais geopoliméricos, como foi citado no item 3.5.6 do Capítulo 3.

A forma encontrada mais adequada de processar o resíduo para a finalidade desejada, sendo que a mesma foi utilizada para a presente pesquisa, segue os seguintes passos: o resíduo da indústria de papel passou por purificação com ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), com o objetivo de retirar o  $\text{CaCO}_3$ , pela seguinte reação:

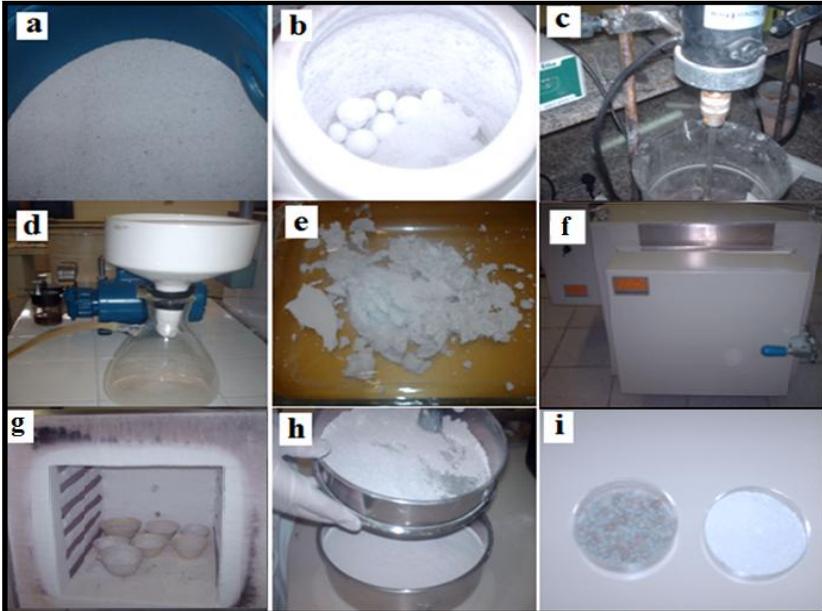


Para avaliar a concentração do ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) foi realizado um cálculo através do balanço de massa do óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), utilizando os valores do percentual de  $\text{CaO}$  presente no resíduo *in natura*, conforme dados da Tabela 11 do capítulo 5. Os valores encontrados para o  $\text{CaCO}_3$  presente no resíduo foram de 57.73%. Pelo balanço estequiométrico da (equação 4) pode-se concluir que a proporção entre o  $\text{HCl}/\text{CaCO}_3$  é de 2:1. Assim, através da proporção em massa do  $\text{CaCO}_3$ , relacionada com a massa atômica do  $\text{HCl}$  e do  $\text{CaCO}_3$ , pode-se estipular quantas gramas de  $\text{HCl}$  são necessárias para reagir e eliminar o  $\text{CaCO}_3$  do resíduo. Após a realização dos cálculos para esta pesquisa foi estipulado que, para cada 150g de resíduos, um litro de  $\text{HCl}$ , na concentração de 1.8 mols/l, seria necessário para haver um eliminação de  $\text{CaCO}_3$  eficiente do resíduo de papel. Então, para testar o experimento, foi preparada uma solução de  $\text{HCl}$  na concentração de 1.8 mols/l, e adicionado 150g de resíduo. Como alguns autores defendem que uma porcentagem pequena de cálcio pode auxiliar no processo de geopolímerização, foi preparado uma solução de  $\text{HCl}$  na concentração de 1.5 mols/l, no intuito de deixar algumas gramas de  $\text{CaCO}_3$  sem reagir.

Após todo processo de purificação com  $\text{HCl}$  nas concentrações de 1.5 e 1.8 mols/l o material resultante é aquecido a 45°C por uma hora em aquecedor, com agitação constante para homogeneizar a mistura. A

temperatura e agitação foram inseridas no processo para favorecer a cinética da reação (com o aumento da temperatura aumenta a energia cinética e consequentemente o número de colisões). Após esse intervalo de tempo o resíduo é filtrado em kitassato e bomba a vácuo. Durante a filtração o resíduo passa por lavagem com água desionizada e aquecida a 45°C até total eliminação do cloreto de cálcio que se formou como produto da reação, essa etapa do processo recebeu cerca de três lavagens.

O material resultante foi então acondicionado em recipiente de vidro para evitar contaminação e, em seguida, colocado para secar em estufa por 24 horas a 100°C, para eliminar a água resultante da reação. De posse do material seco, ele então foi calcinado em temperatura de 850°C por 2 horas (essa temperatura foi testada juntamente com outras temperaturas e foi considerada a ideal para os materiais inseridos neste processo) para desidroxilação do caulim e passar a metacaulim (produto de interesse para a pesquisa). Na etapa final o metacaulim sintetizado a partir do resíduo da indústria de papel passou por moagem em moinho de bolas *periquito*, para adequar o tamanho de partículas. O processo de sintetização do metacaulim pode ser visto em detalhes através da Figura 11.



**Figura 11: Etapas do processamento do metacaulim. a) resíduo in natura; b) moagem em moinho de bolas; c) processo de purificação com HCl; d) filtragem; e) material resultante da filtragem; f) secagem em estufa 100°C, 2 horas; g) calcinação a 850°C em forno industrial; h) peneiramento para ajuste do tamanho de partículas; i) resíduo antes e após sintetização.**

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Apesar dos materiais geopoliméricos serem de difícil caracterização por tratar-se de materiais com propriedades amorfas, existe inúmeras técnicas de caracterização simples ou avançadas, onde é possível encontrar informações próprias dos materiais geopoliméricos.

#### 4.3.1 Fluorescência de Raios X

Os ensaios de FRX para esta pesquisa foram realizados em um Espectrômetro da marca Philips, modelo – PW 2400, por dispersão de

comprimento de onda (WDXRF), no Laboratório de análises do SENAI de Criciúma-SC.

O método de FRX foi utilizado para quantificar os elementos presentes na cinza pesada e no resíduo de papel *in natura* e após síntetização do mesmo, o qual resultou em porcentagens de metacaulim. Através dos resultados desta análise foi possível estimar a quantidade de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentes nas matérias-primas que estão disponíveis para sofrerem ativação e, conseqüentemente, a formação da estrutura geopolimérica. Bem como avaliar o teor de CaO e outros elementos que se encontram na microestrutura dos materiais estudados.

### 4.3.2 Difração de Raios X

As medidas de DRX dos geopolímeros e das amostras de cinza pesada e metacaulim foram realizadas com irradiações variando de  $5$  a  $25^\circ 2\theta$ , com intervalo de  $0,05^\circ 2\theta$  para cada  $1s$ , em um aparelho da marca Pan Analytical, modelo – X’pert PRO Multi-Purpose com radiação  $\text{Cu K}\alpha$   $\lambda=1,5418\text{Å}$  a  $40\text{ kV}$  e  $30\text{ mA}$ , pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do Departamento de Física da UFSC, em Florianópolis-SC, e em um difratômetro Philips, modelo X’pert, com radiação cobre  $\text{K}\alpha$  ( $\lambda= 1,5418\text{ A}$ ), potência de  $40\text{ kV}$  e  $30\text{ mA}$ , do Laboratório de Microscopia Eletrônica, do departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, localizado em Florianópolis-SC.

Para caracterização dos materiais, as amostras em pó, com granulometria inferior a  $45\text{ }\mu\text{m}$ , foram compactadas em um porta amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação, de modo a minimizar efeitos de orientação preferencial.

### 4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Foram analisados pelo método de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a cinza pesada, o metacaulim e a mistura entre a cinza/metacaulim na proporção de 2:1; também serão submetidos à análise os materiais sintetizados (geopolímeros) para esta pesquisa com 5, 10 e 15 mols de NaOH na solução ativadora, sendo que os materiais geopoliméricos foram avaliados com sete dias de cura. O objetivo da análise de FTIR neste trabalho de pesquisa é a determinação de grupos funcionais dos materiais.

O aparelho utilizado para realização desta análise foi Espectrofotômetro de Infravermelho, da marca Shimadzu – modelo: IR Prestige 21, do laboratório de caracterização da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) – Criciúma, SC. As amostras foram preparadas com KBr para espectroscopia da VETEC química.

#### **4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As amostras de cinza pesada, metacaulim e dos geopolímeros foram submetidos à Microscopia Eletrônica de Varredura, com o objetivo de obter a caracterização morfológica e química dos materiais. As análises foram realizadas em aparelho da marca Phillips XL30 – UFSC/LCM e da marca JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) –UFSC.

#### **4.3.5 Análise de Distribuição do Tamanho de Partículas**

A cinza pesada passou por moagem e em seguida foi submetida a análises para identificar se as partículas estavam de acordo com a necessidade exigida para o processo. O metacaulim também foi submetido à análise para confirmar o tamanho das partículas. Os dois materiais, cinza pesada e metacaulim, foram analisados pelo método de *Difração a laser / PR-CC-062*), no laboratório de análises do SENAI, localizado em Criciúma – SC.

#### **4.3.6 Análise Térmica**

Para este trabalho de pesquisa foram submetidos à análise de TGA e DTA a cinza pesada, o metacaulim e os materiais geopoliméricos sintetizados, com o intuito de determinar eventos endotérmicos e exotérmicos em determinadas temperaturas, onde ocorre diminuição ou aumento da massa decorrente de processos físicos e químicos, característicos de cada material. As análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do SENAI, em instrumento STA 409 EP, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

### 4.3.7 Análise de Lixiviação e Solubilização

As análises de lixiviação são ferramentas que podem ser usadas com sucesso para determinar a imobilização de íons dentro de um sistema.

As análises de lixiviação e solubilização foram realizadas para determinar a periculosidade da cinza pesada. Para a lixívia, a análise foi realizada segundo a NBR 10005. A técnica utilizada foi espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (Cd) vapor frio (Hg) e absorção atômica de chama para investigação de outros elementos microestrutural presentes nos resíduos. Para determinar a solubilidade, 250 g de cinza pesada foi imersa em 1000 ml de água desionizada submetida à análise de acordo com a NBR 10006.

Após a análise, os resíduos podem ser classificados de acordo com a Associação brasileira de normas técnicas- ABNT NBR 10004:2004.

Para os efeitos desta Norma, os resíduos são classificados em:

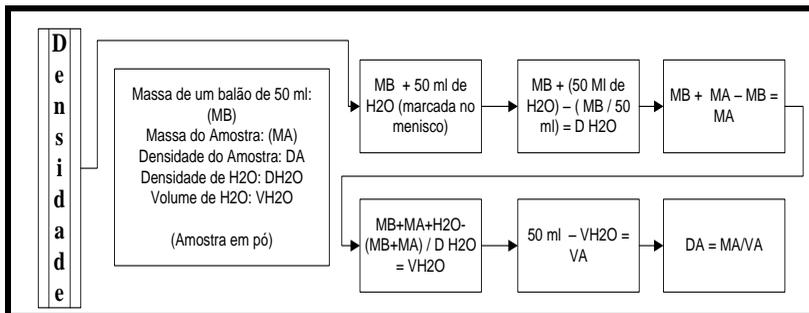
- **Resíduos de Classe I** – perigosos, são estes os resíduos que requerem a maior atenção, os acidentes mais graves e de maior impacto ambiental são causados por esta classe de resíduos. Estes resíduos podem ser condicionados, armazenados temporariamente, incinerados, ou dispostos em aterros sanitários especialmente desenhados para receber resíduos perigosos.
- **Resíduos de Classe II-A** – não inertes, tal como os resíduos de Classe II-B os resíduos de Classe II-A podem ser dispostos em aterros sanitários ou reciclados, entretanto, devem ser observados os componentes destes resíduos (matérias orgânicas, papéis, vidros e metais), a fim de que seja avaliado o potencial de reciclagem.
- **Resíduos de Classe II-B** – inertes, podem ser dispostos em aterros sanitários ou reciclados.

### 4.3.8 Densidade

A densidade dos geopolímeros sintetizados com cinza pesada/metacaulim em proporção de 2:1 e com 5, 10 e 15 mols/l de hidróxido de sódio na mistura com silicato de sódio, foi determinada pelo método de Arquimedes.

O método de Arquimedes foi adaptado, utilizando um erlemeyer de 50 ml e a amostra em pó. Primeiramente foi encontrada a densidade da água, pesando o erlemeyer vazio e com 50 ml de H<sub>2</sub>O (marcado no menisco), em seguida foi subtraído a massa do erlemeyer da massa total e dividido esse valor por 50 ml. Para encontrar a densidade da amostra foram adicionados algumas gramas da amostra no erlemeyer e pesado, em seguida adicionado H<sub>2</sub>O até o menisco e novamente pesado. A massa de H<sub>2</sub>O foi encontrada, subtraindo do valor total, da massa do erlemeyer mais a massa da amostra. A massa de H<sub>2</sub>O encontrada foi dividida pela densidade da H<sub>2</sub>O, resultando no volume de H<sub>2</sub>O. Subtraindo o volume de H<sub>2</sub>O de 50 ml, encontra-se o volume da amostra. A densidade da amostra foi encontrada dividindo a massa da amostra pelo volume da amostra.

O fluxograma da Figura 12 descreve as etapas do método adaptado para esta pesquisa.



**Figura 12: Etapas para Determinação da Densidade**

### 4.3.9 Ensaio de Resistência à Compressão

Os parâmetros utilizados para os ensaios de resistência à compressão dos geopolímeros foram de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABTN) – NBR 7215/1996. No entanto, a NBR foi elaborada para ser aplicada em argamassas de cimento; entretanto, as amostras que foram submetidas ao ensaio de resistência à compressão para esta pesquisa foram moldadas apenas com a pasta geopolimérica, sem a utilização de areia ou outros agregados.

Os ensaios de resistência à compressão serviram de parâmetro para a formulação das amostras geopoliméricas. Algumas amostras foram sintetizadas com diferentes proporções e, a partir dos melhores resultados, foram elaboradas novas amostras para serem então caracterizadas. Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em aparelho da marca - Emic DL20000 - Método de Ensaio: Ensaio de Compressão Geral EMIC 200KN – Velocidade de Carregamento: 1 mm/min - Laboratório de Propriedades Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 4.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS: GEOPOLÍMEROS

Os procedimentos experimentais elaborados para produzir materiais geopoliméricos não têm a pretensão de contemplar todas variáveis que estão envolvidas na produção dos ligantes geopoliméricos, mas procurou utilizar os materiais de maneira consciente pensando na possibilidade de reprodução pelas indústrias. Dentro desse contexto procurou adequar as proporções e sintetizar as amostras de forma a facilitar o manuseio dos dados, dando preferência às matérias-primas com maior disponibilidade e menor custo, sem com isso prejudicar o desempenho do produto final.

A síntese de materiais a partir de subprodutos industriais requer análise química para conhecer as propriedades e características da matéria-prima. Cada subproduto gerado será resultado de determinado grau de processamento. A partir dos resultados da análise é possível utilizar os elementos disponíveis para formular novos produtos.

Após o processamento e caracterização da cinza pesada e do metacaulim foram desenvolvidas algumas amostras para testar o desempenho dos materiais. Primeiramente procurou-se avaliar o potencial da cinza pesada. Amostras com 100% de cinza pesada foram sintetizadas e, posteriormente, foram testadas as misturas entre a cinza e o metacaulim. Devido às diferenças nas composições dos materiais se fez necessário ajustes nas concentrações entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizadas para sofrer ativação alcalina, para adaptar-se a metodologia e para obter melhores resultados no produto sintetizado. Considerando que um dos objetivos da pesquisa é produzir os materiais geopoliméricos a partir de resíduos sólidos, sem adicionar outro tipo de matéria-prima sólida, uma maneira de fazer os ajustes é adequando as proporções necessárias para

a produção de geopolímeros com as proporções existentes em cada resíduo estudado.

Para otimizar os resultados e oferecer informações sistemáticas sobre as principais variáveis envolvidas, um estudo sobre as melhores proporções para utilização dos materiais sólidos disponíveis foi realizado. A partir dos dados da análise de Fluorescência de Raios X da cinza pesada e do metacaulim, após esse passar por purificação e tratamento térmico, procurou-se estabelecer uma meta com valores próximos aos praticados e descritos na literatura. Os dados do estudo estão descritos na Tabela 4. As variáveis testadas foram as proporções entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  disponíveis na cinza pesada e no metacaulim sintetizado, sendo que o metacaulim utilizado foi o resultante da purificação com HCl a 1.5mols/l. O tamanho de partículas foi mantido constante.

Na Tabela 5, estão disponíveis as proporções avaliadas entre  $\text{Na}_2\text{SiO}_2/\text{NaOH}$ . O NaOH foi padronizado com solução de 5, 10 e 15 mols/l e o silicato de sódio foi utilizado nas proporções fornecidas pelo fabricante. As proporções dos ativadores, silicato de sódio e hidróxido de sódio, foram testadas conforme os dados da Tabela 5, em que se procurou estabelecer valores de forma que contemplassem razões coerentes com os ativadores disponíveis, porém de acordo com as razões sugeridas pelos precursores que pesquisaram a arte da produção dos novos ligantes. A água utilizada foi de acordo com as proporções do ativador.

De acordo com Davidovits, os melhores resultados são conseguidos quando as razões entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  dos ativadores são iguais a 1,85 e, em seus estudos, os melhores resultados obtidos entre as razões molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para os sólidos estão compreendidos entre 3.3- 4.5. Outros pesquisadores orientam que as proporções devem ser ajustadas de acordo com as características da matéria-prima, existindo na literatura uma vasta gama de testes com diferentes proporções conforme foi exposto na Tabela e 3 do capítulo 3. As razões utilizadas entre os ativadores não estão exatamente dentro do valor sugerido por Davidovits, embora estejam próximas.

Algumas amostras testes foram elaboradas onde foi possível a visualização *in situ* para comprovar alguns parâmetros como tempo de pega, textura do material, trabalhabilidade, secagem, carbonatação, líquido ativador residual, aspecto de poros, rachaduras entre outros.

Após analisar as amostras testes, processadas de acordo com os dados selecionados da Tabela 4 e 5, conforme supracitados, os melhores

resultados foram sintetizados em triplicata para serem caracterizados e demonstrados nos resultados da pesquisa.

**Tabela 4: Proporções entre cinza pesada/metacaulim utilizadas para síntese dos materiais geopoliméricos**

Sólidos ativos	Proporções	Massa (g)	Óxidos (g)		Razões molares
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Cinza pesada	100%	100	59.8	22.6	4.5
Metacaulim	100%	100	49.57	38.87	2.16
C/M	1:1	100:100	109.37	61.47	3.00
C/M	2:1	133.3: 66.7	112.77	56.04	3.45
C/M	3:1	150:50	114.48	53.33	3.66

(valores estipulados para cada 200g de resíduos)

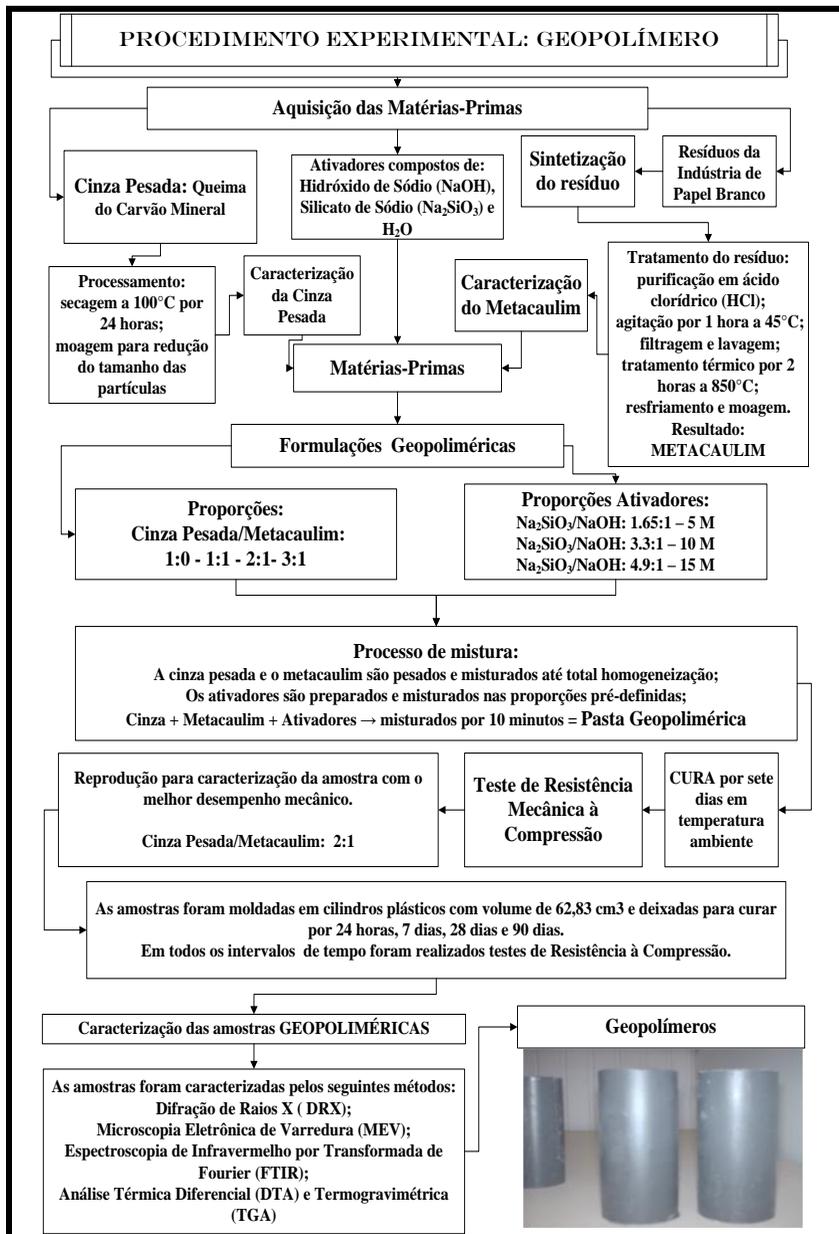
**Tabela 5: Proporções entre hidróxido de sódio/silicato de sódio utilizadas para síntese dos materiais geopoliméricos**

Ativadores	Proporções	Óxidos (g/l)		Razões molares	Razão molar H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O
		SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O		
Hidróxido de sódio	5 mols/l	-	155	2.5	18.8
	10 mols/l		310	5.0	7.77
	15 mols/l		465	7.5	3.96
Silicato de sódio	-	275.7	85.5	3.28	25,71
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /NaOH	1.65:1 – 5 M	454.9	296.07	1.58	22.07
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /NaOH	3.3:1 – 10 M	909.81	592.15	1.58	16.27
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /NaOH	4.9:1 – 15 M	1350.93	883.95	1.58	14.28

O método de preparo das amostras geopoliméricas consistiu na pesagem e mistura entre os sólidos; em seguida, adicionou-se o ativador e com auxílio do agitador mecânico procedeu-se a mistura, até total homogeneização da mistura, por cerca de 5 minutos. A seguir, as amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos com volume de 62,83 cm<sup>3</sup>. Segundo Rattanasak *et al.*, (2009), os recipientes devem ser escolhidos de forma a não contaminar a sílica. A partir de 24 horas as

amostras foram então submetidas a testes de resistência à compressão para testar o desempenho dos materiais sintetizados, o mesmo procedimento ocorreu em 7, 28 e 90 dias.

As amostras com razões entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 2:1, demonstraram melhores desempenhos nos testes de resistência à compressão mecânica e foram então submetidas a análises de caracterização. A Figura 13 apresenta um resumo de todas as etapas desde processamento das matérias-primas até o produto final (geopolímero).



**Figura 13: Procedimento Experimental Geopolímeros**



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão descritos os resultados e discussões das caracterizações das matérias-primas e dos materiais geopoliméricos.

### 5.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Neste subcapítulo serão apresentados os resultados das caracterizações da cinza pesada e do metacaulim.

#### 5.1.1 Caracterização da Cinza Pesada

Através dos resultados da caracterização da cinza pesada foi possível avaliar as propriedades mineralógicas deste subproduto. Os resultados das análises as quais a cinza pesada foi submetida serão apresentados nos tópicos a seguir.

##### 5.1.1.1 Análise Química da Cinza Pesada

A análise química da cinza pesada foi realizada pelo método de Fluorescência de Raios X e os resultados em óxidos estão discriminados na Tabela 6.

**Tabela 6: Análise química, em óxidos, da cinza pesada**

Constituintes	Cinza Pesada (%)	Constituintes	Cinza pesada (%)
SiO <sub>2</sub>	59.8	TiO <sub>2</sub>	1.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.6	Na <sub>2</sub> O	0.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	K <sub>2</sub> O	2.3
CaO	1.3	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.22
SO <sub>2</sub>	0.7		
MgO	0.5	Perda ao Fogo	6.6

Os dados da análise de FRX revelaram que a cinza pesada contém, em sua composição química, componentes majoritários como  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em quantidades atrativas para a utilização na reação de geopolimerização. A cinza também possui  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre os elementos de valores mais elevados, sendo que os outros são minoritários. Através desses dados também foi possível identificar o conteúdo de carbono pelo percentual de perda ao fogo.

### 5.1.1.2 Caracterização Mineralógica da Cinza pesada por Difração de Raios X

Para produção de geopolímeros, a fase amorfa presente na matéria-prima é de suma importância, pois é a fase amorfa que está com energia armazenada e pronta para reagir. Uma amostra da cinza foi analisada por Difração de Raios X, e é possível visualizar no difratograma da Figura 14, o halo (corcunda) saliente entre  $2\theta = 18$  e  $2\theta = 35$ , aproximadamente. O que caracteriza material não cristalino.

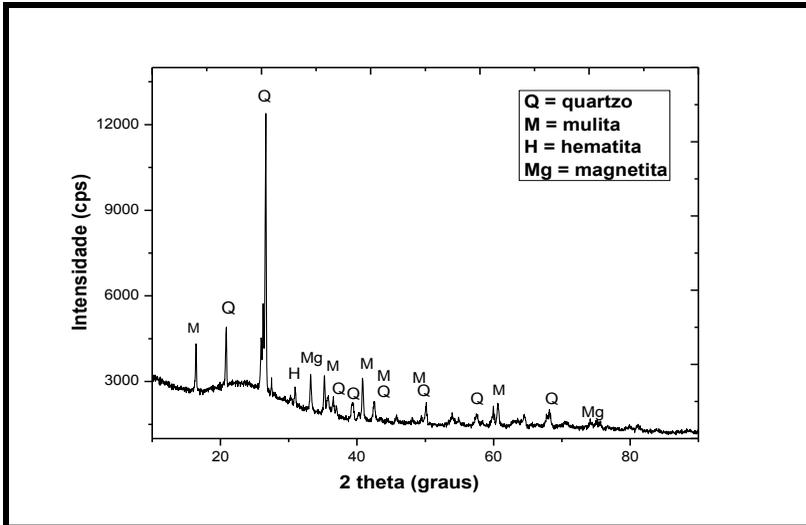


Figura 14: Difratograma de raios X da cinza pesada de carvão mineral.

As fases cristalinas presentes foram indentificadas utilizando os bancos de dados JCPDS (JCPDS 1981) e ICDS (ICSD, 1995). A análise do difratograma mostra que a cinza pesada é formada pelas fases cristalinas de quartzo ( $\text{SiO}_2$  - JCPDS 5-490), mulita ( $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$  - JCPDS 15-776), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - JCPDS 19-629) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - JCPDS 13-534). A cinza pesada, de acordo com estudos, possui uma cristalinidade de 43,10%, ou seja, 58,90% de fase amorfa (KNISS, 2005).

### 5.1.1.3 Análise de Lixiviação e de Solubilização da Cinza Pesada

A análise de lixiviação da cinza pesada permitiu identificar a toxidez desse resíduo e avaliar se os limites do extrato lixiviado estão de acordo com o limite máximo permitido, segundo a norma Brasileira NBR 10004 (2004), anexo G, listagem n.7. De posse dos resultados apresentados na Tabela 7, foi concluído que a cinza pesada apresenta concentrações inferiores ao limite máximo permitido. Portanto, a cinza pesada não é tóxica e pode ser classificada como resíduo não perigoso.

Na Tabela 8, encontram-se os resultados da análise do extrato solubilizado da cinza pesada, onde através desta análise foi identificado alumínio e chumbo em concentrações acima dos limites permitidos pela NBR 10004 (2004), Anexo H, listagem n.8., por esse motivo a cinza pesada foi classificada como resíduo classe II – não inerte.

**Tabela 7: Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato lixiviado segundo NBR 10005, presentes na amostra de cinza pesada de carvão.**

Parâmetros (mg/L)	Concentração (mg/L)	Limite Máximo (mg/L) Permitido no Extrato	Mínimo Detectável (mg/L)
Bário	ND*	100	0,1
Cádmio	ND*	0,5	0,01
Chumbo	0,10	5,0	0,05
Cromo Total	ND*	5,0	0,02
Mercúrio	ND*	0,1	0,002

ND \* = não foi detectado

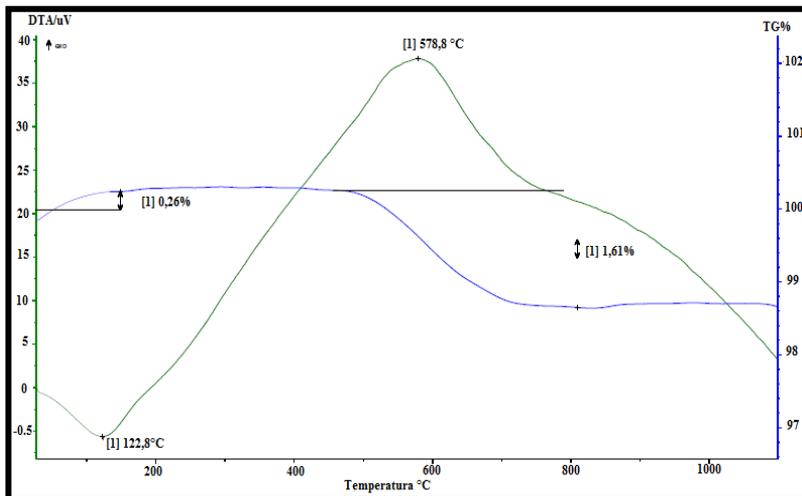
**Tabela 8: Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato solubilizado segundo NBR 10006, presentes na amostra de cinza pesada de carvão mineral.**

<b>Parâmetros (mg/L)</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Limite Máximo (mg/L) Permitido no Extrato</b>	<b>Mínimo Detectável (mg/L)</b>
Alumínio	0,3	0,2	0,1
Cádmio	ND*	0,005	0,01
Chumbo	0,13	0,05	0,05
Cromo Total	0,03	0,05	0,02
Manganês	0,06	0,1	0,01
Mercúrio	ND*	0,001	0,002
Zinco	ND*	5,0	0,01

*ND \* = não foi detectado*

#### **5.1.1.4 Análise Térmica da Cinza Pesada de Carvão Mineral**

A Figura 15 apresenta o resultado da análise térmica diferencial e termogravimétrica da cinza pesada do carvão mineral. Conforme o resultado foi possível evidenciar um pico endotérmico a 122,8 °C. Com o aumento da temperatura para 578,8°C ocorreu um pico exotérmico com perda de massa de 1,61%, correspondendo à combustão do carbono residual da amostra.

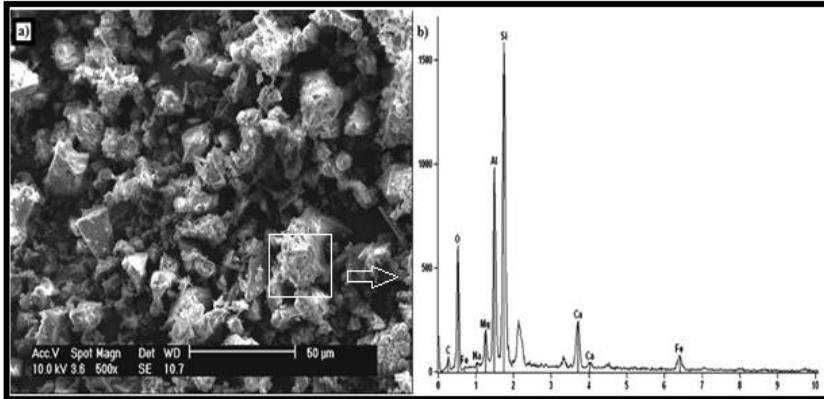


**Figura 15:** Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica da cinza pesada de carvão mineral.

#### 5.1.1.5 Características Morfológicas da Cinza Pesada

A caracterização morfológica da cinza pesada foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura. A Figura 16a apresenta uma micrografia das partículas de cinza pesada após a moagem. Através do aumento de 500x é possível identificar regiões com superfícies lisas que normalmente podem ser atribuídas a composições silicoaluminosas e regiões com superfícies mais irregulares. Também é possível observar, dentro das partículas, pequenas rachaduras que caracterizam a cinza com certo grau de porosidade. Segundo Chindaprasirt *et al.*, (2009), a cinza pesada é mais porosa, suas partículas são irregulares e apresenta poros nas cavidades. Esses dados estão de acordo com os resultados apresentados na micrografia da cinza pesada, onde é possível visualizar que algumas partículas apresentam-se ocas ou parcialmente ocas.

Através da análise química qualitativa de uma região aleatória da cinza pesada, obtida através de Microanálise por Energia Dispersiva (EDS), foi possível obter dados da composição da região observada. A Figura 16b expõe dados dos elementos predominantes presentes na cinza pesada.



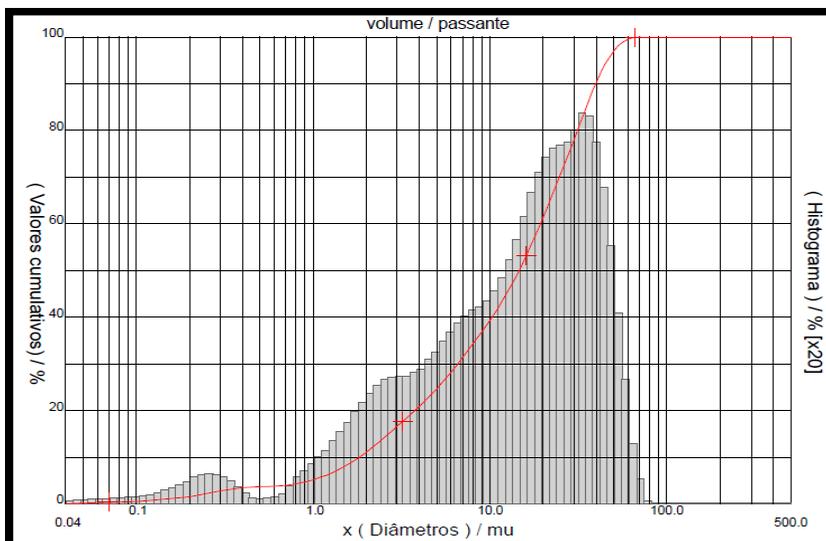
**Figura 16:** Micrografias, obtidas em MEV, da cinza pesada de carvão mineral: (a) aumento de 500 vezes; (b) análise química semi-quantitativa obtida por EDS (obtida da região demarcada)

#### 5.1.1.6 Distribuição do Tamanho de Partícula da Cinza Pesada

O conhecimento do tamanho das partículas da matéria-prima é de fundamental importância para a síntese dos materiais geopoliméricos, pois dependendo do tamanho das partículas a reação pode sofrer variação. Para este trabalho a cinza foi submetida à análise por método de difração a laser / PR-CC- 062. A Figura 17 demonstra que as partículas estão de acordo com algumas metodologias (capítulo 3, tópico 3.5.2) sugeridas para a síntese de materiais geopoliméricos. Na Tabela 9 estão descritos os diâmetros em micrometros e a porcentagem da distribuição.

**Tabela 9:** Dados referentes à distribuição do tamanho de partícula da cinza pesada de carvão mineral.

Amostra	Diâmetro abaixo de 10%	Diâmetro abaixo de 50%	Diâmetro abaixo de 90%	Diâmetro abaixo de 100%
<b>Cinza pesada</b>	1,82 (µm)	14,63 (µm)	39,6 (µm)	71 (µm)



**Figura 17: Distribuição de tamanho de partículas da cinza pesada**

### ***5.1.1.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da Cinza Pesada***

No espectro de FTIR da cinza pesada ocorreram vibrações entre ( $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ ) referentes à deformação axial da hidroxila (OH); outra vibração referente à deformação da hidroxila pode ser visualizada próximo de ( $2400\text{ cm}^{-1}$ ) e, em ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ). Por volta de ( $1150\text{ cm}^{-1}$ ) foram detectadas pequenas vibrações ocasionadas pela presença da mulita. As vibrações que ocorreram entre ( $1100-900\text{ cm}^{-1}$ ) são referentes ao estiramento de O-Si-O e O-Al-O. A ( $788\text{ cm}^{-1}$ ) ocorreu uma vibração referente à presença do quartzo e, por volta de ( $470\text{ cm}^{-1}$ ), apareceram alguns picos vibracionais ocasionados pela presença da hematita. Os eventos que ocorreram com a cinza pesada durante a análise FTIR podem ser visualizados na Figura 18.

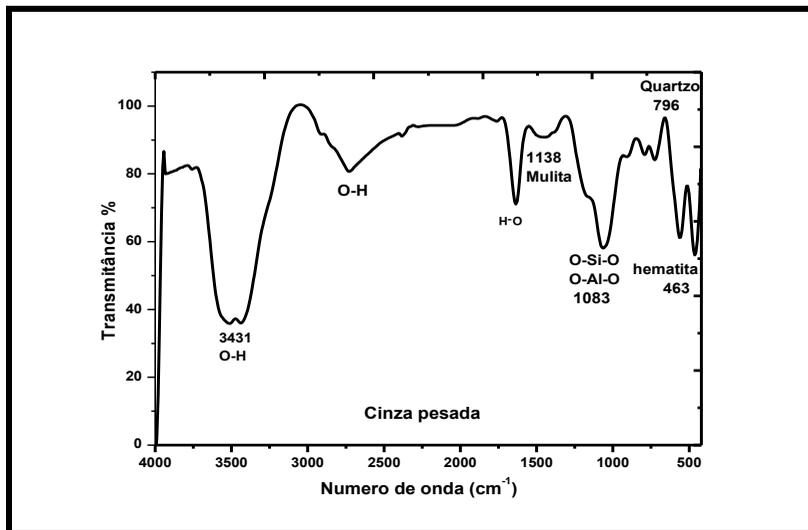


Figura 18: Espectro de Infravermelho da Cinza pesada

## 5.1.2 Caracterização do Metacaulim

O metacaulim após passar por purificação e tratamento térmico, foi submetido a análises para avaliar as propriedades mineralógicas e morfológicas do material sintetizado. Os resultados das caracterizações serão descritos nos próximos tópicos.

### 5.1.2.1 Análise química do metacaulim

A análise química do metacaulim foi realizada através da análise de Fluorescência de Raios X. Os melhores resultados que contemplam a composição do metacaulim, adequada para este trabalho, foram através do processo de purificação com HCl, seguido de calcinação, conforme citado no tópico (4.2.2) onde foi conseguido reduzir as quantidades de CaO. Conforme pode ser visualizado nos dados da análise de Fluorescência de Raios X (Tabela 10), realizada antes e após o processo final de sintetização, os dados comprovam que houve diminuição significativa do CaO, passando de 32.35 % do resíduo *in natura*, para 5.56 % após a lixivia com HCl a 1.5 mols/l e a 0.79% com 1.8 mols/l de HCl.

**Tabela 10: Componentes químicos em óxidos, presentes no resíduo da indústria de papel branco in natura, purificado com HCl e Purificado e calcinado (metacaulim).**

Constituintes	Resíduo <i>in natura</i> %	R.P.C Metacaulim (HCl - 1.5 M) %	*R.P.C. Metacaulim (HCl - 1.8 M)%
SiO <sub>2</sub>	7.69	49.57	52.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.08	38.87	41.16
CaO	32.35	5.56	0.73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	1.55	1.62
K <sub>2</sub> O	< 0.05	0.24	0.26
MgO	0.62	1.43	1.45
TiO <sub>2</sub>	0.15	1.38	1.5
Na <sub>2</sub> O	0.07	0.08	0.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	0.25	0.2
MnO	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.1	< 0.05	< 0.1
PbO	< 0.1	< 0.1	< 0.1
SrO	< 0.1	< 0.1	< 0.1
BaO	< 0.1	< 0.1	< 0.1
ZnO	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	< 0.1
ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	< 0.1	0.23	0.24
*P.F.	52.64	0.8	0.45

\*P.F.: Perda ao Fogo; \*R.P.C.: Resíduo Purificado e Calcinado

### 5.1.2.2 Análise Mineralógica do Metacaulim por Difração de Raios X

Os dados da análise de Difração de Raios X (DRX) do resíduo *in natura*, após a purificação com HCl e após o processo final de sintetização (Figura 19), demonstram que, após a sintetização, o resíduo apresenta poucos picos cristalinos e grande halo amorfo. Comparando com o resultado da DRX do resíduo *in natura* é possível observar a

diferença do material já transformado em grande parte de metacaulim. Outro dado importante a ser observado no resultado do DRX do metacaulim é a presença da calcita, que está fortemente presente no resíduo *in natura* e em pequenas quantidades no resíduo sintetizado, conforme é possível visualizar pelos picos menos intensos.

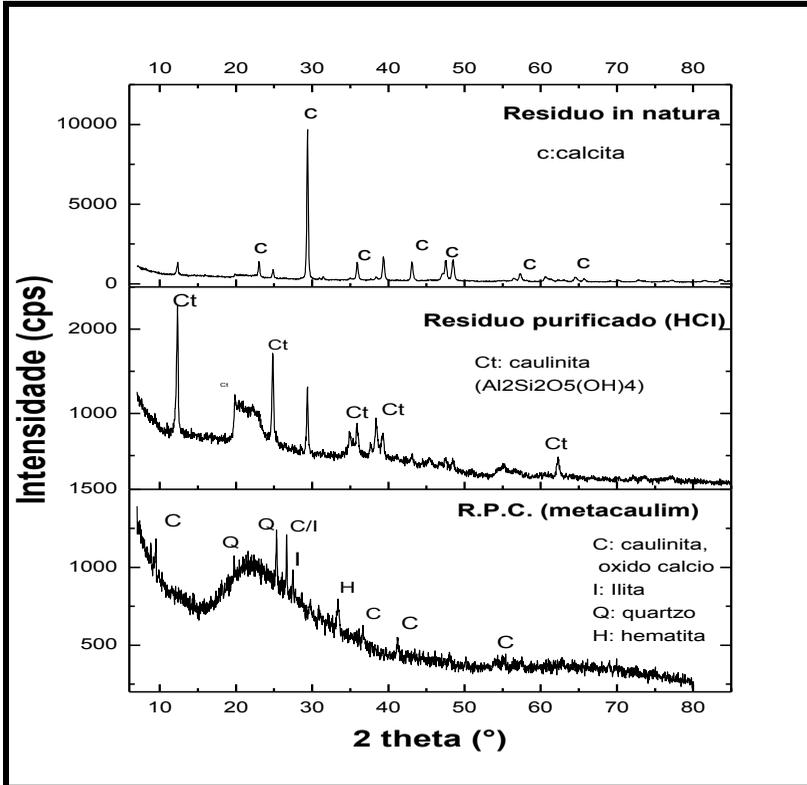
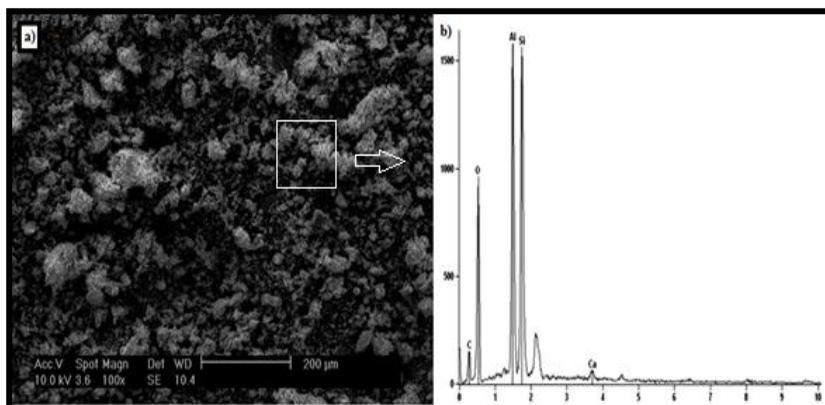


Figura 19: Difratogramas do resíduo e do metacaulim (\*R.P.C. Resíduo purificado e calcinado)

### 5.1.2.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do Metacaulim

A caracterização morfológica do metacaulim foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 20a apresenta uma micrografia das partículas do metacaulim após a sintetização e a moagem. Através do aumento de 500x é possível identificar regiões com superfícies irregulares. O aspecto morfológico e formato das partículas de metacaulim apresentam-se em placas lamelares não uniformes estruturadas em camadas (NITA, 2006). As folhas tetraédricas e octaédricas apresentam-se desordenadas devido à desidroxilação da caulinita. Segundo Skaf (2008), a estrutura básica do metacaulim é a de um filossilicato interrompido que contém apenas silício e alumínio.

Através da análise química qualitativa de uma região aleatória do metacaulim, obtida através de Microanálise por Energia Dispersiva (EDS), foi possível obter dados da composição da região observada. A Figura 20b expõe dados dos elementos predominantes presentes no metacaulim.



**Figura 20:** a) Micrografia do metacaulim, b) Análise de EDS (obtida da região demarcada)

#### 5.1.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do Metacaulim

Os resultados obtidos por FTIR do metacaulim são coerentes com espectros encontrados na literatura.

As bandas largas, na faixa de  $3450\text{ cm}^{-1}$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ , são relativas ao adsorvido da água na atmosfera. Vibrações na faixa de  $1050\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com alongamento do Si-O, vibrações na faixa de  $810\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à ligação de Si-O-Al e vibrações na faixa de  $450\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com Si-O. Picos vibracionais que surgem próximo a  $1000\text{ cm}^{-1}$  são característicos de impurezas de quartzo (BARBOSA *et al.*, (1999). Nas regiões entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  praticamente não existem espécies químicas. Conforme é possível observar no espectro da Figura 21.

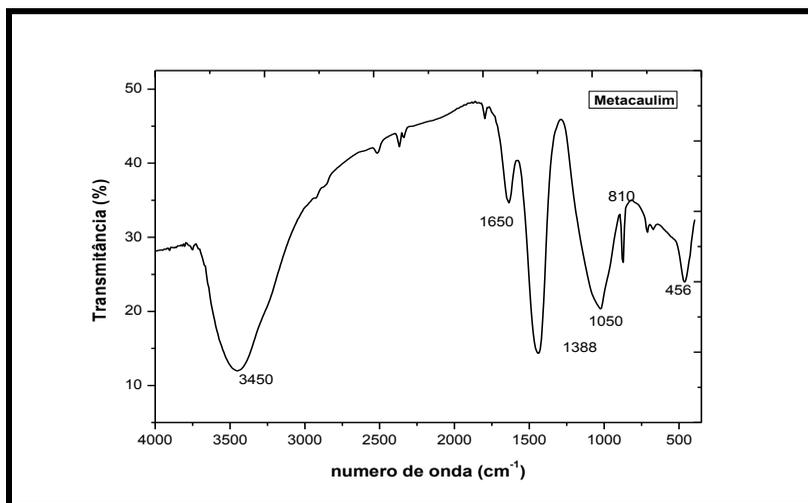


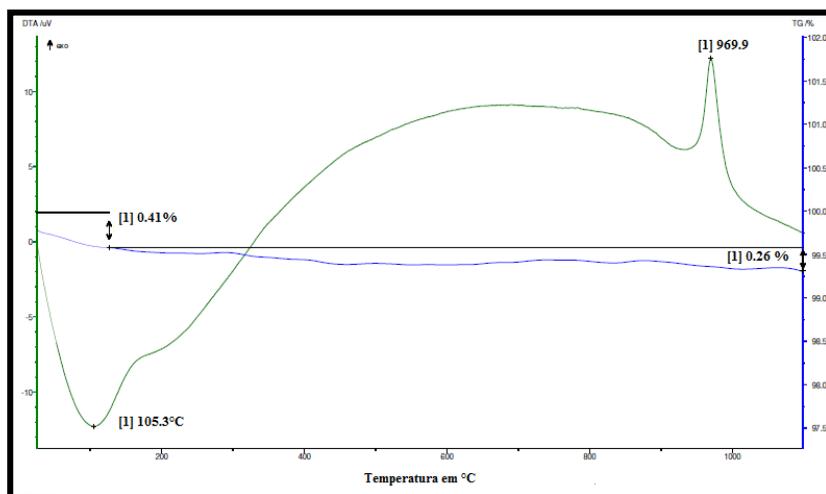
Figura 21: Espectro de FTIR do metacaulim

#### 5.1.2.5 Análise Térmica do Metacaulim

O grau de desidroxilação, quando determinado pela análise termogravimétrica, pode ser um bom indicativo para avaliar a proporção de caulim residual, ou que ainda pode sofrer desidroxilação para formar metacaulim. No entanto, por essa análise não é possível considerar as impurezas presentes na matéria-prima de origem, por isso é importante

avaliar as impurezas por técnicas de caracterização mineralógica, pois as impurezas podem influenciar no valor de perda de massa devido à água residual. Em termos práticos existe sempre alguma água residual, que provoca um pico entre 400-650 °C (NITA, 2006).

Os resultados da análise térmica diferencial e termogravimétrica (Figura 22) indicaram que até a temperatura de 105,3 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,41 % relativa à saída de água adsorvida. Entre 126,46 °C e 1098,88 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,26 %. A 969,9 °C ocorreu um pico exotérmico sem alteração de massa, em temperaturas elevadas ocorre a cristalização do metacaulim.



**Figura 22: Curvas da análise térmica e termogravimétrica do metacaulim**

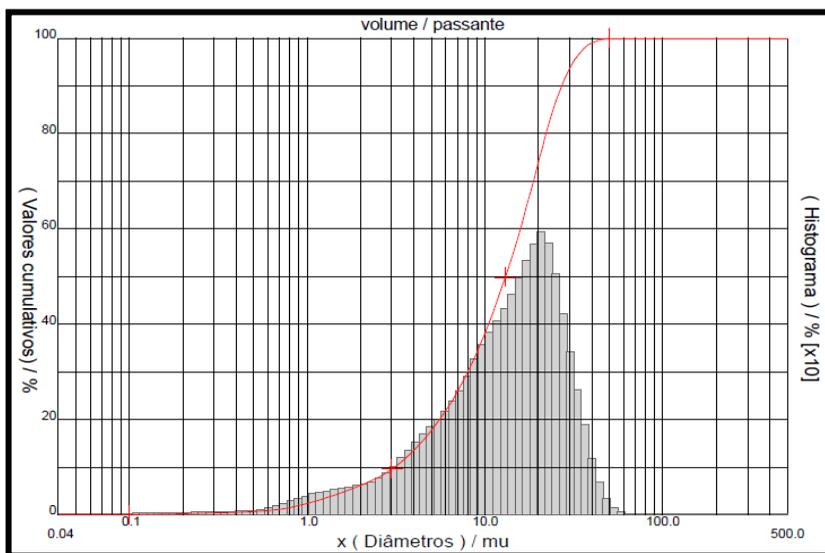
### ***5.1.2.6 Análise do Tamanho de Partículas do Metacaulim***

Os dados da Tabela 11 são referentes ao tamanho de partículas do metacaulim sintetizado a partir do resíduo da indústria de papel. Os resultados podem ser visualizados em detalhes na Figura 23. Conforme os resultados foi possível comprovar que as partículas do metacaulim estão dentro dos tamanhos necessários para que ocorra uma boa dissolução ao serem ativadas para produzir materiais geopoliméricos, pois o tamanho médio das partículas é de 24,81 µm e esse valor está de

acordo com os dados sugeridos na literatura citado no t3pico (3.5.2) do cap3tulo 3.

**Tabela 11: Dados referentes 3 a distribu3c3o do tamanho de part3cula do metacaulim.**

Amostra	Di3metro abaixo de 10%	Di3metro abaixo de 50%	Di3metro abaixo de 90%	Di3metro abaixo de 100%
Metacaulim	3,10 ( $\mu\text{m}$ )	13,06 ( $\mu\text{m}$ )	27.09 ( $\mu\text{m}$ )	56 ( $\mu\text{m}$ )



**Figura 23: Curva da distribu3c3o de tamanho das part3culas do metacaulim**

## 5.2 RESULTADOS E DISCUSS3ES DA CARACTERIZA3C3O DOS MATERIAIS GEOPOL3MEROS

Os geopol3meros s3o materiais com propriedades amorfas e isso dificulta a caracteriza3c3o, por3m atrav3s de algumas caracter3sticas pr3prias desses materiais 3 poss3vel identificar a ocorr3ncia da geopolimeriza3c3o. Foi poss3vel observar atrav3s das an3lises realizadas que, para ocorrer a geopolimeriza3c3o de forma considerada ideal por

alguns pesquisadores, é necessário que haja um ajuste entre as razões molares dos materiais sólidos a base de aluminossilicatos e as razões molares entre os ativadores utilizados.

Para Duxson *et al.*, (2006), existem evidências da importância da forma em que estão dispostas as moléculas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dependendo muito da matéria-prima de que são derivadas. Alguns fatores irão definir a formação da microestrutura da matriz e suas propriedades químicas, físicas e mecânicas, tais como: resistência à compressão, a trabalhabilidade, a dureza, o tempo de pega, a resistência a corrosão por ácidos, a inertização de materiais tóxicos e outras propriedades que contemplam a arte da produção dos polímeros inorgânicos. Fatores esses que os tornam atrativos para utilização em situações em que se façam necessários materiais com maior resistência. Além disso, diminuam o impacto ambiental, uma vez que é possível utilizar resíduos de diversos materiais calcinados desde que contenham em sua composição aluminossilicatos amorfos.

Os resíduos utilizados nesta pesquisa foram priorizados por estarem disponíveis em grandes quantidades na região Sul do Brasil, fator que favorece a remoção do resíduo de sua origem para utilização como matéria-prima de novos produtos, desenvolvidos de maneira sustentável.

### **5.2.1 Resistência à Compressão dos Geopolímeros Sintetizados**

A resistência mecânica à compressão fornece uma visão geral sobre a qualidade do material e pode servir como um parâmetro para avaliar o grau de polimerização, uma vez que quanto mais polimerizada estiver a estrutura, maior será a resistência. Alguns fatores podem afetar o desempenho mecânico dos materiais geopoliméricos, entre eles: a distribuição do tamanho das partículas, a proporção de dissolução da fase gel, a natureza amorfa da matéria-prima sólida, o grau de cristalinidade, o teor percentual de cálcio na matéria-prima, a relação de dissolução entre Si/Al, a concentração do ativador, entre outros (XU *et al.*, 2001 *apud* KOMNITSAS *et al.*, 2007).

O tempo e a temperatura de cura também afetam a resistência à compressão do material; com maior temperatura de cura, haverá maior resistência mecânica dos geopolímeros (HARDJITO *et al.*, 2006). É importante salientar que os materiais sintetizados para este projeto experimental foram curados em temperatura ambiente e sem agregados (como areia e pedra), apenas a pasta geopolimérica. As proporções da

solução ativadora foram fixas, conforme Tabela 5 do capítulo 4. Nas figuras foram descritas apenas a molaridade do NaOH, porém todas as amostras foram sintetizadas com solução composta de NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Na tabela 12, encontram-se os resultados em megapascal - (MPa) dos geopolímeros sintetizados com 100 % de cinza pesada e 15 mols/l de NaOH na mistura da solução ativadora com silicato de sódio. Através deste resultado foi possível avaliar que a cinza pesada pura, quando curada em temperatura ambiente, não é favorável para o processo. Isso pode ser explicado porque o tempo de cura é muito prolongado e a resistência a compressão foi muito baixa; com 30 dias a amostra sintetizada com cinza pesada ainda apresentava umidade, o que pôde ser observado devido ao grande grau de elasticidade, não havendo quebra do material, apenas deformação. Com 60 dias, a cinza atingiu alguma resistência, porém, ainda não estava totalmente curada, obteve uma pequena queda e em seguida iniciou novamente um processo de deformação sem quebra. Aos 90 dias a amostra com cinza já estava bem mais seca, no entanto apresentou pouca resistência e grau elevado de elasticidade. Acredita-se que a cinza pesada formou certo grau de polimerização, porém, devido ao fato de ser um material mais poroso forma pontos de nucleação mais isolados e, retém mais água na estrutura.

Assim, a partir dos resultados da cinza pesada pura, o metacaulim foi adicionado para aumentar o grau de aluminossilicato amorfo, pois auxilia na formação de mais pontos de nucleação, o que favorece a geopolimerização, formando uma estrutura mais densa e mais resistente. A Tabela 12 apresenta os resultados dos geopolímeros sintetizados com proporções de cinza pesada para metacaulim de 1:0, 1:1, 2:1 e 3:1 respectivamente. O tempo de cura para esses testes foi de 28 dias. O gráfico da Figura 24 foi realizado para comparar os resultados de resistência à compressão das diferentes proporções dos materiais processados.

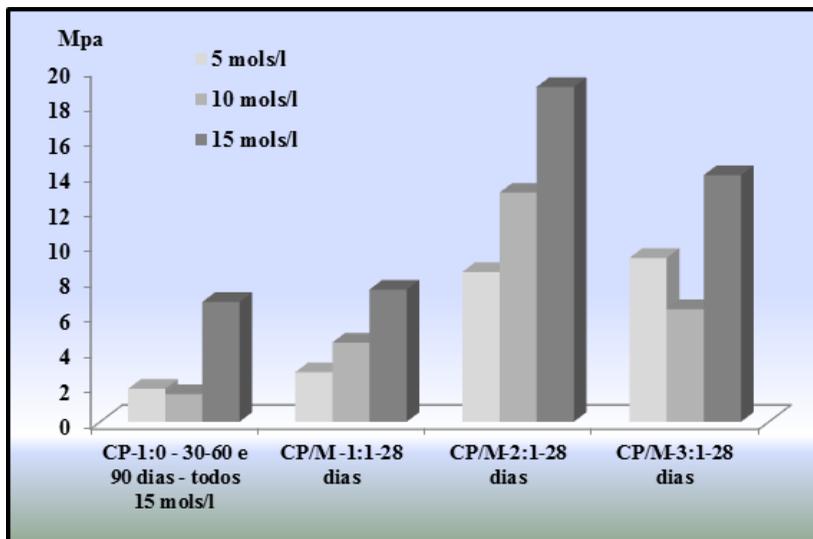
Conforme se pode observar pelos resultados apresentados na Figura 24, a resistência à compressão foi melhorada com a adição de metacaulim em todas as proporções em relação à cinza pesada pura. No entanto, para novos testes foi selecionada a amostra com proporção de 2:1 entre a cinza e o metacaulim, por apresentar melhor resultado. Todas as outras caracterizações realizadas nos materiais sintetizados foram através dos geopolímeros sintetizados nessa proporção. Exceto algumas caracterizações que foram realizadas com as amostras de geopolímeros a base de cinza pesada pura.

Foram então sintetizadas novas amostras em triplicata com o melhor resultado, (cinza pesada/metacaulim – 2:1) e novos testes de resistência à compressão foram realizados. Os intervalos de tempo escolhidos foram de 24 horas, 7 dias, 28 dias e 90 dias. Os resultados estão demonstrados na Tabela 13 e na Figura 25. Através dos resultados foi possível observar que a resistência à compressão das amostras com 5 e 10 mols/l apresentam resistências semelhantes, apenas as amostras com 15 mols/l obtiveram um pouco mais de resistência. Outra característica desses materiais é o aumento progressivo da resistência com o passar do tempo.

**Tabela 12: Resultados das Análises de Resistência a Compressão – (CP/M - 1:0 – 1:1 – 2:1 – 3:1)**

<b>Resultados das Análises de Resistência à Compressão dos Geopolímeros (Projeto Experimental)</b>		
<b>Mols(M)/Tempo de Cura</b>	<b>Mpa - Média</b>	<b>Deformação (mm)</b>
*CP (15M) - 30 dias	1.87	10.89
*CP (15M) - 60 dias	1.58	3.56
*CP (15M) - 90 dias	6.8	10.54
(28 dias- 1:1)		
**CP/M (5M)	2.81	1.66
**CP/M (10M)	4.5	2.03
**CP/M (15M)	7.5	3.12
(28 dias – 2:1)		
**CP/M (5M) - 2:1- 28 dias	8.3	2.82
**CP/M (10M) - 2:1- 28 dias	13.0	1.4
**CP/M (15M) - 2:1- 28 dias	19.0	1.59
(28 dias – 3:1)		
**CP/M (5M) - 3:1- 28 dias	9.3	2.01
**CP/M (10M) - 3:1- 28 dias	6.4	1.88
**CP/M (15M) - 3:1- 28 dias	13.85	4.04

\*CP: Cinza Pesada - \*\*CP/M: Cinza Pesada / Metacaulim



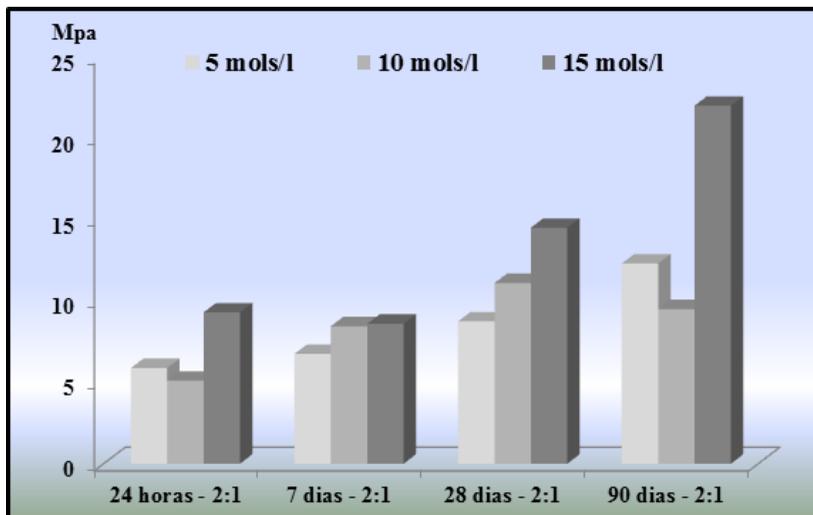
**Figura 24: Resultados dos ensaios de resistência à compressão realizados nas amostras processadas com cinza pesada pura nos intervalos de 30, 60 e 90 dias de cura e dos materiais geopoliméricos processados com diferentes misturas entre cinza pesada/metacaulim, com 5, 10 e 15 mols/l de NaOH na mistura, com 28 dias de cura.**

Na literatura constam alguns resultados de resistência à compressão dos materiais geopoliméricos com resistências superiores as adquiridas nesta pesquisa, porém sintetizados em temperaturas mais altas, e na maioria com a utilização de agregados, para formar argamassas e concretos. Os resultados adquiridos nos testes de resistência à compressão desta pesquisa podem ser considerados satisfatórios, por se tratar apenas da pasta geopolimérica, o que torna o material fraco, quando comparado com argamassas e concretos. A resistência à compressão de pastas geopoliméricas é significativamente menor do que a resistência à compressão de argamassas geopoliméricas, independentemente do tipo de agregado (TORGAL e JALALI, 2007 *apud* MAZZA, 2010).

Na Tabela 12 não foram calculados os desvios padrões das amostras por se tratar de estudos preliminares.

**Tabela 13: Resultados das Análises de Resistência a Compressão – (Cinza Pesada/Metacaulim - 2:1)**

<b>Resultados das Análises de Resistência à Compressão dos Geopolímeros (Cinza pesada/Metacaulim – 2:1) - Triplicata</b>				
<b>Mols(M)/Tempo de Cura</b>	<b>Mpa – Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Deformação (mm) - Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
5 M/24 horas	5.9	+/- 744	1.64	+/- 0.073
5 M/7 dias	6.75	+/- 0.23	1.15	+/- 0.62
5 M/28 dias	8.75	+/- 0.84	2.16	+/- 0.62
5 M/90 dias	12.3	+/- 5.32	1.662	+/- 0.18
-				
10 M/24 horas	5.1	+/- 0.25	1.51	+/- 0.297
10 M/7 dias	8.45	+/- 3.69	2.034	+/- 0.955
10 M/28 dias	11.1	+/- 1.85	1.439	+/- 0.387
10 M/90 dias	9.5	+/- 2.04	2.044	+/- 0.668
-				
15 M/24 horas	9.3	+/- 0.78	1.77	+/-0.295
15 M/7 dias	8.6	+/- 0.37	1.80	+/-0.746
15 M/28 dias	12.5	+/- 3.95	1.37	+/- 0.21
15 M/90 dias	22.0	+/- 7,96	2.09	+/- 0.668



**Figura 25:** Resultados dos ensaios de resistência à compressão realizados nas amostras dos materiais geopoliméricos processados com proporções de 2:1 entre a cinza pesada/metacaulim, com 5, 10 e 15 mols/l na mistura ativadora, com 24 horas, 7, 28 e 90 dias de cura em temperatura ambiente.

### 5.2.2 Análise Mineralógica por Difração de Raios X

A Difração de Raios X (DRX) é uma técnica frequentemente utilizada pelos pesquisadores que estudam aluminossilicatos ativados, por se tratar de uma análise útil para identificar novas fases formadas na microestrutura dos materiais. A análise de DRX também é utilizada para definir o grau de reação que ocorre a partir dos materiais de origem para formar novos materiais, sendo ainda possível através dessa técnica avaliar o nível de amorficidade em determinada região do espectro através do halo formado na matéria-prima e nos produtos finais (ZAHARAKI *et al.*, 2009).

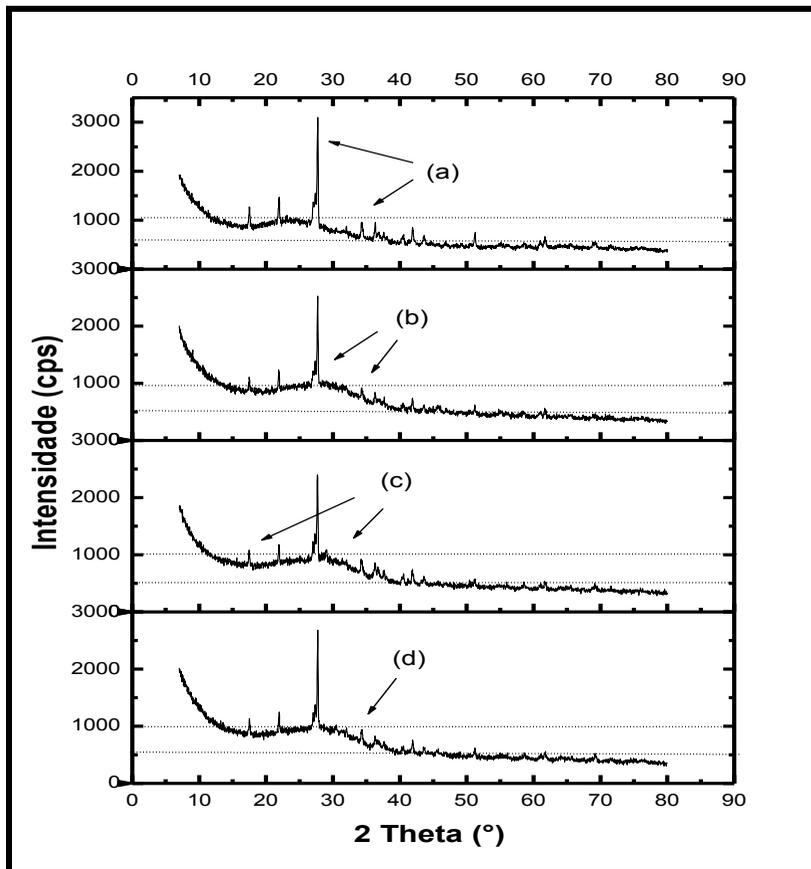
Através do espectro é possível observar características da reação de polimerização, porém a quantidade de informações que pode ser obtida é limitada, devido à natureza amorfa dos geopolímeros. Apesar das vantagens da técnica, o resultado da análise obtida através da DRX não fornece informações sobre a medida que as matérias-primas

cristalinas reagiram durante a geopolimerização (VAN JAARSVELD, 2000 apud KOMNITSAS *et al.*, 2007).

Para Fernández-Jiménez *et al.*, (2005) quando a fonte de aluminossilicato sofre ativação alcalina, o principal componente resultante da reação é um gel de aluminossilicato com baixa ordem de estrutura cristalina que não as presentes na matéria-prima. Quando comparados os difratogramas do material de origem com os difratogramas dos geopolímeros já endurecidos, é possível observar que as fases onde se encontravam os cristais permanecem, pois a geopolimerização não dissolve os cristais, no entanto as bandas aparecem mais baixas e espalhadas.

As informações acima citadas podem ser visualizadas nos difratogramas da Figura 26 realizados no material de estudo que, após sofrer ativação alcalina, seguida de dissolução do aluminossilicato, reorganização polimérica, formação da fase gel e endurecimento, forma uma nova fase amorfa. Isso pode ser identificado pelo halo amorfo e os picos da matéria-prima que sofreram alteração de ângulo, conforme indicado pelas setas (a), (b), (c) e (d) nos espectros. Em (a) no difratograma da Figura 26, correspondente a mistura de 2:1 entre a cinza pesada e o metacaulim, é possível observar que a altura dos picos são maiores, podendo ser vista pela diferença na escala, e também ocorre um abaixamento do halo amorfo ao lado do pico mais alto (referente ao quartzo presente na cinza). No difratograma do geopolímero sintetizado com 15 mols/l de NaOH, o halo está deslocado e com uma saliência sinalizada pela seta (b), como também o pico mais alto está aparecendo no meio do halo amorfo e não ao lado como no difratograma da cinza/metacaulim. As outras duas formulações com 5 e 10 mols/l de NaOH também sofreram modificação podendo ser observada pelas setas de marcação em (c) e (d); porém, as diferenças, apesar de serem notáveis, aparentam ser menores, quando comparadas com a formulação de 15 mols/l de NaOH. As linhas pontilhadas auxiliam para observar as diferenças existentes entre as três amostras dos geopolímeros com os materiais de origem.

As mudanças no halo (corcova) dos materiais geopoliméricos foram promovidas pelos cátions alcalinos que dissolveram o material e posteriormente destruíram a estrutura do aluminossilicato da matéria-prima original e as transformaram em géis de aluminossilicatos de sódio (MENDONÇA, 2007).

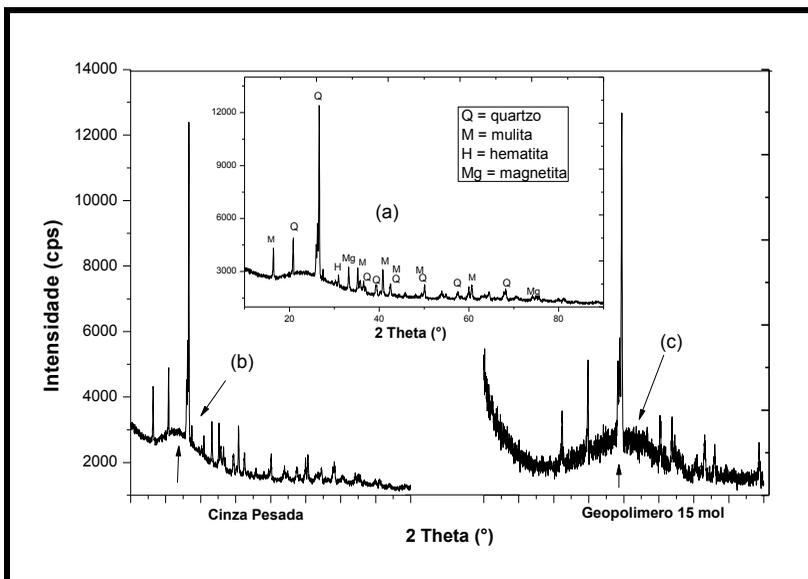


**Figura 26:** a) Difratoogramas da cinza pesada/metacaulim antes da ativação, b) geopolímero (15 mols/l), c) geopolímeros (10 mols/l) d) geopolímeros (5 mols/l)

A mudança no halo também pode ser observada analisando os geopolímeros sintetizados com cinza pesada pura. A cinza pesada pura também sofre as alterações (conforme as alterações citadas para a mistura entre cinza/metacaulim) como mostra a Figura 27 (os difratogramas da cinza pesada e do geopolímero sintetizado a partir da cinza pura não estão na mesma escala, porém, as mudanças podem ser identificadas). A cinza pesada tem a capacidade de polimerizar-se e formar novos materiais; no entanto, o tempo de secagem em temperatura ambiente dos geopolímeros de cinza pesada é bem maior, cerca de 90

dias para endurecimento. Essa demora na secagem pode ser devido ao fato da cinza possuir em sua microestrutura material cristalino, o que caracteriza impurezas na cinza (como pode ser visto pelos picos no difratograma da cinza). Na literatura existem pesquisas com tempos muito menores para cura, cerca de 24 horas, porém em temperatura de 65-85 °C, o que conforme já mencionado acelera a reação geopolimérica. Porém, nesta pesquisa os geopolímeros foram secos em temperatura ambiente, em que o tempo de reação é mais lento. A demora na secagem em temperatura ambiente faz da cinza pesada pura um material que pode ser sintetizado para fazer geopolímeros, porém o destino do material durante o intervalo de tempo para secagem deve ser avaliado.

Conforme foi citado no decorrer da pesquisa uma das características dos geopolímeros é imobilizar metais pesados, entretanto, para isso, os materiais devem estar polimerizados e endurecidos. Devido à demora na secagem dos geopolímeros com cinza pura e, sabendo conforme o resultado da análise de Fluorescência de Raios X, que a cinza possui traços de metais pesados, é importante que a secagem não ocorra em local que favoreça a lixívia, como por exemplo, em local expostos a fenômenos meteorológicos.



**Figura 27:** a) b) Difratogramas da cinza pesada pura, c) geopolímero com 15 mol/l

Os dados obtidos com o material geopolimérico sintetizado para esta pesquisa são condizentes com as experiências de PANIAS *et al.* (2006), FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.* (2005), que relatam os resultados de seus estudos ao submeterem suas amostras (sintetizadas com cinzas leves) a difração de raio x. Segundo os autores foi possível identificar uma mudança no halo (corcova) registrada entre o grau  $2\theta = 20^\circ$  e  $2\theta = 30^\circ$ , os quais aparecem ligeiramente deslocados em direção a valores mais elevados  $2\theta = 25^\circ$  e  $2\theta = 35^\circ$ , nos difratogramas de seus materiais.

### 5.2.3 Análises de Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Conforme acima citado, através da análise de FTIR, pretende-se determinar grupos funcionais e arranjos entre átomos de aluminossilicatos presentes nos materiais geopoliméricos.

Segundo Percival (1974) *apud* Pinto (2004), geralmente as bandas vibracionais entre Al-OH encontram-se nos intervalos de  $915-920\text{ cm}^{-1}$ , entre as ligações de Si-O nos intervalos  $693-700-710, 752-760$  e  $1010-1030-1110\text{ cm}^{-1}$  e as regiões vibracionais dos grupos hidroxilas ficam entre  $3500-4000\text{ cm}^{-1}$ . Os pesquisadores Barbosa, Mackenzie e Traumaturgo (1999) fazem observações semelhantes, porém salientam que a perda da banda de Si-O-Al em  $810\text{ cm}^{-1}$  é indicada devido a grandes perturbações do ambiente Al, em substituições aparecem bandas vibracionais mais fracas na faixa de  $600-800\text{ cm}^{-1}$ .

Comparando os picos de  $800\text{ cm}^{-1}$ , característicos dos geopolímeros, com os picos nesta mesma faixa da matéria-prima, a intensidade é mais baixa, indicando que a matéria-prima reagiu. A presença de bandas a cerca de  $1460\text{ cm}^{-1}$ , está relacionada ao carbonato de sódio, essa característica pode aparecer em amostras que não foram bem curadas, pois a passagem da água através da massa arrasta o sódio que não reagiu para a superfície e, ao entrar em contato com atmosfera de  $\text{CO}_2$ , ocorre a carbonatação. Podemos observar essas características (Figura 28) com a ocorrência de bandas vibracionais nas regiões sugeridas pelos pesquisadores.

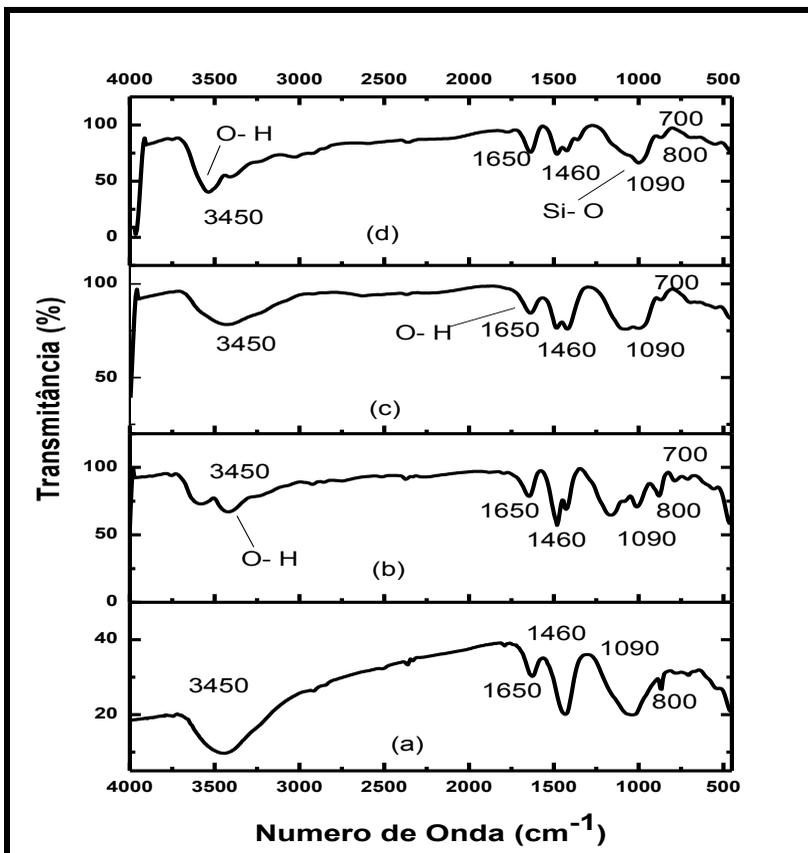


Figura 28: Espectro de FTIR, a) cinza pesada/metacaulim antes da ativação, b) geopolímero (15 mols/l), c) geopolímeros (10 mols/l) d) geopolímeros (5 mols/l)

A partir das análises de FTIR em materiais geopoliméricos, as vibrações mais consideráveis estão da faixa de  $1090\text{ cm}^{-1}$ , onde os picos aparecem menores que os picos vibracionais da matéria-prima, indicando que ocorreu dissolução devido a alta concentração do ativador, o que faz com que a estrutura do material mude e posteriormente se reorganize com a incorporação do íon Al nos tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , formando a rede de Si-O-Al. Também neste momento podem ser formadas ligações entre Si-O- $\text{Na}^+$ , fazendo com

que ocorra rebaixamento na força da vibração molecular, provocando o deslocamento do pico e ocorrendo alongamento assimétrico associado ao Si-O-Si, favorecendo a formação de ondas mais baixas. Alguns novos picos são formados a  $700\text{ cm}^{-1}$  relacionados ao desenvolvimento de anéis geopoliméricos (REES *et al.*, 2004).

Os dados das matrizes geopoliméricas obtidos a partir de cinza pesada e metacaulim, submetidas à análise de FTIR com sete dias de cura (Figura 28), estão em concordância com as características estudadas para materiais geopoliméricos e indicam que ocorreu geopolimerização na estrutura. Ao analisar os espectros pode-se verificar a mudança no tamanho do pico na faixa de  $950\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$  quando comparadas a análise de FTIR feita da mistura entre cinza pesada e metacaulim (Figura 28); em todas as molaridades utilizadas 5, 10 e 15 mols/l de Hidróxido de sódio (NaOH) ocorreu em menor ou maior grau mudança na estrutura, ficando mais alterada a partir de 10 mols/l. Com 5 mols/l ocorreu uma certa desordem vibracional mais acentuada; porém, na faixa de  $1090\text{ cm}^{-1}$ , o pico aparenta ser bem menor, o que pode ser indicado como maior grau de geopolimerização na matriz sintetizada com 15 mols/l. As alterações referentes a presença da água ocorreram em todas as matrizes e são indicadas pelas bandas entre  $1650\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ , referentes a ligação O-H. Nos espectros das matrizes geopoliméricas também é possível observar pequena saliência no pico na faixa de  $700\text{ cm}^{-1}$ , o que está em acordo com a literatura acima citada, indicando a formação dos anéis poliméricos do novo ligante.

Segundo Pinto (2004), o FTIR é uma técnica promissora. No entanto, ainda faltam alguns catálogos de identificação dos picos de absorbância na área de materiais inorgânicos, esse obstáculo dificulta muito a análise de estruturas importantes.

## 5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Geopolímeros

As técnicas de microscopia fornecem uma descrição visual da microestrutura, pois com o aumento de tamanho físico é possível visualizar regiões detalhadas do resultado do processo da geopolimerização.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite analisar o material em micrômetros, com isso é possível adquirir informações topográficas, bem como descrições físicas e mecânicas da

microestrutura de materiais cristalinos e amorfos (KOMNITSAS *et al.*, 2007).

Ao pesquisar geopolímeros a base de cinzas e metacaulim, Van Deventer *et al.* (2007) constatou que a estrutura dos materiais sintetizados com cinza continham maior número de partículas que não haviam reagido. No entanto, os materiais sintetizados com metacaulim possuíam uma estrutura mais densa e com raras partículas de matéria-prima que não reagiram (SKAF, 2008).

Os materiais sintetizados com diferentes tipos de matérias-primas são estruturalmente semelhantes, porém é possível identificar as mudanças. A estrutura de geopolímeros produzidos com cinza, na maioria são mais fortes e duros que os geopolímeros sintetizados apenas com metacaulim, no entanto em ambos os materiais é possível identificar a fase gel que se forma mudando a estrutura do material de origem (DUXSON *et al.*, 2006).

Diante das características acima citadas entre as diferenças microestruturais da síntese dos materiais geopoliméricos de diferentes matérias-primas, julgou-se oportuno fazer a mistura entre as cinzas pesadas e o metacaulim. A cinza pesada, apesar dos poros, é eleita por alguns autores por possuir propriedades benéficas para auxiliar na força e na dureza dos materiais; enquanto o metacaulim produz matriz mais homogeneia e com menos poros. Assim, de certa forma, pode-se concluir que os dois materiais juntos podem produzir uma matriz com menor número de imperfeições.

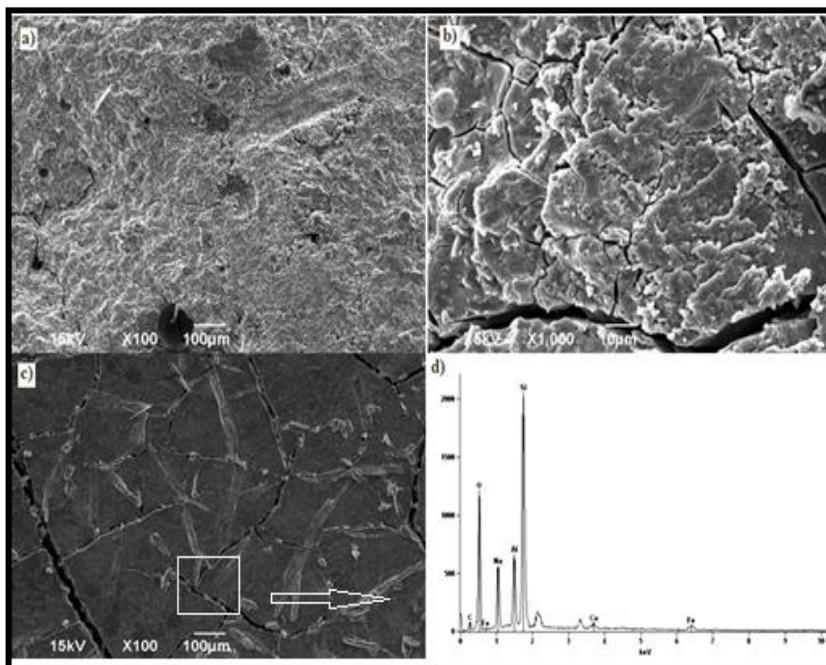
A Figura 29 apresenta micrografias da cinza pesada pura com 90 dias de cura, com aumento de 100 vezes (a) e 1000 vezes em (b), em uma amostra fraturada. Através das micrografias é possível observar que a cinza pesada pura apresenta vários pontos de geopolimerização; porém, apesar de densa, a estrutura apresenta várias rachaduras. A Figura 29 (c) apresenta uma micrografia da superfície da amostra, onde é possível confirmar as rachaduras e alguns pontos de carbonatação. A carbonatação é um processo que pode ocorrer devido ao excesso de sódio que é arrastado para a superfície e, em contato com o gás carbônico do ar, forma carbonato de sódio. A análise de EDS da amostra sintetizada com cinza pesada pura apresenta os principais componentes químicos, entre eles Si, Al, Na, O e Ca.

As Figuras de 30 a 32 apresentam as micrografias dos geopolímeros com 5, 10 e 15 mols/l e os gráficos das análises quantitativas. Através das micrografias é possível observar que, com 5 mols/l, a amostra apresenta maior grau de rachaduras e material que não reagiu; o mesmo aspecto em menor quantidade pode ser observado nas

imagens da amostra sintetizada com 10 mols/l. Em maior concentração, com 15 mols/l de NaOH, a matéria-prima reagiu em maior proporção formando uma matriz mais densa e com maior grau de geopolimerização.

Os poros que aparecem nas amostras são típicos de geopolímeros sintetizados com cinzas, pois as cinzas possuem em sua microestrutura algumas partículas ocas que reagem parcialmente ao serem ativadas formando poros na matriz geopolimérica. Os poros precisam ser controlados, pois, é através deles que a água penetra na estrutura, e a entrada da água seja por capilaridade, absorção ou sorvidade é deletéria para a durabilidade do material (OLIVIA *et al.*, 2008).

Através da análise de EDS é possível identificar os principais componentes existentes nos geopolímeros: Si e Al, em maiores proporções e, pequenas quantidades de Na, Fe e Ca (RATTANASAK *et al.*, 2009). A proporção média de Si/Al para geopolímeros foi de aproximadamente 3.0.



**Figura 29:** Micrografias obtidas em MEV, após ativação da mistura da cinza pesada pura – com 15 mols/l e 90 dias de cura. (a) fratura com aumento de 100x, b) fratura aumento 1000x, c) superfície com aumento

de 100x e d) análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada).

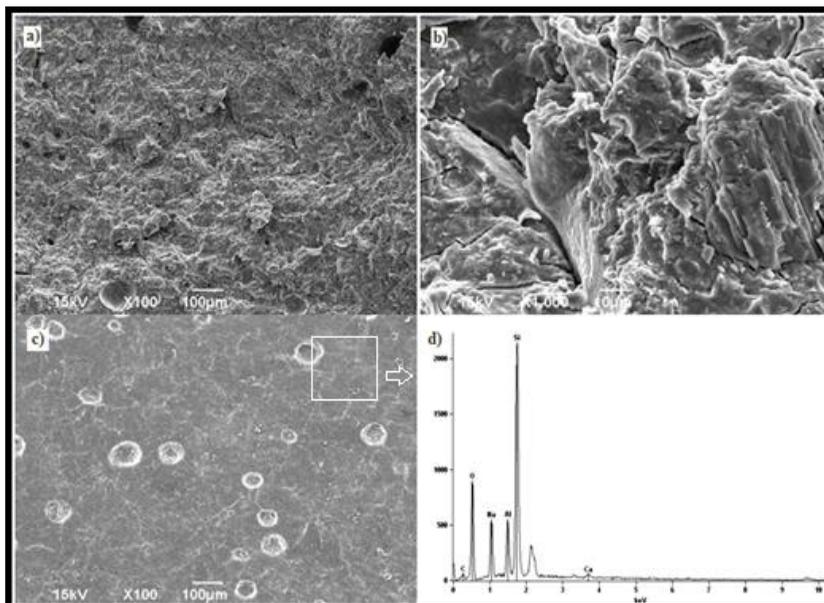


Figura 30: Micrografias obtidas em MEV, após ativação da mistura da cinza pesada/ metacaulim – 2:1 - com 5 mols/l e 7 dias de cura. (a) fratura com aumento de 100x, b)fratura com aumento 1000x, c) superfície com aumento de 100x e d) análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada).

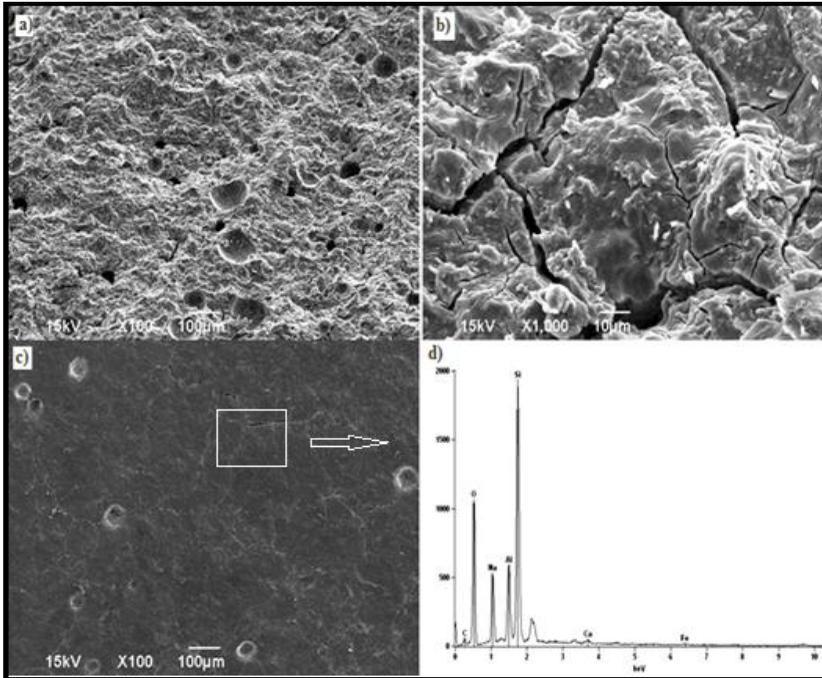
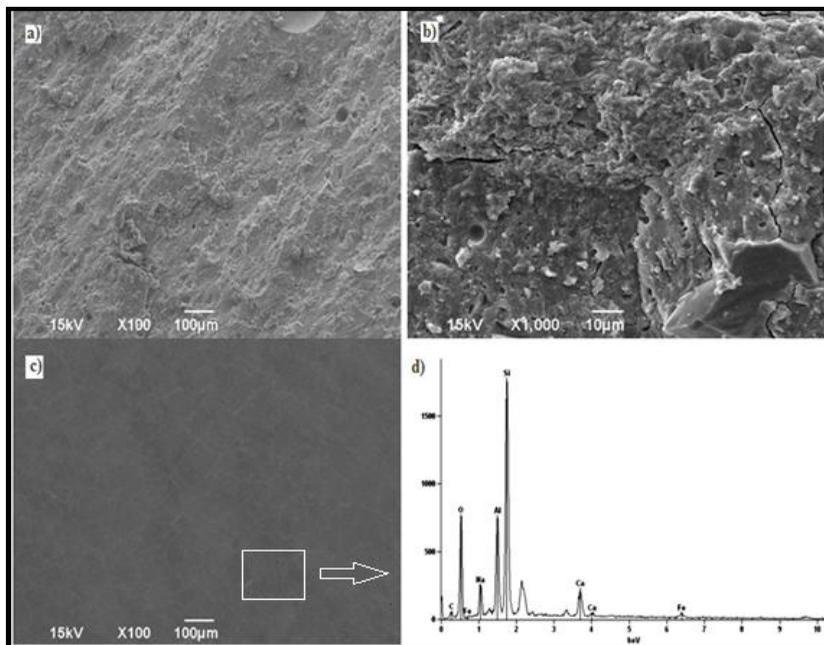


Figura 31: Micrografias obtidas em MEV, após ativação da mistura da cinza pesada/ metacaulim – 2:1 - com 10 mols/l e 7 dias de cura. a) fratura com aumento de 100x, b) fratura com aumento 1000x, c) superfície com aumento de 100x e d) análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada).



**Figura 32:** Micrografias obtidas em MEV, após ativação da mistura da cinza pesada/ metacaulim – 2:1 – com 15 mols/l e 7 dias de cura. a) fratura com aumento de 100x, b) fratura com aumento 1000x, c) superfície com aumento de 100x vezes e d) análise quantitativa por EDS (obtida da região demarcada)

### 5.2.5 Análises Termogravimétricas

A análise Termogravimétrica (TGA) indica mudança de massa na estrutura em função da temperatura, e a Análise Térmica Diferencial (DTA) registra a diferença de temperatura entre a substância e um material inerte. As análises térmicas permitem observar eventos exotérmicos e endotérmicos, bem como a transição de temperaturas.

As amostras geopoliméricas sintetizadas com 5, 10 e 15 mols/l na mistura foram submetidas a análise térmica com 7 dias de cura em temperatura ambiente. Nos geopolímeros ativados com mistura de 5 mols/l de NaOH até a temperatura de 107,8 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,28 %, relativa à saída de água adsorvida. Entre 163,86 °C e 1098,98 °C, houve uma perda de massa de

2,86 %. Na amostra ativada com 10 mols de NaOH na mistura, até a temperatura de 111,4 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,35 %, relativa à saída de água adsorvida. Nas temperaturas entre 168,17 °C e 386,17 °C, houve uma perda de massa de 1,32 % e, em temperaturas entre 386,17 °C e 724,2 °C, houve uma perda de massa de mais ou menos de 1,05 %. Com o aumento de temperatura, nos intervalos de 724,2 °C e 1098,97 °C, aproximadamente, houve um ganho de massa de 0,285 %. Para as amostras ativadas com 15 mols/l de NaOH na mistura, entre 155,6 °C e 710,4 °C, houve uma perda de massa de 2,62 %. Entre 710,4 °C e 1099,1 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,16 %.

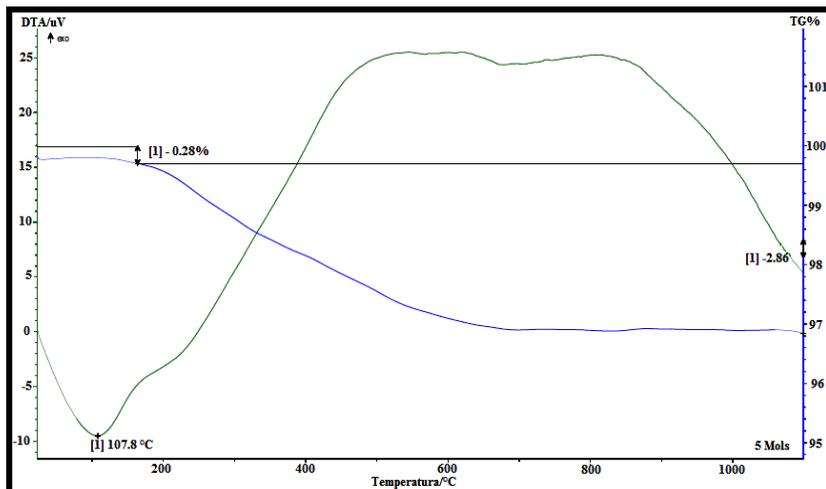
Nos geopolímeros com 15 mols/l ocorreu um pico menor a, aproximadamente, 100°C, indicando menor quantidade de água livre na amostra. A perda de massa das três amostras foi semelhante em termos totais, porém, nos geopolímeros ativados com 10 mols/l a perda de massa ocorreu em três momentos, indicando menor estabilidade térmica.

A perda de massa até 200°C está relacionada com a água livre nos poros, ocorre devido à desidratação. No entanto, acima de 200°C a perda de massa está relacionada com a água condensada na geopolimerização. O comportamento térmico observado nas amostras pode ser relacionado com o comportamento mecânico encontrado (RODRÍGUEZ *et al.*, 2009).

Para Lyon *et al.* (1999), o material geopolimérico é termicamente estável até 250°C de 250-625°C pode ocorrer a perda de até 7% de peso. A perda de massa em temperaturas maiores de 250°C pode ser considerada devido à desidratação, que pode produzir vapor de água resultando em expansão de volume entre 488-850°C. Em temperaturas acima de 850°C ocorre uma pequena perda secundária produzida pela fundição vítrea. Com o aumento da temperatura, para aproximadamente 976°C, ocorre novamente uma perda de peso que pode ser considerada como a desidratação final da fundição do material geopolimérico.

Os fenômenos de perda de massa em estágios diferentes foram observados nos geopolímeros sintetizados com cinza pesada e metacaulim. Os materiais se fundiram a altas temperaturas evidenciando boa resistência térmica. A perda de água é um fenômeno que os pesquisadores citam em seus trabalhos. Neste trabalho os geopolímeros foram submetidos à análise com sete dias de cura e em temperatura ambiente. Acredita-se que, com cura por maior tempo, a perda de massa, decorrente da desidratação dos poros, ocorra em menores proporções. As Figuras 33, 34 e 35 apresentam os termogramas das amostras com 5,

10 e 15 mols/l, na mistura geopolimérica, respectivamente, onde é possível observar alguns eventos térmicos acima citados.



**Figura 33:** Termograma da pasta geopolimérica com a mistura entre cinza pesada/metacaulim de 2:1, com 5 mols/l de NaOH na solução com silicato de sódio.

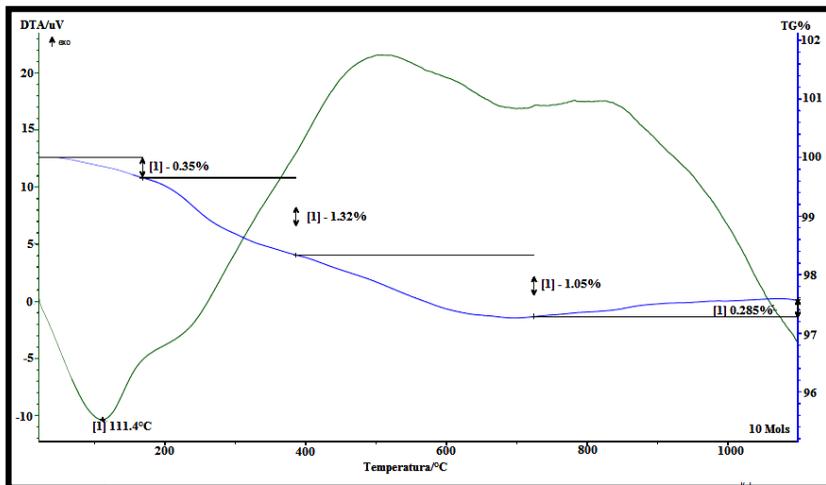


Figura 34: Termograma da pasta geopolimérica com a mistura entre cinza pesada/metacaulim de 2:1, com 10 mols/l de NaOH na solução com silicato de sódio.

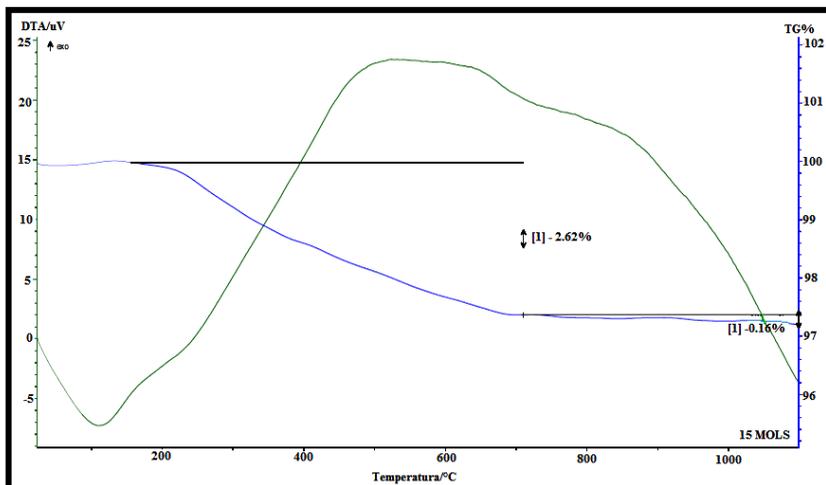


Figura 35: Termograma da pasta geopolimérica com a mistura entre cinza pesada/metacaulim de 2:1, com 15 mols/l de NaOH na solução com silicato de sódio.

## 5.2.6 Resultado da Densidade

Os materiais geopoliméricos apresentaram diferentes valores de densidade, indicando que ocorreram diferentes graus de geopolimerização. Porém, os dados estão de acordo com dados encontrados na literatura.

Pereira *et al.*, (2007) *apud* Skaf (2008), encontrou valores de densidade entre 1.38 - 1.47 g/cm<sup>3</sup> para geopolímeros à base de metacaulim curados termicamente. Barbosa *et al.*, (1999), encontrou em seus estudos valores de densidade entre 1.33-1.4 g/cm<sup>3</sup>. Wang e Cheng (2003) relatam valores de densidade entre 1.3-1.4 g/cm<sup>3</sup>, encontrada em seus materiais.

Poucos relatos foram encontrados a cerca da densidade dos materiais geopoliméricos. No entanto, alguns valores encontrados, conforme supracitados, demonstram que os materiais geopoliméricos sintetizados nesta pesquisa, atingiram valores de densidade semelhantes aos relatados na literatura, com exceção dos geopolímeros sintetizados com 5 mols/l que apresentaram valores mais baixos de densidade (conforme está descrito na Tabela14). Acredita-se que os geopolímeros sintetizados com 5 mols/l não atingiram alto grau de geopolimerização e ficaram com mais poros na estrutura, o que condiz com os resultados da resistência à compressão.

**Tabela 14: Resultado da Densidade dos Materiais geopoliméricos**

<b>Densidade da Matéria-prima e dos Geopolímeros Sintetizados</b>			
<b>Geopolímeros</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>) (triplicata)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>) média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>5 M – 2:1</b>	<b>1.013 -1.036 -1.05</b>	<b>1.03</b>	<b>+/- 0.0186</b>
<b>10 M – 2:1</b>	<b>1.57 – 1.516 – 1.62</b>	<b>1.57</b>	<b>+/- 0.0520</b>
<b>15 M – 2:1</b>	<b>1.20 – 1.29 – 1.34</b>	<b>1.28</b>	<b>+/- 0.070</b>



## 6 CONCLUSÕES

---

A presente pesquisa produziu materiais geopoliméricos a partir de resíduos industriais que continham aluminossilicatos amorfos em sua composição. Os resíduos utilizados foram cinza pesada e resíduos da indústria de papel branco.

Os geopolímeros apresentaram-se como uma alternativa viável para suprir a demanda na área cimentícia. Além disso, foram produzidos com baixa emissão de  $\text{CO}_2$ , quando comparados com cimentos convencionais, o que faz com que contribuam com o meio ambiente.

Através da caracterização da cinza pesada e da elaboração de algumas amostras, foi concluído que a cinza pesada é um resíduo que pode ser utilizado para a produção de materiais geopoliméricos. Porém, durante a queima do carvão mineral, parte da cinza pesada resultante é cristalizada, ficando apenas com uma parcela de material amorfo e, por isso, foi utilizado metacaulim, provindo de resíduos da indústria de papel, como suplemento de aluminossilicato amorfo. Com o aumento da quantidade de material amorfo disponível para reagir, mais polimerizada e densa ficou a matriz e, conseqüentemente, mais resistente.

O resíduo de papel passou por purificação para retirar o  $\text{CaCO}_3$ , pois, em grande quantidade, constatou-se ser prejudicial para a geopolimerização. Obtiveram-se os melhores resultados na purificação quando o resíduo foi tratado com solução de HCl na concentração 1,8 mols/l na solução.

As pesquisas realizadas com a cinza pesada e o metacaulim, nas proporções de 2:1, ao serem ativados com solução composta de hidróxido de sódio com 5, 10 e 15 mols/l e silicato de sódio, com razões molares de 1.58 entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  presente nos reagentes, apresentaram resultados satisfatórios. Porém, os melhores resultados foram conseguidos nas amostras elaboradas com 15 mols/l na mistura alcalina, pois ao ativar a matéria-prima com essa solução, a reação foi rápida e as características da amostra geopolimérica foram condizentes com parâmetros encontrados na literatura. Entre as características analisadas pode-se observar que houve menor tempo de cura e maior resistência à compressão.

Ao submeter as amostras à análise de DRX houve deslocamento acentuado nos picos do difratograma, quando comparado com os picos

do difratograma da matéria-prima, o que caracteriza mudança no estado amorfo da matéria-prima.

Através das micrografias foi possível observar que, nas amostras sintetizadas com 15 mols/l na mistura dos ativadores, a matriz ficou mais densa, com menos rachaduras e imperfeições.

Nos ensaios de resistência à compressão da pasta geopolimérica, em todas as amostras foi observado que, quanto maior o tempo de cura, maior a resistência dos materiais. Os ensaios foram analisados em triplicata com 24 horas, 7, 28 e 90 dias de cura, em temperatura ambiente, e os resultados de resistência à compressão obtidos foram de aproximadamente 10 a 25 megapascais.

As diferentes características dos materiais em diferentes molaridades da base alcalina podem ser atribuídas ao fato de que, antes de ocorrer a polimerização, ocorre a lixívia dos íons de Si e Al, para posteriormente se reorganizarem formando os polímeros inorgânicos.

A pesquisa conclui, portanto, através das amostras processadas e analisadas, que os resíduos utilizados estão aptos para sofrer ativação alcalina e possuem grande potencial para produção de materiais geopoliméricos.

## 6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros, a cinza pesada e o metacaulim podem ser ativados com outras bases alcalinas e, ainda, outros resíduos podem ser testados para produzir novos materiais geopoliméricos. Porém, para dar continuidade nesta pesquisa, como foi sintetizada apenas a pasta geopolimérica, é importante que testes com agregados sejam elaborados, para futura utilização do material para produção de argamassas e concretos. Estudos posteriores para utilização do material em diferentes aplicações seriam de suma importância para a concretização do potencial do material elaborado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - (ANNEE). Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas\\_par3\\_cap9.pdf](http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap9.pdf)>. Acesso em: 18 outubro de 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL – (BRACELPA). Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/index.php>>. Acesso em: 23 de outubro de 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br/>>. Acesso em: 16 de novembro de 2011.

BARBIERI, L.; LANCELLOTTI, I.; MICHELAZZI, M.. **Inertização de Resíduos Industriais Através de Processos de Geopolimerização.** Cerâmica Informação – Tecnologia e Inovação Cerâmica, Faenza Editrice do Brasil Ltda, Ed. Julho/Agosto, Ano 12, n. 71, 26-29p., 2010.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; TRAUMATURGO, C..**Synthesis and Characterization of Sodium Polysialate Inorganic Polymer Based on Alumina and Silica.** Second International Conference Geopolymère'99, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France and I.N.S.S.E.T. Université de Picardie, Saint-Quentin, France, 4, 65-78 p, 1999.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.. **Synthesis and Thermal Behaviour of Potassium Sialate Geopolymers.** Cement and Concrete Research, Science Direct, Elsevier, 57, 1477 – 1482, 2005.

BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M.. **Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools.** Proceedings of the 2nd Int. Synposium of Non-tradition Cement and Concrete, ed. by Bilek and Kersner, 25-35, 2005.

CHINDAPRASIRT P., CHAI J., RATTANASAK U., **Comparative Study on the Characteristics of Fly Ash and Bottom ash Geopolymers.** Minerals Engineering, ELSEVIER, Vol. 29, 2009.

CIMENTO.ORG. **Cimento Mundo**. Disponível em: [www.cimento.org](http://www.cimento.org). Acesso: 21/11/2011.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M.. **Geopolymer: Ultra-high Temperature Tooling Material for the Manufacture of Advanced Composites**. Geopolymer Tooling Material, Vol. 2, pp. 1939-1949, SAMPE 1991.

DAVIDOVITS, J.. **Chemistry of Geopolymeric of Systems, Terminology**. Second International Conference Geopolymère'99, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France and I.N.S.S.E.T. Université de Picardie, Saint-Quentin, France, 1, 9-40p, 1999.

DAVIDOVITS, J.. **Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications**. Geopolymer Conference, 2002a. Disponível em: <<http://www.geopolymer.org/library/technical-papers/16-environmentally-driven-geopolymer-cement-applications>>. Acesso em: 16 dez. 2010.

DAVIDOVITS J.. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs**. Keynote Conference on Geopolymer Conference Melbourne, Australia, 2002b. Disponível em: [http://www.geopolymer.org/fichiers\\_pdf/30YearsGEOP.pdf](http://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/30YearsGEOP.pdf). Acesso em: 27 abril 2011.

DAVIDOVITS, J., 2005. **Geopolymer Chemistry and Sustainable Development. The Poly(sialate) Terminology : a Very Useful and Simple Model for the Promotion and Understanding of Green-Chemistry**. In: Davidovits, J. (Ed.), Proceedings of the World Congress Geopolymer, , 28 June–1 July, pp. 9–15, Saint Quentin, France, 2005.

DAVIDOVITS, J.. **Geopolymer Chemistry e Application**. Institute Geopolymere, 2 edição, Cap. 1, Pag. 9, 2008. Disponível em: <[www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org)>. Acesso em: 12 outubro de 2010.

DAVIDOVITS, J. **Application of Ca-based Geopolymer With Blast Furnace Slag, a Review**. Geopolymer Institute. 2nd International Slag Valorisation Symposium. Saint-Quentin, França, 2011. Disponível em: <[http://www.slag-valorisation-symposium.eu/images/papers/s1\\_1\\_davidovits.pdf](http://www.slag-valorisation-symposium.eu/images/papers/s1_1_davidovits.pdf)>. Acesso em: 28 maio 2011.

DUXSON, P. et al. **Geopolymer Technology: the Current State of the Art.** ADVANCES IN GEOPOLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY, Springer Science+Business, 2006.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M.. **Microstructure Development of Alkali-Activated Fly Ash Cement: a Descriptive Model.** Cement And Concrete Research, Madrid, n. , p.1204-1209, 30 ago. 2004.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.. **Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder: Effect of the Activator.** Cement And Concrete Research, Madrid, n. , p.1204-1209, 29 maio 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; REVUELTA, D.. **Alkali Activation of Industrial By-Products to Develop New Earth-Friendly Cements.** 11th International Conference on Non-Conventional Materials And Technologies (NOMAT ), Bath, UK, 2009.

FORSQREN, J.; PEDERSEN, C.; STROMME ,M.; ENGQVIST, H.. **Synthetic Geopolymers for Controlled Delivery of Oxycodone: Adjustable and Nanostructured Porosity Enables Tunable and Sustained Drug Release.** PLoS ONE 6(3): e17759. doi:10.1371/journal.pone.0017759, 2011.

GAVRONSKI J. D., **Carvão Mineral e as Energias Renováveis no Brasil.** Tese de Doutorado, Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre- RS, 2007. Available online at: <<http://146.164.33.61/termo/Termoeletricas/termeltricas>>.

HARDJITO, D.; STEENIE, E. W.; DODY. M. J. S.; Rangan, B. V.. **On the Development of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete.** ACI Materials Journal Technical Paper, 2004.

HARDJITO, D.; RANGAN, B.V.. **Development of Fly Ash-based Geopolymer Concrete: Progress and Research Needs.** 2 nd Asian Concrete Federation Conference, BALI, INDONESIA, 2006.

HARDJITO, D.. **The Use of Fly Ash to Reduce the Environmental Impact of Concrete.** 1<sup>st</sup> Engineering Conference on Energy & Environment. Kuching, Sarawak, Malaysia, 2007.

HARDJITO, D.; FUNG, S. S.. **Parametric Study on the Properties of Geopolymer Mortar Incorporating Bottom Ash.** Concrete Research Letters Vol. 1(3), 2010.

KNISS, C. T.. **Desenvolvimento e Caracterização de Materiais Cerâmicos com Adição de Cinzas Pesadas de Carvão Mineral.** Tese de Doutorado Departamento de Engenharia Mecânica - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 279p., 2005.

KOMMITSAS K., ZAHARAKI D., **Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry.** Minerals Engineering, 20 (2007) 1261–1277. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089268750700204X>>. Acesso em: 10 nov. 2009.

LYON, R.; FODEN, A. J.;BALAGURU, P.; DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M. **Properties of Geopolymer Matrix-Carbon Fiber Composites.** Second International Conference Geopolymère'99, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France and I.N.S.S.E.T. Université de Picardie, Saint-Quentin, France, 12, 123-140p, 1999.

LUZ, A. B.; CARVALHO, E.A.; BERTOLINO L.C.; SCORZELLI, R. B.; CAMPOS, A. R.. **Caulim.** Centro de Tecnologia Mineral - Ministério da Ciência e Tecnologia – Governo Federal. Rio de Janeiro, P. 225-294, 2009.

MAZZA, S. C.. **Estudo das Propriedades Mecânicas e da Aderência do Sistema Argamassa de Reparo com Cimento Geopolimérico/Substrato de Concreto com Cimento Portland.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Escola Politécnica – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010. Disponível em: <<http://www.meau.ufba.br/site/node/1520>>. Acesso em: 31 de outubro de 2011.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M.; CARMONA F. A.. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais.** São Paulo: PINI, 573p, 1994.

MENDONÇA, C. M. D.. **Ativação Alcalina de Resíduos Industriais**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 116p, 2007. Disponível em: <<http://ria.ua.pt/bitstream/10773/2252/1/2008001186.pdf>>. Acesso em: 09 de dezembro de 2011.

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIAS. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/mme>>. Acesso em: 08 de dezembro de 2011.

MIRANDA, J.M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; GONZÁLEZ, J.A.; PALOMO, A.. **Corrosion Resistance in Activated Fly Ash Mortars**. Cement and Concrete Research, Science Direct, Elsevier, 35, 1210–1217, 2005.

MOREIRA, C. C.. **Características e Desempeno da Escória de Alto Forno como Agregado para Utilização em Camadas Granulares de Pavimentos**. 37ª Reunião Anual de Pavimentação / 11º Encontro Nacional de Conservação Rodoviária. Disponível em: <<http://www.solocap.com.br/trabalhotecnico002.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2011.

NITA, C.. **Utilização de Pozolanas em Compósitos de Cimento Reforçados com Fibra de Celulose e PVA**. Dissertação de Mestrado da Escola Politécnica de São Paulo – SP, 128p., 2006. Disponível em: <[www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/.../MestradoNitaClovis.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/.../MestradoNitaClovis.pdf)>. Acesso em: 06 de dezembro de 2011.

NUGTEREN, H. W.; et al. **High Strength Geopolymers from Fractionated and Pulverized Fly Ash**. World of Coal Ash (WOCA) Conference - Lexington, KY, USA, 2009. Disponível em: <[www.flyash.info](http://www.flyash.info)>. Acesso em: 08 out. 2010.

NURUDDIN, M .f.; QAZI, S.; SHAFIQ, N.; KUSBIANTORO, A.. **Polymeric Concrete: Complete Elimination of Cement for Sustainable Futures**. ICSBI KL Conference, 2010. Disponível em: <[http://eprints.utp.edu.my/2548/1/Polymeric\\_Concrete\\_Complete\\_Elimination\\_of\\_Cement\\_for\\_Sustainable\\_Futures.pdf](http://eprints.utp.edu.my/2548/1/Polymeric_Concrete_Complete_Elimination_of_Cement_for_Sustainable_Futures.pdf)>. Acesso em: 19 abr. 2011.

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H.. **Water Penetrability of Low Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete.** Conference on Constitution and Building Technol International, 2008.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.w.; BLANCO, M.t.. **Alkali-Activated Fly Ashes a Cement for the Future.** Cement and Concreto, Elsevier A ciencia Ltda, 1323-1329p, 1999. Disponível em: <<http://php.scripts.psu.edu/users/g/u/gur/cement>>. Acesso em: 16 de novembro 2011.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P.. **Development of Inorganic Polymeric Materials Based on Fired Coal Fly Ash.** Acta Metallurgica Slovaca, 12 (321 - 327), 2006. Disponível em: <<http://web.tuke.sk/hf-knkaso/content/veda/konferencie/waste/panias.pdf>>. Acesso em: 17 maio 2011.

PINTO T. A., **Novos Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina.** Construção Magazine. Tese de Doutorado da Universidade de Minho, Portugal 2004. Disponível em: <[http://home.utad.pt/~ibentes/index\\_files/Novos%20Materiais.pdf](http://home.utad.pt/~ibentes/index_files/Novos%20Materiais.pdf)>. Acesso em: 07 abr. 2010.

PROVIS, J. L.. **Modeling the Formation of Geopolymers.** Thesis of the Department of Chemical and Biomolecular Engineering, the University of Melbourne, 2006. Disponível em: <<http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/aiche-2006/data/papers/P48284.pdf>>. Acesso em: 06 abr. 2011.

RATTANASAK U.,CHINDAPRASIR P.T.,**Influence of NaOH Solution on the Synthesis of Fly Ash Geopolymer.** Minerals Engineering, Vol.22, No. 12, 2009.

REES, C.; LUKEY, G.C.; VAN DEVENTER, J. S. J.. **The Role of Solid Silicates on the Formation of Geopolymers Derived From Coal Ash.** International Symposium of Research Students on Material Science and Engineering, Chennai, India, 20-22, 2004. Disponível em: <<http://mme.iitm.ac.in/isrs/isrs04/cd/content/Papers/AM1/OR-AM1-4.pdf>>. Acesso em: 15 maio 2011.

RICKARD, W.; VAN RIESSEN, A.; WALLS, P.. **Thermal Character of Geopolymers Synthesised from Class F Fly Ash Containing High Concentrations of Iron and \_ Quartz**. International Journal of Applied Ceramic Technology, Ceramic Product Development and Comercialization, ID. ACT-0532, 2008.

RODRÍGUEZ, E. et al. **Effect of the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ratios on the properties of geopolymers based on MK**. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 49. pp. 30-40, 2009. Disponível em: <<http://jaibana.udea.edu.co/grupos/revista/revistas/nro049/Articulo03.pdf>>. Acesso em: 12 de outubro de 2011.

SATHONSAOWAPHAK, A.; CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K.. **Workability and Strength of Lignite Bottom Ash Geopolymer Mortar**. Journal Of Hazardous Materials, Thailand, n. , p.44-50, 07 fev. 2009.

SHUMANN, W.. **Rochas e Minerais**. Editora ao Livro Técnico S/A, Rio de Janeiro – RJ, 1989.

SILVA, F. J.; THOMAZ, E. C.; DIAS, D. P.; OLIVEIRA, M.C.; THAUMATURGO, C.. **Cimento Polimérico Inorgânico para Aplicações Civas**. Instituto Militar de Engenharia – IME. Disponível em:<<http://www.geopolymer.com.br/PDF/09.pdf>>. Acesso em: 27 setembro 2010.

SIQUEIRA, L.V.M., **Laboratório de Materiais de Construção – 1ª Parte – Cimento**. Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville-SC, 2008.

SKAF, T. B.. **Influência de Matérias-Primas na Microestrutura e Resistência de Compósitos Geopoliméricos**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais - Instituto Militar de Engenharia – IME, 118p, 2005.

SOMNA, K.; JATURAPITAKKUL, C.; KAJITVICHYANUKUL, P.; CHINDAPRASIRT, P.. **Immobilization of Heavy Metals by Fly Ash-Based Geopolymer**. 12th International Conference on Integrated Diffuse Pollution Management (IWA DIPCON 2008), Research Center for Environmental and Hazardous Substance Management (EHSM), 2008.

THAKUR, R. N.; GHOSH, S.. **Effect of Mix Composition on Compressive Strength and Microstructure of Fly Ash Based Geopolymer Composites**. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. Asian Research Publishing Network (ARPN), VOL. 4, NO. 4, JUNE 2009.

TORGAL, F. P.; GOMES, J. C.; JALALI, S.. **Alkali-Activated Binders: A Review Part 1. Historical Background, Terminology, Reaction Mechanisms and Hydration Products**. Science Direct, Elsevier, Construction and Building Materials, 1305–1314, (2008).

TORGAL, F. P.; GOMES, J. P. C.; JALALI, S.. **Argamassas Antigas: Reacção Pozolânica ou Activação Alcalina?** Disponível em: <[http://www.apfac.pt/congresso2007/comunicacoes/Paper%2002\\_07.pdf](http://www.apfac.pt/congresso2007/comunicacoes/Paper%2002_07.pdf)>. Acesso em: 30 set. 2010.

TORGAL F. P.; JALALI S.. **Cimento Portland Normal Versus Ligantes Geopoliméricos: Durabilidade e Desempenho Ambiental**. Teoria e Prática na Engenharia Civil, n.15, p.1-9, 2010.

TORGAL F. P.; JALALI, S.. **Dossier Eco-Eficiência**. Materiais de Construção. Disponível em: <[http://www.apcmc.pt/newsletter/newsletter\\_n178/imagens/dossier\\_eco\\_eficiencia.pdf](http://www.apcmc.pt/newsletter/newsletter_n178/imagens/dossier_eco_eficiencia.pdf)>. Acesso em: 25 de maio de 2011.

VANDERLEY, John M.; ON The **Sustainability of the Concrete**. Journal Industry and Environment, Industry and Environment, 2003. Disponível em: <<http://vmjohn.pcc.usp.br/20Concrete.pdf>>. Acesso em: 02 maio 2011.

VANDERLEY, John M.. **Cimentos e Escórias Ativadas com Silicatos de Sódio**, Doctoral thesis of the University São Paulo, São Paulo, 1995. Disponível em: <<http://www.reciclagem.pcc.usp.br/ftp/tese>>. Acesso em: 09 de setembro de 2010.

VAN DEVENTER, J.S.J., PROVIS, J.L., DUXSON, P., LUKEY, G.C. **Reaction Mechanisms in the Geopolymeric Conversion of Inorganic Waste to Useful Products**. Journal of Hazardous Materials, V. A139, 2007, p. 506-513.

VARGAS, A. S.; DALMOLIN, D. C. C.; VILELA A. C. F.; JALILI, S.; GOMES, J. P. C.. **Ativação Alcalina de Cinzas Volantes Utilizando Solução Combinada de NaOH E Ca(OH)<sub>2</sub>** <sup>1</sup>. 61º CONGRESSO ANUAL DA ABM, Rio de Janeiro – RJ, 2006. Disponível em: <[http://www.cmade.ubi.pt/pdf/a\\_national\\_conferences/ARTIGO\\_ABM\\_33.pdf](http://www.cmade.ubi.pt/pdf/a_national_conferences/ARTIGO_ABM_33.pdf)>. Acesso em: 23 mar. 2010.

WANG, J. W.; CHENG, T.W.. **Production Geopolymer Materials by Coal Fly Ash**. 7<sup>th</sup> International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, Tainan, Taiwan, 2003. Disponível em: <<http://www.cc.ntut.edu.tw/~twcheng/S4R104.pdf>>. Acesso em: 29 de novembro de 2010.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J., **The Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals**. International Journal of Mineral Processing 59, 247–266, Chemical Engineering. The University of Melbourne, 2000.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J., **Geopolymerisation of Multiple Minerals**. Minerals Engineering 15, 1131–1139, 2002.

ZAHARAKI, D.; KOMNITSAS K.. **Role of Alkali Metals on the Synthesis of low Ca Ferronickel Slag-Based Inorganic Polymers**. 3rd AMIREG International Conference: Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management, Athens, Greece, 2009. Disponível em: <http://www.mred.tuc.gr/projects/GeoImmob/Publ.3.pdf>. Acesso em: 14 de junho de 2011.