



**OLÍVIA CRISTINA
RAMALHOSA
GONÇALVES**

**Valorização de resíduos da indústria de celulose por
geopolimerização**



**OLÍVIA CRISTINA
RAMALHOSA
GONÇALVES**

**Valorização de resíduos da indústria de celulose por
geopolimerização**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Paula Seabra, Investigadora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e do Prof. Doutor João Labrincha, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro como co-orientador.

Dedico este trabalho aos meus pais.

o júri

presidente

Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Luísa Pinheiro Lomelino Velosa
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Paula da Silva Seabra (Orientadora)
Investigadora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Para a concretização deste trabalho foi fundamental a contribuição e apoio de muitas pessoas, às quais expresso o meu reconhecimento e agradecimento.

À Dr.^a Maria Paula Seabra devo a orientação, os conhecimentos transmitidos e a disponibilidade ao longo deste estudo. Gostaria também de agradecer ao co-orientador Dr. João Labrincha pela sua colaboração e apoio.

Ao grupo Portucel Soporcel pelo fornecimento dos resíduos necessários para a realização deste trabalho, ao RAIZ pela realização de análises ICP e, em particular, ao Dr. Pedro Sarmento e à Eng.^a Fátima Matos.

Aos meus colegas de laboratório Rui Novais, Mohamed Karmaoui e Leire Hernando pela ajuda e conselhos na realização deste trabalho.

Às Eng.^a Ana Ribeiro, Célia Miranda, Maria João Bastos e Marta Ferro pela assistência técnica dada durante a parte experimental da tese.

Agradeço ao departamento de Engenharia Química e ao departamento de Geociências pelas análises realizadas.

Aos meus pais pelo apoio constante e encorajamento.

Por fim, gostaria de fazer um agradecimento muito especial ao Tiago Moreira pela paciência, compreensão e companheirismo que demonstrou nesta fase importante da minha vida.

palavras-chave

Resíduos industriais, geopolímeros, ativação alcalina, cinzas volantes, *dregs*, lamas primárias, efluente

resumo

A gestão dos resíduos industriais, os quais são gerados continuamente e em grandes quantidades, perante uma legislação ambiental exigente é uma preocupação pelo que a procura de soluções tornou-se um desafio da atualidade. Assim, este trabalho teve como propósito o desenvolvimento de materiais alternativos e sustentáveis a partir de resíduos provenientes da indústria da pasta do papel, de forma a minimizar os impactos ambientais e preservar os recursos naturais.

A geopolimerização ou ativação alcalina foi a técnica adotada para a valorização dos resíduos, uma vez que permite o aproveitamento e escoamento destes resíduos industriais que aportam particularidades, como a elevada alcalinidade e o considerável teor em silício e alumínio.

Os resíduos estudados foram as cinzas volantes (CTB e CA5) resultantes da cogeração de energia, os *dregs* originados no circuito de recuperação química, as lamas primárias provenientes do tratamento primário de efluentes líquidos e o efluente alcalino originário da produção da pasta crua.

Numa primeira fase caracterizaram-se os materiais e, em seguida, procedeu-se ao processamento dos geopolímeros a partir de várias misturas de resíduos utilizando o hidróxido de sódio como ativador. As amostras processadas foram caracterizadas em termos das suas propriedades, nomeadamente resistência mecânica, densidade, porosidade, condutividade térmica, etc. Também se efetuaram ensaios de filtração, de lixiviação e de imersão em meio ácido de forma a avaliar possíveis aplicações para os geopolímeros obtidos.

O uso de diferentes condições de processamento permitiu concluir que a ativação alcalina é influenciada por inúmeros parâmetros, em particular pelas condições de cura (temperatura), ativador (tipo e concentração), granulometria das matérias-primas e razões molares entre os vários óxidos.

As baixas resistências mecânicas alcançadas limitam a utilização dos geopolímeros processados neste trabalho a aplicações não estruturais. Em contrapartida, possuem propriedades que permitem ponderar a sua aplicação como material de isolamento térmico e em sistemas de tratamento por filtração pois possuem baixa condutividade térmica e uma excelente capacidade de absorção de chumbo e de fixação de espécies tóxicas como o cádmio, chumbo e crómio.

keywords

Industrial wastes, geopolymers, alkaline activation, fly ash, *dregs*, sludge, effluent

abstract

The management of industrial wastes, which are generated continuously and in huge quantities due to increasingly demanding environmental legislation, is a major concern, and hence the search for solutions is a current challenge. This study aimed to develop alternative and sustainable materials from pulp paper industry wastes, in order to minimize environmental impact and preserve natural resources.

Geopolymerization, or alkaline activation, was the technique adopted for the waste valorization, since it allows the use and disposal of industrial waste that has particular features, such as high alkalinity and considerable silicon and aluminum content.

The studied residues were fly ash (CTB and CA5) from energy cogeneration, solid residue from the chemical recovery circuit, primary sludge from wastewater primary treatment and an alkaline effluent originating from the production of unbleached pulp paper.

Initially the materials were characterized, and then the geopolymers were processed from various mixtures of wastes, using sodium hydroxide as activator. The properties of the processed samples were evaluated, namely their mechanical strength, density, porosity, thermal conductivity, etc. In order to assess possible applications for the resulting geopolymers, they were subjected to various tests, such as, filtration, leaching and immersion in acid.

The use of different processing conditions showed that the alkaline activation is influenced by several parameters, in particular the curing conditions (temperature), activator (type and concentration), particle size of the raw materials, and the molar ratios between the various oxides.

The geopolymers processed in this work have low mechanical strength values, so their use is limited to non-structural applications. In contrast, they have low thermal conductivity and an excellent capacity for lead absorption, and the fixing toxic of species such as cadmium, lead and chromium, suggesting applications as thermal insulation materials and in filtration treatment systems.

Índice

Lista de Figuras	III
Lista de Tabelas.....	VII
Lista de Abreviaturas e Símbolos	IX
CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	3
1.1 <i>Enquadramento</i>	3
1.2 <i>Objetivos</i>	7
1.3 <i>Estrutura da dissertação</i>	7
CAPÍTULO II.....	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 <i>Indústria da pasta de papel e do papel</i>	11
2.1.1 Grupo Portucel Soporcel (GPS)	11
2.1.2 Processo de produção de pasta de papel	12
2.1.2.1 Fases do processo ao sulfato ou processo Kraft	13
2.1.2.2 Recuperação de reagentes químicos	14
2.1.2.3 Tratamento dos efluentes.....	15
2.1.2.4 Sistemas de cogeração.....	16
2.1.3 Resíduos gerados.....	17
2.1.4 Gestão e valorização de resíduos	19
2.2 <i>Geopolímeros</i>	22
2.2.1 Geopolimerização.....	23
2.2.2 Materiais usados na geopolimerização	26
2.2.3 Variáveis do processo de síntese.....	29
2.2.4 Aplicações dos geopolímeros	31
CAPÍTULO III	33
3. REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL	35
3.1 <i>Matérias-primas</i>	35
3.1.1 Caracterização das matérias-primas.....	36
3.1.1.1 Densidade aparente, humidade e pH	36
3.1.1.2 Distribuição granulométrica	37
3.1.1.3 Composição mineralógica	38
3.1.1.4 Análise morfológica e química	38
3.1.1.5 Análise térmica	39
3.2 <i>Preparação de Geopolímeros</i>	39
3.2.1 Definição e desenvolvimento das formulações.....	39
3.2.2 Caracterização dos geopolímeros.....	48

3.2.2.1	Retração.....	48
3.2.2.2	Densidade, absorção de água e porosidade aparente.....	48
3.2.2.3	Ensaio mecânicos.....	49
3.2.2.4	Análise microestrutural.....	51
3.2.2.5	Análise mineralógica.....	51
3.2.2.6	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	51
3.2.2.7	Condutividade térmica.....	52
3.2.2.8	Testes de resistência em meio ácido.....	52
3.2.2.9	Testes de remoção de chumbo por filtração.....	52
3.2.2.10	Testes de lixiviação.....	53
CAPÍTULO IV		55
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	<i>Caracterização das matérias-primas.....</i>	<i>57</i>
4.1.1	Distribuição granulométrica.....	57
4.1.2	Densidade aparente, umidade e pH.....	67
4.1.3	Análise química e microestrutural.....	69
4.1.4	Análise mineralógica.....	77
4.1.5	Análises térmicas.....	80
4.2	<i>Caracterização dos geopolímeros</i>	<i>84</i>
4.2.1	Retração.....	84
4.2.2	Densidade, absorção de água e porosidade aparente.....	87
4.2.3	Ensaio mecânicos.....	91
4.2.4	Análise microestrutural.....	101
4.2.5	Análise mineralógica.....	107
4.2.6	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	110
4.2.7	Condutividade térmica.....	115
4.2.8	Testes de durabilidade em meio ácido.....	116
4.2.9	Testes de remoção de chumbo por filtração.....	121
4.2.10	Testes de lixiviação.....	123
CAPÍTULO V		127
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	129
5.1	<i>Conclusões.....</i>	<i>129</i>
5.2	<i>Sugestões de trabalhos futuros.....</i>	<i>132</i>
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		133

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Diagrama da produção de pasta de papel pelo processo Kraft [15].....	12
Figura 2.2 - Ciclo da recuperação dos químicos no processo Kraft [16].	15
Figura 2.3 - Diagrama do processo de tratamento dos efluentes [15].	15
Figura 2.4 - Diagrama do processo de recuperação de químicos e energia e resíduos gerados [15].	17
Figura 2.5 - Produção de resíduos sólidos (fonte: Celpa, 2012).	21
Figura 2.6 - Destino dos resíduos sólidos produzidos (fonte: Celpa, 2012).....	22
Figura 3.1 - Resíduos utilizados (CA5, CTB, <i>dregs</i> , LP e efluente).....	35
Figura 3.2 - Metacaulino comercial Argical-M 1200S.	36
Figura 3.3 - Eléctrodo de pH.....	37
Figura 3.4 - Misturadora e estufa.	41
Figura 3.5 - Moldes utilizados.....	41
Figura 3.6 - Ensaio mecânico à compressão e à flexão.....	49
Figura 3.7 - Equipamento C-Therm Tci.....	52
Figura 3.8 - Condutivímetro.....	53
Figura 4.1 - Distribuição granulométrica da CTB, obtida por peneiração.	58
Figura 4.2 - Distribuição granulométrica cumulativa (superior e inferior, % em massa) das cinzas CTB.	59
Figura 4.3 - Curva da distribuição granulométrica diferencial das cinzas CTB moídas, obtida por interferência laser.	60
Figura 4.4 - Distribuição granulométrica cumulativa (superior e inferior, % em massa) das cinzas CTB moídas.....	60
Figura 4.5 - Cinzas CTB tal como recebidas e cinzas CTB moídas.....	61
Figura 4.6 - Distribuição granulométrica das cinzas CA5, obtida por interferência laser.	61
Figura 4.7 - Distribuição granulométrica cumulativa (superior e inferior, % em massa) das cinzas CA5.	62

Figura 4.8 - Distribuição granulométrica dos <i>dregs</i> , obtida por interferência laser.....	63
Figura 4.9 - Distribuição granulométrica cumulativa (superior e inferior, % em massa) dos <i>dregs</i> , tal como recebidos.....	63
Figura 4.10 - Distribuição granulométrica dos <i>dregs</i> tratados, obtida por interferência laser.	64
Figura 4.11 - Distribuição granulométrica cumulativa (superior e inferior, % em massa) dos <i>dregs</i> tratados.....	64
Figura 4.12 - <i>Dregs</i> tal como recebidos e <i>dregs</i> tratados.....	65
Figura 4.13 - LP tal como recebidas e LP tratadas.....	65
Figura 4.14 - Distribuição granulométrica do metacaulino, obtida por interferência laser.....	66
Figura 4.15 - Distribuição granulométrica cumulativa (superior e inferior, % em massa) do metacaulino.	66
Figura 4.16 - Imagens da CTB obtidas por MEV. (a) Ampliação de 200 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes.	72
Figura 4.17 - Análise química elementar da CTB realizada por EDS.....	72
Figura 4.18 - Imagens da CA5 obtidas por MEV. (a) Ampliação de 200 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes.	73
Figura 4.19 - Análise química elementar da CA5 realizada por EDS.....	73
Figura 4.20 - Imagens dos <i>dregs</i> secos e moídos obtidas por MEV. (a) Ampliação de 200 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes. (c) Ampliação de 10000 vezes.	74
Figura 4.21 - Análise química elementar dos <i>dregs</i> realizada por EDS.....	75
Figura 4.22 - Imagens das partículas de LP seca, obtidas por MEV. (a) Ampliação de 200 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes.....	75
Figura 4.23 - Análise química elementar da LP realizada por EDS.....	76
Figura 4.24 - Imagens de partículas de MK obtidas no SEM. (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 10000 vezes.....	76
Figura 4.25 - Análise química elementar do MK realizada por EDS.....	77
Figura 4.26 - Difratoograma de raios X da CA5.....	78
Figura 4.27 - Difratoograma de raios X da CTB.....	78
Figura 4.28 - Difratoograma de raios X dos <i>dregs</i>	79

Figura 4.29 - Difratoograma de raios X da LP.....	79
Figura 4.30 - Difratoograma de raios X do MK.....	80
Figura 4.31 - Análises térmicas (ATD/ATG) da CTB.	81
Figura 4.32 - Análises térmicas (ATD/ATG) da CA5.	82
Figura 4.33 - Análises térmicas (ATD/ATG) dos <i>dregs</i>	82
Figura 4.34 - Curvas das análises térmicas (ATD/ATG) da LP.....	83
Figura 4.35 - Análises térmicas (ATD/ATG) do MK.	84
Figura 4.36 - Imagens da amostra FP40 obtidas por MEV. (a) Ampliação de 30000 vezes. (b) Ampliação de 50000 vezes. (c) Análise química elementar da amostra FP40 a) efetuada por EDS.	102
Figura 4.37 - Imagens da amostra F8A obtidas por MEV. (a) Ampliação de 300 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes. (c) Ampliação de 10000 vezes. (d) Análise química elementar da amostra c) efetuada por EDS.....	103
Figura 4.38 - Imagens da amostra F8B obtidas por MEV. (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 6000 vezes.....	103
Figura 4.39 - Imagens da amostra F8C obtidas por MEV. (a) Ampliação de 300 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes. (c) Análise química elementar da amostra b) efetuada por EDS.	104
Figura 4.40 - Imagens da amostra F9B obtidas por MEV. (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 5000 vezes. (c) Ampliação de 15000 vezes. (d) Análise química elementar da amostra F9B b)1 efetuada por EDS. (e) Análise química elementar da amostra b)2 efetuada por EDS.	105
Figura 4.41 - Imagens da amostra F9C obtidas por MEV. (a) Ampliação de 100 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes. (c) Ampliação de 10000 vezes. (d) Análise química elementar da amostra F9C c) efetuada por EDS.	106
Figura 4.42 - Imagens da amostra F9D obtidas por MEV. (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 10000 vezes. (c) Análise química elementar efetuada por EDS.	106
Figura 4.43 - Difratoograma de raios X da formulação padrão (FP40).	107
Figura 4.44 - Difratoograma de raios X da amostra F8B.....	108
Figura 4.45 - Difratoograma de raios X da amostra F9C.....	108
Figura 4.46 - Difratoograma de raios X da amostra F9D.....	109

Figura 4.47- Difratoograma de raios X da amostra F7E.	110
Figura 4.48 - Espectro do FT-IR da amostra FP40 após 28 dias de cura.	111
Figura 4.49 - Espectro do FT-IR da amostra F1F após 28 dias de cura.	112
Figura 4.50 - Espectro do FT-IR da amostra F8A após 28 dias de cura.	112
Figura 4.51 - Espectro do FT-IR da amostra F8C após 28 dias de cura.....	113
Figura 4.52 - Espectro do FT-IR da formulação F9C após 28 dias de cura.	113
Figura 4.53 - Espectro do FT-IR da amostra F9D após 28 dias de cura.	114
Figura 4.54 - Imagens das amostras antes da imersão (a) e após 30 dias de imersão (b).....	117
Figura 4.55 - Peso antes e após imersão.....	118
Figura 4.56 - Variação do pH do meio ácido durante o tempo de contacto com as amostras.....	120

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Soluções de valorização dos resíduos da indústria da celulose [20].	21
Tabela 2.2 - Quadro geral das aplicações dos geopolímeros [22].	32
Tabela 3.1 - Composição da formulação padrão (FP).	40
Tabela 3.2 - Razões molares da formulação padrão (FP).	40
Tabela 3.3 - Formulações F1 e F2.	42
Tabela 3.4 - Formulações da 1ª fase.	42
Tabela 3.5 - Formulações da 2ª fase.	44
Tabela 3.6 - Formulações da 3ª fase.	44
Tabela 3.7 - Formulações da 4ª fase.	45
Tabela 3.8 - Formulações da 5ª fase.	46
Tabela 3.9 - Formulações da 6ª fase.	46
Tabela 3.10 - Razões molares das formulações desenvolvidas.	47
Tabela 4.1 - Teores em humidade e densidade aparente dos resíduos e do metacaulino.	67
Tabela 4.2 - Valor do pH dos vários resíduos.	68
Tabela 4.3 - Composição química dos resíduos e do MK obtida por FRX.	69
Tabela 4.4 - Concentrações de metais pesados nos resíduos.	71
Tabela 4.5 - Composição química do efluente alcalino, obtida por ICP.	71
Tabela 4.6 - Valores de retração linear de algumas amostras geopoliméricas.	85
Tabela 4.7 - Propriedades físicas dos geopolímeros.	88
Tabela 4.8 - Resistência à compressão e à flexão das amostras padrão.	91
Tabela 4.9 - Resistência à compressão e à flexão das amostras da 1ª fase.	92
Tabela 4.10 - Resistência à compressão e à flexão das amostras da 2ª fase.	94
Tabela 4.11 - Resistência à compressão e à flexão das amostras da 3ª fase.	95
Tabela 4.12 - Resistência à compressão e à flexão das amostras da 4ª fase.	96
Tabela 4.13 - Resistência à compressão e à flexão das amostras da 5ª fase.	98

Tabela 4.14 - Resistência à compressão e à flexão das amostras da 6ª fase.....	100
Tabela 4.15 - Seleção de formulações analisadas por MEV/EDS.....	101
Tabela 4.16 - Bandas vibracionais nos infravermelhos características dos materiais geopoliméricos [44].	111
Tabela 4.17 - Valores de condutividade térmica.....	115
Tabela 4.18 - Percentagem de remoção de chumbo.....	121
Tabela 4.19 - Concentrações de espécies metálicas nos eluatos resultantes da lixiviação das amostras geopoliméricas preparadas.	123
Tabela 4.20 - Crómio, cádmio e chumbo removido de amostras por lixiviação.....	124

Lista de Abreviaturas e Símbolos

ALF Areia de leito fluidizado

ASTM American Society for Testing and Materials

ATD Análise térmica diferencial

ATG Análise termo gravimétrica

CA5 Cinza volante da caldeira auxiliar

CTB Cinza volante da caldeira de queima de biomassa

DRX Difração de raios X

EAA Espectrofotometria de absorção atômica

EDS Espectroscopia por dispersão de energia de raios X

EN Norma Europeia

FRX Fluorescência de raios X

FT-IR Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

ICP-OES Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivo acoplado

ISO International Organization of Standardization

LP Lama primária

LB Lama biológica

LN Licor negro

MEV Microscopia eletrónica de varrimento

MK Metacaulino

NP Norma Portuguesa

pH Potencial de hidrogénio

PR Perda ao rubro

CAPÍTULO I

1. Introdução

1.1 Enquadramento

A evolução industrial e o crescimento demográfico acompanhado pelo atual padrão de consumo contribuem para criar problemas de carácter ambiental que suscitam grandes preocupações. Neste cenário, novas práticas comportamentais como, por exemplo, o recurso a energias renováveis, visam tornar as indústrias transformadoras menos ameaçadoras para o meio ambiente.

Torna-se também imprescindível consciencializar e adotar medidas de forma a minimizar desperdícios e reduzir a produção de resíduos industriais que, posteriormente, têm que ser tratados e eliminados. Os principais destinos a que os resíduos podem estar sujeitos consistem na reutilização, reciclagem, valorização energética, compostagem e deposição em aterro.

Por outro lado, é necessário proporcionar condições que favoreçam um desenvolvimento sustentável, ou seja, implementar estratégias de prevenção promovendo a utilização racional dos recursos naturais disponíveis, aplicar tecnologias mais limpas que permitam aumentar a ecoeficiência dos processos e cumprir as leis relativas à prevenção e gestão de resíduos industriais.

No que diz respeito à implementação de sistemas de gestão ambiental destaca-se a norma NP EN ISO 14001, que pretende assegurar a proteção ambiental, a prevenção da poluição e o controlo da utilização dos recursos naturais.

A escassa disponibilidade de matérias-primas e a sua crescente utilização são fatores que devem ser alvos de atenção. Assim, são necessárias soluções de valorização economicamente viáveis para os resíduos industriais de forma a minimizar o impacto ambiental ao evitar a tradicional deposição em aterro e permitir a sua reutilização como recurso ou como matéria-prima, transformando-os em novos produtos.

A indústria de celulose utiliza diversos processos mecânicos e químicos para a produção de pasta de papel. O processo mais usual é por via química sendo denominado processo ao sulfato ou Kraft. Este processo inclui um sistema de recuperação de reagentes químicos, de produção de energia através da queima de biomassa e de tratamento dos efluentes. Ao longo das várias etapas do processo são gerados elevados volumes de resíduos sólidos, líquidos e gasosos. Os principais resíduos sólidos que resultam da produção da pasta Kraft são:

- cinzas volantes, escórias e areias do leito fluidizado que resultam da caldeira da queima de biomassa para a produção de energia;
- *dregs* que são partículas sólidas insolúveis que surgem na clarificação do licor verde no sistema de recuperação do licor de digestão;
- *grits* que são sólidos inorgânicos do apagador de cal, também gerados no circuito de recuperação de produtos químicos;
- lamas calcárias originadas na clarificação do licor branco, ainda no mesmo circuito;
- lamas primárias e biológicas ou secundárias provenientes, respetivamente, do tratamento primário e biológico dos efluentes.

Neste trabalho testar-se-ão alguns dos resíduos acima mencionados na obtenção de geopolímeros, pois a geopolimerização apresenta-se como um excelente meio para o seu escoamento.

A geopolimerização ou ativação alcalina consiste numa reação em meio altamente alcalino entre a sílica e a alumina, originando materiais inorgânicos com ligações do tipo Si-O-Al-O. Esta tecnologia promissora surge como uma solução viável para valorizar resíduos e apresenta vantagens em termos ecológicos e económicos, uma vez que gera menor quantidade de dióxido de carbono e encerra menor consumo energético do que a obtenção de cimentos comuns.

A indústria do cimento Portland, devido à natureza do processo de fabrico e à sua enorme escala, é responsável por cerca de 5 a 8% das emissões de CO₂ [1]. A produção de uma tonelada de cimento liberta cerca de uma tonelada de dióxido de carbono para a atmosfera. Além disso, a produção de cimento não só tem um elevado consumo de energia como também um consumo significativo de recursos naturais [2]. Este cenário justifica a

necessidade de desenvolver materiais alternativos como os geopolímeros, uma vez que grandes reduções das emissões de CO₂ só podem ser conseguidas através da diminuição da produção de clínquer. Estes agentes ligantes podem adquirir elevadas resistências e são vantajosos em relação ao cimento Portland no que se refere à durabilidade, possivelmente devido à ausência de cálcio e à natureza mais reticulada de gel formado do tipo N–A–S–H em comparação com o gel linear C-S-H típico do cimento Portland [1].

O cimento Portland é um componente determinante no betão convencional; para um desenvolvimento sustentável a indústria de betão precisa de explorar ligantes alternativos ao cimento Portland. O betão geopolimérico é uma opção dado que utiliza cinzas volantes que são matérias-primas de custo reduzido [2]. Este tipo de betão apresenta excelente resistência ao ataque químico e durabilidade em ambientes marinhos agressivos onde o betão de cimento Portland é motivo de preocupação. Além disso, apresenta baixa retração durante a secagem (o que impede a formação de fissuras), excelente resistência ao ataque de sulfatos e resistência a meios ácidos [2]. Outra propriedade destes materiais inorgânicos é a elevada resistência ao fogo, por isso quando associados ao betão aumentam a sua resistência ao fogo [3].

Após 20 anos, a geopolimerização não se tornou amplamente aceite pela indústria, apesar das pesquisas contínuas para superar algumas barreiras [4]. Estas devem-se particularmente à baixa aceitação pela indústria, considerada conservadora, na adoção de novas tecnologias e à natureza das matérias-primas envolvidas que exibem uma reatividade diferente sob determinadas condições de processamento e afetam os mecanismos de reação, condicionando as propriedades do geopolímero produzido [4]. De outro ponto de vista, a produção de geopolímeros pode ter um impacto ambiental devido à produção dos ativadores alcalinos (como por exemplo da solução de silicato de sódio) e à utilização de metacaulino, ao qual se associa custos económicos para a sua obtenção [5]. No entanto, consideráveis progressos têm sido realizados e acredita-se no potencial da geopolimerização para aplicações na indústria da construção, encarando-a como uma tecnologia viável e promissora que contribuirá para a gestão de resíduos e para a redução substancial das emissões de gases com efeito de estufa [4].

As possíveis aplicações de geopolímeros sintetizados a partir de resíduos podem ser subdivididas em produtos estruturais e em sistemas de imobilização de metais pesados [6]. Os materiais geopoliméricos apresentam inúmeras vantagens, entre as quais se destacam a elevada resistência mecânica, a elevada resistência a ácidos e a possibilidade de imobilização de materiais perigosos e tóxicos, o que lhes permite a aplicação em diferentes domínios [7].

Ao longo dos últimos anos têm sido realizados estudos sobre a utilização de minerais naturais e de resíduos na formulação de geopolímeros depois usados na imobilização de espécies metálicas perigosas [8].

Xu e van Deventer utilizaram cinzas volantes, caulinite e albite em diferentes combinações, com a elevada reatividade das cinzas volantes e da albite a garantir elevada resistência à compressão [9].

A ativação alcalina de escórias com elevado conteúdo em cálcio tem sido amplamente investigada e os produtos resultantes são aplicados na construção civil na Europa [10]. Cheng e Chiu estudaram o uso de escória granulada de alto-forno para a produção de geopolímeros resistentes ao fogo, tendo obtido resistências à compressão de 79 MPa [11]. Astutiningsih e Liu utilizaram escória com teores em óxido de cálcio elevados (41%) e os geopolímeros produzidos foram curados a 60°C durante 24h, alcançando uma resistência à compressão de aproximadamente 30 MPa [12].

Yunsheng et al. [13] avaliaram a resistência mecânica de geopolímeros (curados a 80°C durante 8 h) baseados em metacaulino e escórias de alto-forno, tendo obtido materiais com resistência à compressão de 75,2 MPa e à flexão de 10,1 MPa.

Os materiais calcinados tais como as escórias, as cinzas volantes e o metacaulino exibem uma reatividade maior durante a geopolimerização. Isto pode ser explicado pelo facto de a calcinação alterar a sua estrutura passando de cristalina para amorfa. Na produção de geopolímeros a partir de fontes heterogéneas de resíduos industriais é muitas vezes essencial efetuar pré-tratamentos às matérias-primas.

Na geopolimerização as impurezas presentes na matéria-prima afetam as propriedades do produto final. Por exemplo, o efeito do cálcio tem sido objeto de diversos estudos, pois

desempenha um papel importante na reação e nas propriedades físicas do geopolímero [14].

1.2 Objetivos

Este trabalho visa dar continuidade a um estudo desenvolvido anteriormente intitulado “Geopolimerização de cinzas e *dregs* da indústria de pasta de papel”, onde foram obtidos geopolímeros sintéticos a partir de vários resíduos da indústria de celulose. A avaliação dos materiais processados revelou limitada resistência mecânica, mas aptidão para a retenção de chumbo e para o isolamento térmico.

O trabalho atual tem por objetivo reutilizar cinzas volantes, *dregs* e o efluente alcalino de modo a encontrar soluções de valorização para estes subprodutos gerados pela indústria da produção de pasta de papel, contribuindo, assim, para a redução da quantidade de resíduos para deposição em aterro e diminuição do uso de recursos naturais.

Neste estudo pretende-se incluir as lamas primárias resultantes do tratamento dos efluentes líquidos como matéria-prima, além de estudar formulações e condições de processamento na expectativa de melhorar o desempenho mecânico (resistência à compressão e à flexão) dos geopolímeros.

O trabalho foi realizado em colaboração com o grupo Portucel/Soporcel (gPS), envolvendo também o laboratório RAIZ (Instituto de Investigação da Floresta e Papel).

1.3 Estrutura da dissertação

A dissertação está dividida nos seguintes capítulos:

Capítulo I: enquadramento do tema e objetivos principais.

Capítulo II: abordagem do sector da pasta de papel e do papel, onde se faz uma breve descrição do processo de produção de pasta de papel pelo método Kraft, o qual é utilizado pelo gPS, mencionando os tipos de resíduos gerados ao longo do processo produtivo e a sua gestão. Neste capítulo também se aborda a geopolimerização como técnica que visa a valorização dos diferentes resíduos utilizados.

Capítulo III: realização experimental onde se detalham as técnicas utilizadas na caracterização dos materiais utilizados como matéria-prima, definição das formulações, preparação dos geopolímeros e ensaios de caracterização dos materiais.

Capítulo IV: discussão dos resultados obtidos na caracterização das matérias-primas (resíduos e produtos comerciais) e das propriedades dos geopolímeros.

Capítulo V: conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Indústria da pasta de papel e do papel

2.1.1 Grupo Portucel Soporcel (gPS)

O grupo Portucel Soporcel é constituído por três unidades industriais localizadas em Setúbal, Figueira da Foz e Cacia. Este grupo implementou o processo Kraft para a produção de pasta de papel, tendo como matéria-prima o *Eucalyptus globulus*.

A fábrica de Setúbal inclui duas unidades industriais que funcionam de forma integrada. A fábrica de papel produz 500 mil toneladas anuais integrando toda a pasta produzida neste complexo.

A fábrica da Figueira da Foz regista um volume anual de produção e transformação de papéis finos não revestidos de 800 mil toneladas e uma produção anual de 560 mil toneladas de pasta de papel, produzindo também energia através da queima de biomassa.

A fábrica de Cacia produz cerca de 285 mil toneladas/ano de pasta de papel. A primeira pasta de papel produzida a partir de eucalipto pelo processo Kraft foi efetuada nesta unidade em 1957.

O gPS tem investido na investigação e desenvolvimento através do RAIZ (Instituto de Investigação da Floresta e do Papel). O RAIZ tem como objetivo reforçar a competitividade dos sectores florestal e papelero, através da investigação, da tecnologia e da formação especializada. O RAIZ aposta estrategicamente no melhoramento genético do eucalipto, de forma a aumentar a produtividade da floresta de eucaliptos, no melhoramento da qualidade da fibra produzida (melhorar a qualidade do papel e diminuir os custos de produção) e na implementação de uma gestão florestal sustentada a nível económico, ambiental e social.

2.1.2 Processo de produção de pasta de papel

A produção de pasta de papel ocorre através de métodos químicos, semi-químicos e mecânicos. Os processos químicos são designados por processo ao sulfato ou Kraft e por processo ao sulfito. Estes processos têm como objetivo a dissolução da lenhina de modo a individualizar e branquear as fibras da celulose. O processo ao sulfito produz pasta com maior brancura e o rendimento na etapa do cozimento é superior ao do processo Kraft, o que contribui para um menor consumo de matéria-prima.

Atualmente, o processo Kraft é o mais usado pois permite utilizar uma maior variedade de matérias-primas, origina pastas mais resistentes mecanicamente e é tecnologicamente mais eficiente na recuperação de reagentes químicos, diminuindo os custos de produção. Este processo utiliza sulfureto de sódio (Na_2S) e hidróxido de sódio (NaOH) como agentes de cozimento e inclui ainda um circuito de recuperação do licor, sistemas de produção de energia por cogeração e unidade de tratamento dos efluentes. A Figura 2.1 representa esquematicamente as várias etapas do processo Kraft para a produção de pasta de papel.

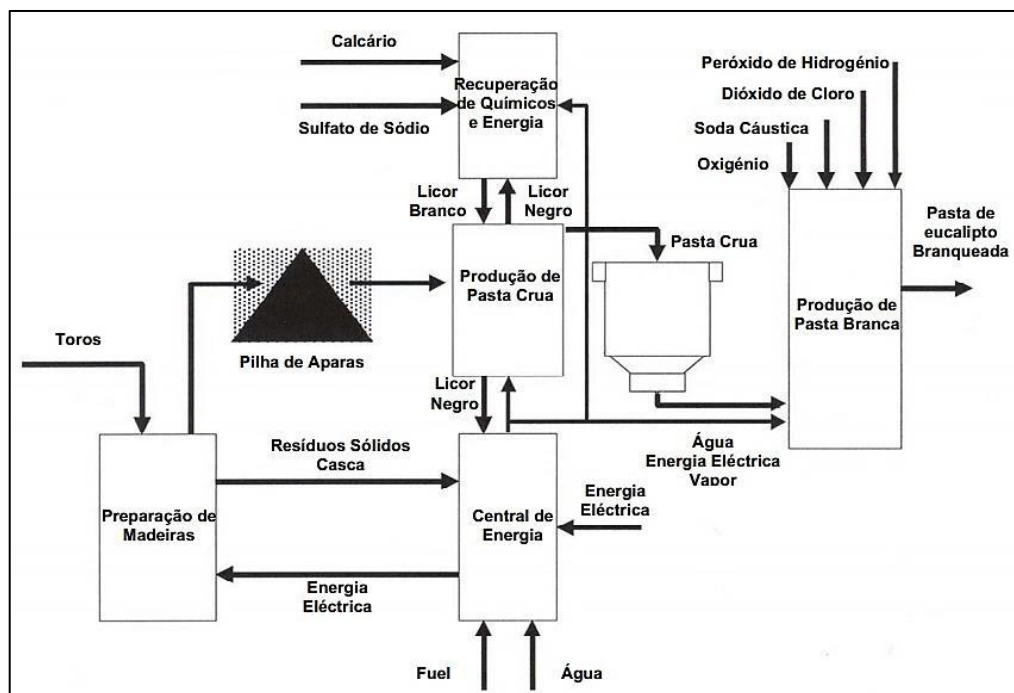


Figura 2.1 - Diagrama da produção de pasta de papel pelo processo Kraft [15].

2.1.2.1 Fases do processo ao sulfato ou processo Kraft

O processo Kraft inicia-se com a etapa da preparação da madeira, em que o objetivo principal é o seu descasque e destroço. Por outras palavras, a madeira é preparada para o abastecimento do processo ocorrendo a separação da casca dos toros e o corte em aparas ou cavacos nos destroçadores. A casca é utilizada na caldeira auxiliar de biomassa e as aparas são separadas por crivagem em pequenas frações para o cozimento e de maior dimensão para armazenamento.

A segunda etapa refere-se à digestão e cozimento, com a entrada das aparas no digestor onde são impregnadas e ficam em contacto com a lixívia de digestão (solução de sulfureto de sódio e hidróxido de sódio também designada por lixívia branca ou licor branco), que separa a lenhina da celulose e a dissolve no licor branco que dá origem ao licor negro (LN). As aparas avançam no digestor e o licor negro é extraído e descarregado quando é atingido o conteúdo em lenhina residual desejado. Os produtos descarregados são as fibras, a pasta crua e o licor negro. Este licor prossegue para a recuperação de químicos e recupera-se o licor branco anteriormente utilizado no cozimento.

Numa terceira fase é efetuada a lavagem, de forma a reduzir a quantidade de compostos inorgânicos e substâncias orgânicas que poderão formar compostos organoclorados, e crivagem da pasta, ou seja, remoção dos nós, pedaços mal digeridos e impurezas.

O processo finaliza com o branqueamento, que assegura a deslenhificação final da pasta crua, aumenta o grau de brancura e elimina impurezas, resinas e iões metálicos. A pasta é branqueada por oxidação e destruição dos pigmentos da madeira (o dióxido de cloro é utilizado como branqueador).

Após esta etapa, a pasta é lavada, espessada e armazenada em torres de abastecimento das máquinas de fabricação de papel ou convertida em mantas de enrolar e enfardar para expedição.

Para a produção de papel, a pasta de papel passa por uma sequência de processos como a diluição, refinação e adição de produtos químicos, como o carbonato de cálcio (CaCO_3) que preenche os espaços vazios entre as fibras conferindo-lhes um aspeto compacto e homogéneo. Numa tela, a água da pasta é drenada e ficam as fibras que seguem para as

prensas para reduzir a espessura. Antes da secagem da folha são aplicados revestimentos para melhorar o brilho e a cor do papel, terminando o processo num enrolador. O produto final deve ter as exigências requeridas, principalmente as que se referem ao acabamento, resistência e dimensões.

2.1.2.2 Recuperação de reagentes químicos

Este circuito permite a recuperação de licor de cozimento contaminado (licor negro), regenerando-o para parcialmente compor o licor branco, usado em novas etapas de cozimento.

O sistema de recuperação de reagentes químicos envolve etapas de evaporação, combustão/fusão e caustificação.

A recuperação consiste na evaporação do licor negro e inicia-se numa caldeira, onde é queimado (para recuperar o sódio e enxofre) e forma-se uma massa líquida constituída por produtos químicos inorgânicos, que se designa “smelt”. O *smelt* é dissolvido em licor branco fraco originando o licor verde, constituído por sulfureto de sódio (Na_2S) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). O licor verde segue para a clarificação, onde impurezas sólidas (*dregs*) sedimentam, sendo posteriormente removidas.

Segue-se a etapa de caustificação, onde é adicionado óxido de cálcio (cal viva) para converter o carbonato de sódio em hidróxido de sódio (soda cáustica), convertendo-se o licor verde em licor branco que é de novo alimentado ao digestor. A lama de cal resultante é removida, lavada e calcinada para regenerar a cal viva que será utilizada na caustificação.

A Figura 2.2 representa esquematicamente o processo de recuperação dos químicos.

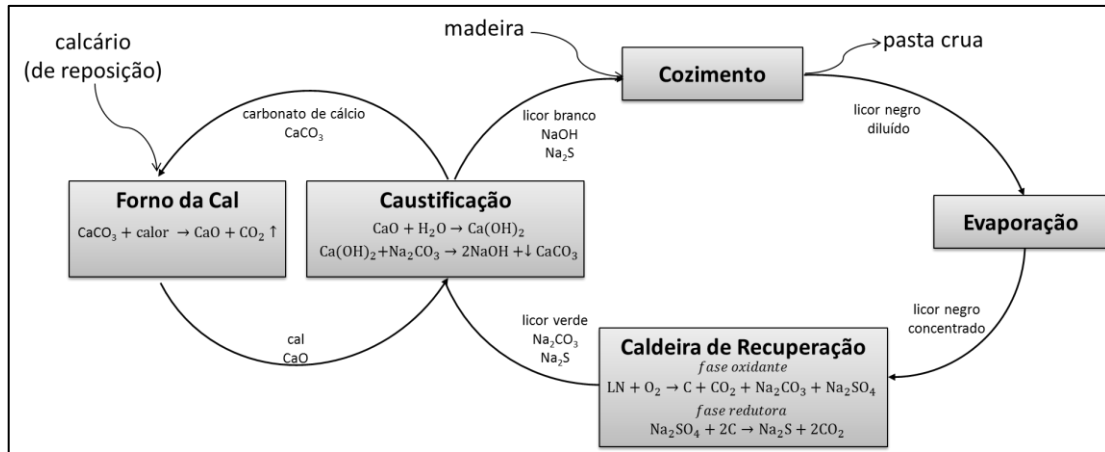


Figura 2.2 - Ciclo da recuperação dos químicos no processo Kraft [16].

2.1.2.3 Tratamento dos efluentes

O sistema de tratamento dos efluentes líquidos é composto por uma instalação de tratamento primário e outra de tratamento secundário (ver Figura 2.3).

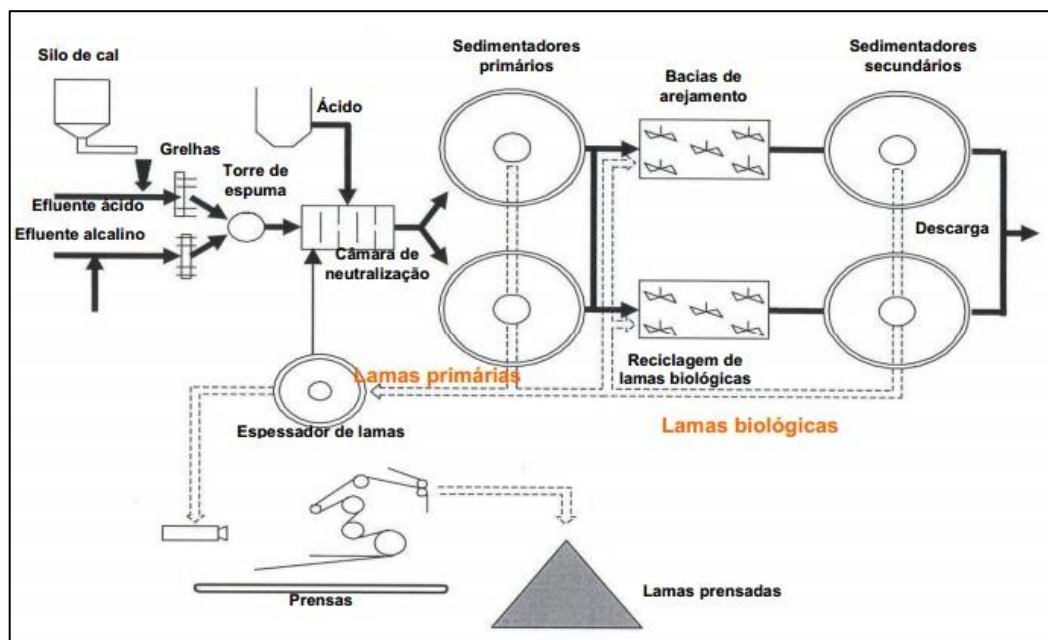


Figura 2.3 - Diagrama do processo de tratamento dos efluentes [15].

Inicialmente, ocorre a neutralização pela mistura do efluente ácido e do efluente alcalino numa câmara, a partir da qual são enviados para o tratamento primário. O efluente resultante da mistura é sujeito a um processo de remoção de sólidos o qual é designado por

tratamento primário. Este consiste numa série de operações físicas destinadas a remover os sólidos de grandes dimensões e os sólidos inorgânicos principalmente constituídos por areias. Após esta operação, segue-se a sedimentação primária, pois o efluente ainda contém matéria orgânica e inorgânica juntamente com sólidos em suspensão. Estes sólidos são partículas de pequenas dimensões que serão removidas através de um processo físico executado em bacias designadas por sedimentadores primários, onde se depositam e originam as lamas primárias. As lamas são geralmente removidas do tanque por bombagem. As partículas pouco densas e que flutuam na superfície do sedimentador formam espumas as quais são retiradas por meios físicos e enviadas para processamento.

O efluente contendo o material que não foi retirado no sedimentador segue para o tratamento secundário, de forma a reduzir a fração orgânica. Este tratamento é realizado através do tratamento com lamas ativadas, ou seja, um processo biológico onde os microrganismos mantidos em suspensão no efluente, o qual é arejado, utilizam a matéria orgânica presente no efluente como alimento.

Do tanque de arejamento, o efluente é transportado para outro tanque de sedimentação para remover o excesso de microrganismos (lamas secundárias). O efluente do tanque de sedimentação é desinfetado com cloro antes de ser rejeitado.

As lamas são sujeitas a processos que visam a redução do volume e, por isso, são espessadas e desidratadas (filtroprensadas), para facilitar o seu manuseamento, transporte e armazenamento.

2.1.2.4 Sistemas de cogeração

Este sistema tem como objetivo utilizar a matéria orgânica, usando-a como combustível para a produção combinada de vapor e de energia elétrica.

A produção de vapor obtém-se a partir da queima da matéria orgânica do licor negro na caldeira de recuperação de reagentes químicos e da queima de biomassa interna (aparas de madeira) na caldeira auxiliar (CA5) equipada com a tecnologia de leito fluidizado. Os turbogeradores convertem o vapor gerado em energia elétrica.

A fábrica de Cacia também possui uma central termoeleétrica de biomassa, igualmente equipada com uma caldeira de leito fluidizado.

2.1.3 Resíduos gerados

A Figura 2.4 apresenta um esquema que identifica os diferentes tipos de resíduos gerados no processo de produção de pasta de papel.

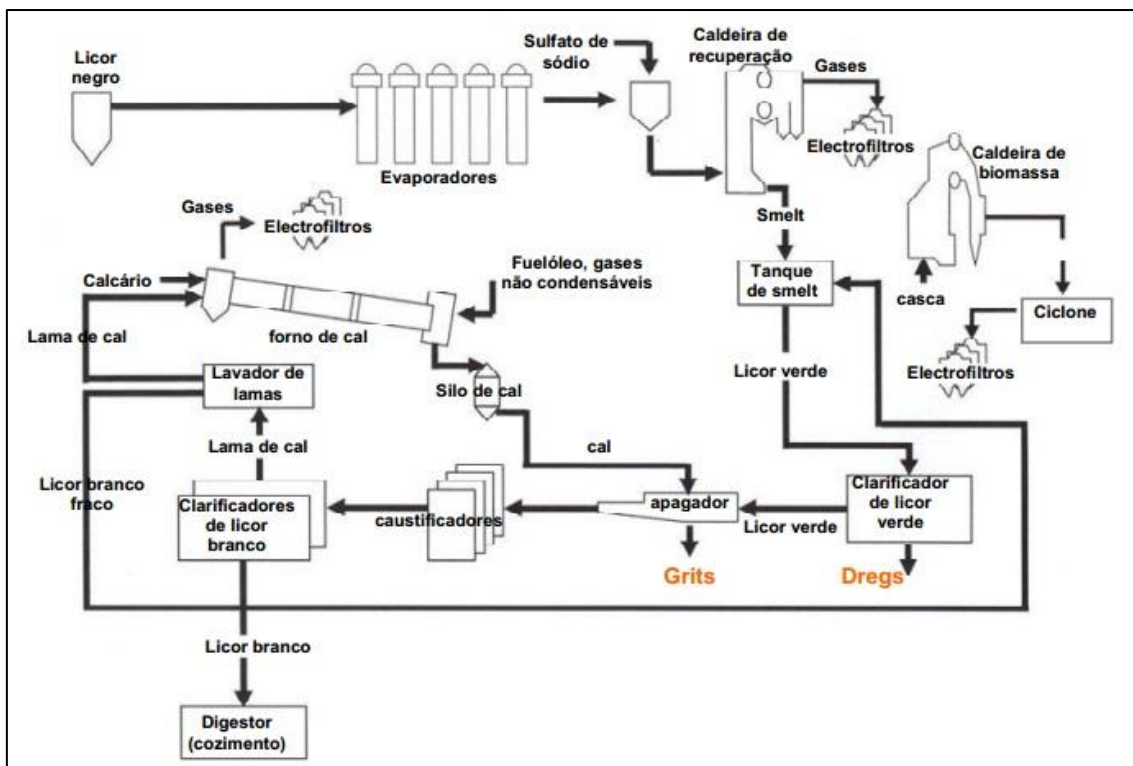


Figura 2.4 - Diagrama do processo de recuperação de químicos e energia e resíduos gerados [15].

Do processo Kraft resultam elevadas quantidades de resíduos sólidos inorgânicos (cinzas volantes, *dregs* e *grits*) e de resíduos orgânicos (resíduos da preparação da madeira, rejeitos da crivagem de madeira, lamas primárias e biológicas).

Resíduos da preparação da madeira

Os resíduos resultantes da etapa de preparação da madeira, como as cascas, são utilizados na caldeira de biomassa.

Rejeitos da crivagem de madeira

Os rejeitos da crivagem são constituídos por agregados de fibras, deformações da madeira e pedaços de madeira incozida, que por sua vez são aproveitados em processos de cogeração de energia.

Cinzas volantes

As cinzas volantes são resíduos inorgânicos alcalinos provenientes da combustão da casca de eucalipto utilizada na produção de energia na caldeira auxiliar de queima de biomassa. A fábrica do gPS localizada em Cacia gera cinzas volantes provenientes da caldeira auxiliar de queima de biomassa (casca de eucalipto) que são designadas por CA5; também gera cinzas volantes resultantes de outra caldeira de queima de biomassa que queima material proveniente do exterior as quais são designadas por CTB.

Areias do leito fluidizado

Areias do leito fluidizado (ALF) são resíduos produzidos por substituição das areias que constituem o leito fluidizado das caldeiras auxiliares.

Lamas do tratamento dos efluentes

Como referido anteriormente, as lamas primárias e as lamas biológicas resultam do tratamento dos efluentes. As lamas primárias, constituídas essencialmente por fibras, sólidos orgânicos precipitados e sólidos inorgânicos resultam do tratamento primário das águas residuais que visa a separação, por sedimentação, da parte sólida do efluente. As lamas biológicas, constituídas por matéria orgânica e microrganismos, resultam do tratamento secundário que consiste no uso de processos naturais de biodegradação dos materiais orgânicos dissolvidos [17].

Resíduos da clarificação de licor verde

Os *dregs*, impurezas sólidas geradas na clarificação do licor verde, são constituídos por carbonato de cálcio e sódio, carvão da combustão incompleta da caldeira de recuperação, sílica, sulfuretos de metais e outros sais. Os *dregs* são removidos no processo de clarificação do licor verde antes da caustificação por serem prejudiciais para a eficiência do processo de recuperação química. São separados do licor por sedimentação ou filtração

e retirados do tanque de clarificação. Antes de serem descarregados para o exterior são adensados e filtrados [18].

Resíduos do apagamento da cal

Os *grits* são impurezas de cal originadas no apagador de cal. No processo de caustificação, adiciona-se cal viva (CaO) ao licor verde no apagador de cal e com a reação de caustificação do carbonato de sódio recupera-se soda cáustica para o cozimento. A cal quando inserida no apagador forma grânulos (*grits*). Os *grits* são compostos por carbonatos, sulfatos, silicatos e outros minerais não reativos. Estes são retirados do fundo do apagador, lavados para minimizar as perdas de sódio e, finalmente, descarregados [18].

2.1.4 Gestão e valorização de resíduos

As elevadas quantidades de subprodutos gerados e a limitada disponibilidade de recursos naturais leva ao aparecimento de propostas de valorização de resíduos, a fim de contribuir para a redução do uso sistemático de novos recursos e da consequente deposição em aterro dos materiais não reutilizáveis.

Neste contexto, estão ao dispor as Melhores Técnicas Disponíveis (MTD) que consistem em tecnologias, processos e métodos de referência para reduzir o impacto ambiental. A aplicação destes métodos resume-se à prevenção, valorização, incineração com recuperação energética e confinamento em aterro dos resíduos produzidos.

A Gestão Ambiental assume um papel determinante que implica mudanças a nível comportamental para garantir a sustentabilidade dos processos produtivos.

Em Portugal, a gestão de resíduos é definida pela norma NP EN ISO 14001, que estabelece os sistemas de gestão ambiental.

Para uma gestão adequada dos resíduos deve ter-se em atenção a deposição em aterro, uma vez que pode contribuir para a poluição das águas subterrâneas devido à lixiviação de componentes tóxicos, emissão de odores e contaminação do solo. Por outro lado, existem inconvenientes adicionais, como os custos de eliminação e a diminuição das áreas disponíveis para deposição em aterro.

O uso agrícola é uma alternativa para os *dregs*, *grits* e cinzas volantes por serem adequados para a fertilização do solo. Os *dregs* e *grits* atuam como corretores do pH e promovem a neutralização da acidez do solo e a retenção de humidade devido aos níveis elevados de carbonato de cálcio presentes nestes resíduos, tornando-se uma alternativa economicamente viável para o uso de calcário agrícola comercial [19].

Do ponto de vista da fertilização, as lamas primárias apresentam um teor elevado em matéria orgânica, o que faz com que a sua relação carbono:azoto (C:N) seja alta. Já as lamas secundárias apresentam elevados níveis de azoto (N) e conteúdos satisfatórios de fósforo (P), para além de elevado teor em matéria orgânica. São, por isso, melhores fertilizantes.

Os resíduos resultantes das diferentes etapas do processo de produção de pasta de papel possuem propriedades e composições químicas muito diversas. Assim, podem ser encarados como potenciais recursos para outras aplicações, tal como substitutos parciais de matérias-primas e como recursos para a produção de energia. Como forma de reutilização de resíduos tem sido sugerida a substituição de cimento e areia por cinzas, fibras, *dregs* e *grits* em argamassas para aplicações na construção. Isto permite também a estabilização de substâncias tóxicas e de metais pesados, garantindo a sua imobilização. Os resíduos da indústria de pasta de papel podem também ser utilizados como matéria-prima para a produção de clínquer [19].

A tabela seguinte resume algumas soluções de valorização dos resíduos resultantes da indústria da celulose.

Tabela 2.1 - Soluções de valorização dos resíduos da indústria da celulose [20].

Resíduo	Novos produtos/processos
<i>Dregs</i>	Corretivo alcalinizante Incorporação em cimento
<i>Grits</i>	Corretivo alcalinizante Agregados leves e incorporação em cimento
Cinzas	Corretivo mineral/fertilizante florestal Incorporação em tijolo Incorporação em cimento
Lamas biológicas	Aubos orgânicos Aubos minerorgânicos Corretivo mineral/fertilizante florestal Agregados leves e incorporação em tijolo Incineração
Casca de eucalipto	Incineração

A Figura 2.5 representa a quantidade de resíduos gerados na indústria da pasta de papel e do papel em Portugal, entre 2003 e 2012, de acordo com a Associação da Indústria Papeleira (Celpa). Como se pode observar no gráfico a grande percentagem dos resíduos gerados refere-se à madeira e descasque de madeira, seguindo-se as lamas, que ainda assim sofreram uma diminuição na quantidade gerada em 2012 relativamente a 2011.

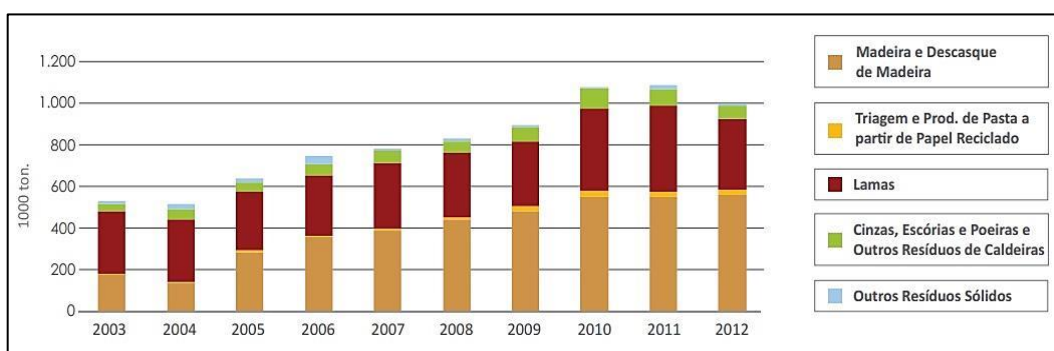


Figura 2.5 - Produção de resíduos sólidos (fonte: Celpa, 2012).

A Figura 2.6 apresenta o destino dos resíduos produzidos na indústria da pasta de papel e do papel em Portugal. Segundo a Celpa, em 2012, a distribuição foi a seguinte:

- 62% valorização energética;
- 15% agricultura e compostagem;
- 11% deposição em aterro;
- 3% valorização por outras indústrias.

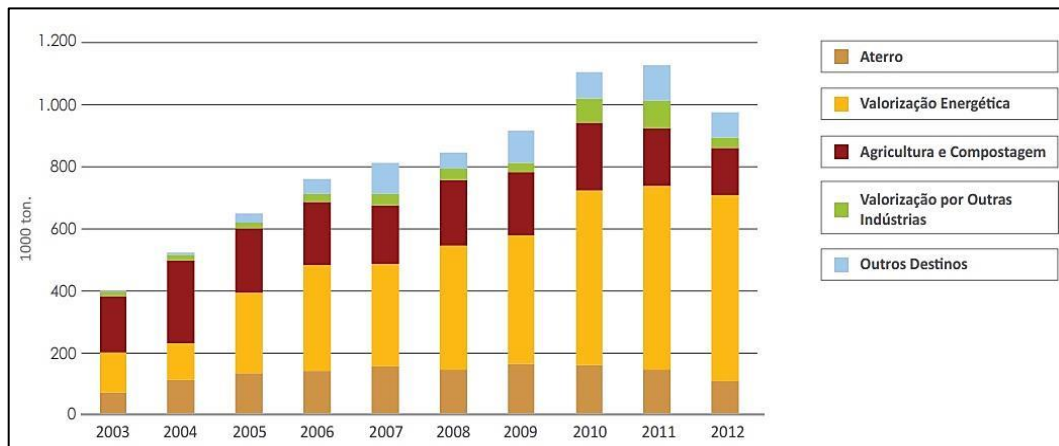


Figura 2.6 - Destino dos resíduos sólidos produzidos (fonte: Celpa, 2012).

2.2 Geopolímeros

Na década de 50, Victor Glukhovsky [4] manifestou interesse pelo processo de transformações geológicas de algumas rochas vulcânicas em zeólitos, processo que ocorre em condições de baixa temperatura e pressão. Glukhovsky alertou para o facto de os cimentos antigos serem constituídos maioritariamente por uma matriz de natureza zeolítica e realçou a sua durabilidade. Desenvolveu então um material com propriedades cimentíceas que denominou “solo-cimento”, “solo” por se assemelhar a uma rocha natural e “cimento” pela sua capacidade ligante [21].

Em 1979, Joseph Davidovits introduziu o termo “geopolímero” e descreveu-o como um polímero mineral resultante da geossíntese, com elevada dureza, durabilidade e estabilidade térmica [22].

Os geopolímeros são semelhantes aos zeólitos (aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos que contêm sódio, cálcio ou potássio) sintéticos em termos de composição química, uma vez que a sua formação ocorre pela reação em meio alcalino entre o alumínio e o silício inicialmente disponíveis na solução, formando-se complexos de polihidroxi-aluminossilicatos.

No entanto, os geopolímeros e os zeólitos divergem no grau de ordem estrutural, ou seja, os zeólitos apresentam estrutura cristalina, enquanto os geopolímeros são amorfos ou semi-cristalinos [23].

Os geopolímeros consistem numa estrutura polimérica de Si-O-Al, com tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente e compartilhando todos os átomos de oxigénio. O alumínio (Al^{3+}) e o silício (Si^{4+}) assumem coordenação 4 com o oxigénio (O^{2-}), isto é, cada um está ligado a 4 átomos de oxigénio dispostos nos vértices de um tetraedro imaginário, o que origina um desequilíbrio de carga negativa. A neutralidade elétrica da matriz é garantida pela presença de catiões tais como K^+ , Na^+ e Ca^{2+} [23].

2.2.1 Geopolimerização

O processo de geopolimerização ou ativação alcalina consiste numa reação de policondensação inorgânica, ou seja, sob condições alcalinas os aluminossilicatos reagem obtendo-se ligações poliméricas (Si-O-Al-O) [23, 24]. A reação de geopolimerização envolve várias fases que consistem na (i) dissolução dos aluminossilicatos, (ii) transporte ou orientação e (iii) policondensação.

A ativação dos aluminossilicatos alcalinos é diferente do processo químico envolvido na hidratação do cimento Portland em que o produto da reação principal é um gel de silicato de cálcio ($\text{CaOSiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) do tipo C-S-H- [25]. Glukhovsky desenvolveu um modelo que descreve os mecanismos da reação da ativação alcalina, onde ocorre a destruição e a condensação da fase sólida inicial, que forma uma estrutura instável e, por sua vez, esta dá origem a estruturas de coagulação que se condensam e geram produtos hidratados [25]. O mecanismo de reação alcalina divide-se em três etapas:

“Destruição - Coagulação”

Inicialmente ocorre na fase sólida um processo de desagregação e ruptura das ligações (Me-O, Si-O-Si, Al-O-Al e Al-O-Si). Segundo Glukhovsky [25], a desagregação da fase sólida é regulada pela formação de produtos complexos instáveis quando se altera a força iônica do meio pela adição de metais alcalinos, que são doadores de elétrons. Ocorre então uma redistribuição da densidade eletrônica à volta do átomo de silício tornando a ligação Si-O-Si mais suscetível à ruptura. A presença de cátions de metais alcalinos neutraliza estes aniões e formam-se ligações Si-O-Na⁺ que impedem a reversibilidade da reação. Os complexos Si-O-Na⁺ proporcionam o transporte das unidades estruturais reativas contribuindo para o desenvolvimento da estrutura coagulada. Os grupos hidroxilo têm o mesmo efeito sobre a ligação Al-O-Si, o que leva os aluminatos na solução alcalina a formarem complexos (Al(OH)₄⁻ ou Al(OH)₆³⁻), dependendo do pH do meio [25].

“Coagulação - Condensação”

Nesta etapa, o contato entre os produtos desagregados aumenta devido à acumulação, formando-se uma estrutura coagulada onde a policondensação ocorre. A taxa de policondensação é determinada pelo estado dos iões dissolvidos e pela existência das condições necessárias para a precipitação do gel, assim como o pH do meio [25].

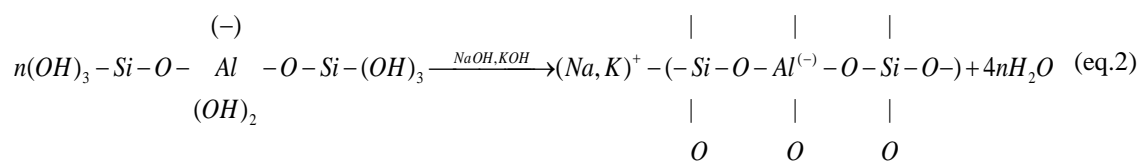
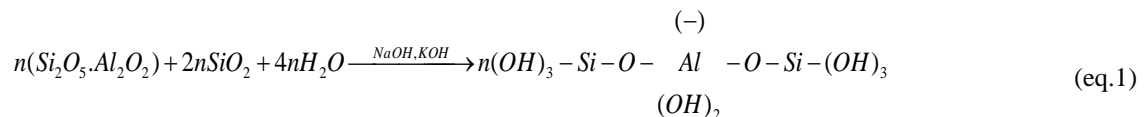
“Condensação - Cristalização”

Segue-se a precipitação que é favorecida pela presença das partículas da fase sólida inicial e das micropartículas resultantes da condensação. As propriedades adquiridas pelo produto cristalizado dependem da composição mineralógica dos materiais iniciais, da natureza dos componentes alcalinos e das condições de endurecimento.

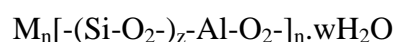
Fernández-Jiménez e Palomo [25] propuseram um modelo para o desenvolvimento microestrutural de cimentos baseados em aluminossilicatos alcalinos. Este modelo inicia-se com a dissolução das partículas sólidas numa solução alcalina de pH superior a 10. Os aluminatos e silicatos são libertados como monómeros e as moléculas pequenas aglutinam e precipitam sob a forma de um gel. As condições que prevalecem favorecem a formação de um composto metaestável rico em Al. Os tetraedros de Si e Al unem-se alternadamente e formam anéis contendo quatro unidades tetraédricas secundárias. Os cátions que

neutralizam a carga elétrica posicionam-se nas lacunas da estrutura. Como as ligações entre o alumínio e o oxigênio (Al-O) são mais fáceis de romper do que as ligações entre o silício e oxigênio (Si-O), a concentração de íons Al^{3+} no meio é superior e assim o produto intermédio (gel 1) formado possui um elevado teor em alumínio. Segue-se a evolução do gel inicial com a dissolução de grupos Si-O, formando-se o gel 2, rico em Si. Com o aumento da relação Si/Al as propriedades mecânicas do gel melhoram. A microestrutura do produto amorfo depende do material de partida, do tipo de ativador alcalino e das condições de síntese. Este modelo foi revisto por Duxson et al. para incluir água na reação [14], referindo que os aluminossilicatos amorfos dissolvem-se rapidamente em pH elevado, criando uma solução de aluminossilicatos supersaturada. Em soluções concentradas, o resultado é a formação de um gel, pois os oligómeros em fase aquosa formam grandes redes pela condensação. A água consumida durante a dissolução é libertada no processo, enquanto a água que constitui o meio de reação reside dentro dos poros do gel. Este tipo de estrutura de gel é referida como bifásica, onde o ligante aluminossilicato e a água são consideradas as fases [14, 25].

A geopolimerização é uma reação exotérmica e apresenta-se de forma esquemática nas seguintes equações [23]:



Em geral, os geopolímeros apresentam a seguinte fórmula química:



em que M é o catião alcalino (sódio ou potássio), n representa o grau de polimerização, z é o fator de quantificação da quantidade de unidades de monómero SiO_2 (tipicamente 1, 2 ou 3) e w é o número de moléculas de água associadas (grau de hidratação) [7].

Podem ser formados três tipos de oligómeros com base no número de unidades do monômero SiO_2 [7]:

- polissialato (PS) ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$),
- polissialato-siloxo (PSS) ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$),
- polissialato-dissiloxo (PSDS) ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$).

2.2.2 Materiais usados na geopolimerização

A ativação alcalina é uma reação de hidratação de aluminossilicatos com substâncias do tipo alcalino ou alcalino-terroso, nomeadamente [21]:

- Hidróxidos [ROH , $\text{R}(\text{OH})_2$]
- Sais de ácidos fracos [R_2CO_3 , R_2S , RF]
- Sais de ácidos fortes [Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]
- Sais silicatados do tipo $\text{R}_2 \cdot (\text{n})\text{SiO}_4$

onde R é um íon alcalino do tipo Na, K ou Li ou alcalino-terroso como o Ca.

Geralmente, na ativação alcalina são utilizados como ativadores soluções de hidróxidos alcalinos (ativadores simples) ou uma mistura de soluções de silicato e de hidróxido alcalino (ativadores compostos) [26]. Os ativadores simples mais utilizados são os hidróxidos de sódio (NaOH) e de potássio (KOH), sendo o silicato de sódio (Na_2SiO_4) o ativador composto utilizado com maior frequência [27].

O tipo, quantidade e concentração do ativador deve ser estudado em função do material de partida, uma vez que a reação de ativação é condicionada pela composição química e granulometria das partículas. Os ativadores à base de silicato aceleram o processo reativo, devido à maior disponibilidade de sílica solubilizada presente para reagir com a alumina. O silicato favorece a ativação alcalina, originando produtos com propriedades mecânicas superiores [28]. No entanto, a produção de silicato de sódio tem impacto ambiental negativo [5], sobretudo pelo elevado gasto energético na fusão dos componentes, penalizando o produto geopolimérico na proporção da quantidade usada.

Davidovits sugere limites e razões molares para a síntese de materiais inorgânicos com boas resistências mecânicas [8]:

No ativador: $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1,85$
No metacaulino: $0,20 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,48$
 $3,30 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4,50$
 $0,80 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,60$

Entre o ativador e o metacaulino: $10 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 25$

Onde está Na, pode estar K ou Li.

Em função das matérias-primas disponíveis estas razões molares são uma referência para o ajuste e correção das composições. Por isso, é imprescindível obter a composição química dos subprodutos para que seja possível obter melhores resultados.

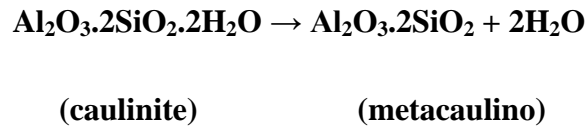
As propriedades de um geopolímero dependem, entre outros fatores, da composição dos materiais (química e mineralógica), da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, do pH do ativador e das condições de processamento. Geralmente, para razões molares elevadas de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ o geopolímero apresenta maior resistência mecânica; para razões molares elevadas de $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ a porosidade destes materiais aumenta [29].

Teoricamente qualquer material composto por sílica e alumina pode ser ativado alcalinamente [27]. Algumas das investigações realizadas usaram as seguintes matérias-primas:

- Metacaulino [30];
- Cinzas volantes [31];
- Escórias de alto-forno [32];
- Misturas de cinzas e escórias [33]
- Misturas de cinzas e metacaulino [23];
- Mistura de escórias e metacaulino [11];
- Mistura de escórias e lamas vermelhas [34, 35];
- Mistura de cinzas e materiais não calcinados, como o caulino [9].

O metacaulino é muito usado na geopolimerização e provém da desidroxilação do caulino, um aluminossilicato hidratado natural, que tem como principal constituinte a caulinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Ao aquecer o caulino, entre 500 e 900°C, dá-se a desidroxilação, envolvendo a perda de água e a alteração da coordenação do íon alumínio (octaédrica para tetraédrica). A reação é a seguinte:



O metacaulino é mais reativo e tem uma estrutura amorfa, conferindo-lhe também propriedades pozolânicas, isto é, capacidade para reagir quimicamente com o óxido ou hidróxido de cálcio de forma a produzir componentes com propriedades ligantes.

Segundo Davidovits [36], o tratamento térmico da caulinite deve ocorrer a cerca de 750°C. Se o tratamento térmico for efetuado entre 450 e 500°C a reação é reversível, tornando-se irreversível para temperaturas superiores e obtendo-se o metacaulino. Para temperaturas de calcinação inferiores a 600°C ocorre uma deficiência de coordenação do alumínio; temperaturas que rondam 950°C levam à formação de fases cristalinas (γ -alumina e mulite), que influenciam na combinação química por alterarem a quantidade de fase amorfa presente.

A resistência dos ligantes ativados alcalinamente depende do estado do material de partida obtendo-se maiores resistências em ligantes à base de materiais que foram submetidos a um tratamento térmico (calcinação), como as cinzas volantes, as escórias e o metacaulino [27].

Entre os materiais ricos em alumina e silicato, o metacaulino continua a ser muito utilizado como matéria-prima devido ao seu teor em alumínio puro, mas a sua disponibilidade limitada e o elevado custo constituem um problema. Por tal, mencionam-se as cinzas volantes como materiais potenciais.

As cinzas volantes, material sólido de grão fino, são subprodutos resultantes da queima de carvão ou biomassa que, pela sua composição química e características físicas favoráveis (tamanho e forma), têm despertado um crescente interesse para aplicação em geopolímeros. Estas apresentam conteúdos elevados em SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ e menores quantidades de outros óxidos (CaO, MgO, MnO, TiO₂, Na₂O, K₂O, SO₃, entre outros) [37].

A reatividade das cinzas volantes desempenha um papel fundamental na definição e desenvolvimento da resistência mecânica, ou seja, o conteúdo em fase vítrea é determinante na reação de geopolimerização e os constituintes com menor reatividade exigem mais tempo para reagir e formar um gel. A presença de SiO_2 e Al_2O_3 na forma amorfa atribui às cinzas atividade pozolânica, permitindo que possam reagir com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, à temperatura ambiente [37].

No entanto, a microestrutura e as propriedades dos geopolímeros dependem da composição química das matérias-primas utilizadas e dos ativadores. Fontes de aluminossilicatos com diferentes origens têm diferentes composições e, conseqüentemente, produzem geopolímeros com propriedades distintas.

2.2.3 Variáveis do processo de síntese

O tamanho das partículas influencia o processo de síntese desde a dissolução dos aluminossilicatos até ao endurecimento da estrutura inorgânica sendo responsável pelo maior ou menor grau de polimerização. Por outras palavras, se as partículas com granulometria menor predominarem, aumenta a área de contato para que ocorra a geopolimerização e, conseqüentemente, a resistência do material [4].

A água é outra variável da geopolimerização. Por um lado, uma determinada quantidade de água aumenta o poder de ativação, pois o Si e o Al dissolvem-se com maior rapidez, favorecendo o grau de polimerização. Por outro lado, um teor reduzido conduz a uma elevada viscosidade, afeta a dispersão dos materiais e dificulta a trabalhabilidade da mistura. Teores em água elevados impedem que o sistema atinja a supersaturação, prolongando a dissolução dos precursores, o que resulta na formação lenta do gel e a diminuição da resistência do material [38, 39].

A temperatura e o tempo de cura são fatores que influenciam o processo de ativação alcalina. O aumento da temperatura pode acelerar a velocidade da reação, resultando numa resistência mecânica superior. Segundo Alonso e Palomo, a taxa de formação de polímero é influenciada pela temperatura de cura [40]. Estudos realizados por outros autores [39] mostraram que o incremento da temperatura de cura de 45 °C para 85 °C promove um aumento da resistência à compressão desde aproximadamente 30 MPa até um valor

máximo de 48 MPa para cura a 85°C durante 48 horas. Por outro lado, a resistência diminuiu em condições de cura a temperatura elevada por longo período de tempo, resultando na desidratação e retração excessiva [8].

O pH é dos fatores mais importante a controlar. Segundo a literatura, valores de pH entre 13 e 14 são mais adequados para a formação dos geopolímeros com uma melhor resistência mecânica [8]. O aumento do pH promove a predominância de silicato monomérico disponível para reagir com o alumínio solúvel, uma vez que valores menores de pH da solução conduzem a menor concentração de monómeros.

A existência de impurezas nas matérias-primas, tais como cálcio e ferro presentes nas cinzas volantes e escórias, influencia o modo como ocorrem as reações e provoca alterações significativas nas propriedades do material. O efeito do cálcio (Ca^{2+}) nas propriedades físicas dos geopolímeros tem sido bastante estudado [41]. A quantidade de cálcio e a forma como é adicionado desempenha um papel importante na determinação das propriedades físicas do geopolímero [10]. Este elemento é conhecido por reagir fortemente com o silício na presença de água para formar hidratos de silicato de cálcio e com o alumínio para formar hidratos de aluminato de cálcio [14], na verdade os compostos de hidratação do cimento comum (ex. Portland). A presença do cálcio aumenta a resistência à compressão devido à formação de uma estrutura mais compacta e, logo, com menor porosidade [4]. A adição de soluções ativadoras altamente alcalinas a cinzas contendo cálcio promove a sua dissolução seguida da precipitação do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que conduz à redução do pH, influenciando as etapas de dissolução e precipitação [10]. No entanto, estudos efetuados provaram que a presença do cálcio influencia o processo de geopolimerização por fornecer sítios de nucleação para a precipitação de espécies dissolvidas [10]. Elevadas proporções de óxido de cálcio (CaO) promovem o enfraquecimento da estrutura [42].

Segundo alguns autores a ordem de mistura ideal para ligantes ativados alcalinamente consiste inicialmente na mistura dos sólidos, seguindo-se da preparação do ativador (que é colocado a arrefecer) e, finalmente, na mistura do ativador com os sólidos [23, 27]. Contudo, a ordem de mistura pode depender do tipo de matéria-prima e também do tipo de ativador alcalino [27].

Os materiais calcinados tal como as cinzas volantes, escórias e metacaulino exibem uma reatividade maior durante a geopolimerização do que materiais não calcinados. Por isso, realça-se a importância dos aluminossilicatos sofrerem um pré-tratamento térmico que promova a perda de água e a alteração da coordenação do íon alumínio com o oxigênio. Como consequência, a estrutura cristalina do material altera-se para amorfa, o que lhe confere aptidão para combinar-se quimicamente [8].

2.2.4 Aplicações dos geopolímeros

Segundo Davidovits [4], os geopolímeros possuem considerável dureza superficial (4-7 na escala de Mohs), estabilidade térmica, superfície muito lisa e são facilmente moldados (deformam-se plasticamente). Portanto, podem ser úteis para ferramentas, materiais cerâmicos, bem como materiais de construção. Além disso estes sistemas ligantes possuem outras propriedades singulares que lhes conferem alto potencial. Entre as quais podem-se mencionar a ausência de reações do tipo álcalis-agregado, a resistência ao gelo-degelo e a resistência à corrosão e aos sulfatos [4].

Os principais campos de aplicação são os materiais de construção e a pavimentação, as estruturas em contacto com meios marinhos particularmente agressivos e o revestimento de estruturas degradadas, dado que os materiais geopoliméricos apresentam elevada resistência química [22].

Por outro lado, exibem baixa condutividade térmica, permitindo a sua aplicação onde há necessidade de resistência a altas temperaturas, sendo utilizados no desenvolvimento de materiais resistentes ao fogo, isolantes térmicos, materiais refratários resistentes ao choque térmico e materiais para fundição (moldes) [22].

Os geopolímeros são ainda aplicados para a retenção e imobilização de materiais perigosos (metais pesados) dado que funcionam como ligantes fixando os elementos perigosos presentes nos resíduos (arsénio, mercúrio, chumbo) na sua estrutura tridimensional. Segundo a bibliografia, também foram realizados estudos para estabilizar resíduos radioativos tendo sido obtidos resultados positivos [4]. O pH é um fator crucial e permite a imobilização dos metais pesados [43]. O tamanho dos íões, em relação à dimensão dos vazios estruturais do geopolímero, influencia e pode determinar o grau de encapsulamento.

O produto deve ser quimicamente inerte a fim de impedir a lixiviação dos compostos imobilizados.

A Tabela 2.2 apresenta um quadro proposto por Davidovits onde estão apresentados os possíveis materiais em função das razões molares Si:Al, do campo de aplicação e envolvendo maior ou menor intervenção tecnológica. As relações Si:Al baixas favorecem a obtenção de produtos com elevadas resistências mecânicas. Estes geopolímeros inserem-se no campo dos ligantes, dos materiais de construção ou do encapsulamento de produtos tóxicos. Com o aumento da razão Si:Al (até 35), os materiais adquirem maior carácter polimérico, formando cadeias mais longas. [22]. Os materiais resultantes assumem um custo superior e correspondem, por exemplo, a materiais resistentes ao fogo e a altas temperaturas.

Tabela 2.2 - Quadro geral das aplicações dos geopolímeros [22].

Razão Si:Al	Aplicações
1	Tijolos Cerâmicos Proteção anti-fogo
2	Cimentos e betões com baixa emissão de CO ₂ Encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos
3	Proteção anti-fogo - compósitos com fibras Equipamentos para fundição Compósitos resistentes ao fogo de 200°C a 1000°C Ferramentas para aeronáutica (titanium process)
>3	Selantes para indústria de 200°C a 600°C Ferramentas para aeronáutica (SPF aluminium)
20-35	Resistente ao fogo e altas temperaturas Compósitos com fibras

CAPÍTULO III

3. Realização Experimental

O procedimento experimental está dividido em três etapas. A primeira envolve a recolha e caracterização dos resíduos (CTB, CA5, *dregs*, lamas primárias e efluente alcalino) e dos materiais comerciais (metacaulino, hidróxido de sódio e silicato de sódio) utilizados neste trabalho. A segunda etapa consiste na definição das diferentes formulações e no procedimento utilizado na preparação dos provetes geopoliméricos. Na terceira e última etapa efetuou-se a caracterização dos provetes obtidos.

3.1 Matérias-primas

Os resíduos utilizados neste trabalho foram fornecidos pelo grupo Portucel Soporcel (gPS) tendo sido recolhidos em diferentes unidades fabris. A adequada seleção e amostragem garantem a sua representatividade.

Os *dregs* e as cinzas volantes da caldeira auxiliar e de queima de biomassa foram recolhidos na fábrica de Cacia. Desta mesma fábrica foi fornecido o efluente alcalino, que foi recolhido na linha de cozimento. As lamas primárias foram fornecidas pela fábrica da Figueira da Foz.



Figura 3.1 - Resíduos utilizados (CA5, CTB, *dregs*, LP e efluente).

Todos os resíduos foram identificados e colocados em sacos devidamente fechados e acondicionados em contentores/recipientes opacos apropriados.

No sentido de elaborar uma formulação padrão, recorreu-se ao metacaulino comercial, Argical-M 1200S, produzido pela Imerys S.A.



Figura 3.2 - Metacaulino comercial Argical-M 1200S.

No desenvolvimento deste trabalho utilizaram-se dois tipos de ativadores (simples e composto). O hidróxido de sódio (NaOH, Merck) foi o ativador principal utilizado, apresentando 98% de pureza e um pH de aproximadamente 14. Este é um reagente corrosivo e apresenta elevada reatividade em água originando reações fortemente exotérmicas. O silicato de sódio (Na_2SiO_3 , Merck) foi ocasionalmente utilizado em conjunto com o hidróxido de sódio. Este reagente foi recebido em solução e apresenta pH de 11.

3.1.1 Caracterização das matérias-primas

3.1.1.1 Densidade aparente, humidade e pH

A densidade aparente corresponde ao volume ocupado por uma determinada massa de material. O ensaio para determinar a densidade aparente iniciou-se com a pesagem de uma proveta graduada de 100 ml, vazia, seguindo-se a introdução de uma determinada quantidade de pó na mesma proveta. Realizou-se a leitura do volume e pesou-se a proveta contendo a amostra. A densidade aparente calcula-se pela equação:

$$D_a = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad \text{Equação 1}$$

Da – Densidade aparente do material seco em pó;

m_1 - massa da proveta vazia (g);

m_2 - massa da proveta com material (g);

V - volume ocupado pelo pó (cm^3).

O teor em humidade dos materiais utilizados foi determinado recorrendo a uma balança com aquecimento (Amb 310), onde se colocou uma amostra de aproximadamente 4 g de cada resíduo em estudo assim como de metacaulino. O valor é expresso em percentagem em massa. O teor em sólidos corresponde à diferença para 100%.

Nos casos dos *dregs* e das lamas primárias, a humidade foi determinada com os materiais tal como são rececionados, e também após secagem e moagem.

Para a determinação do pH dos resíduos, adicionaram-se 5 g de cada material a 50 ml de água desionizada, ou seja, uma proporção de 1/10. Colocou-se a mistura em agitação contante e sob aquecimento, permanecendo 5 minutos em ebulição. Procedeu-se à filtração da suspensão e mediu-se o pH do líquido com eléctrodos de pH previamente calibrados. Este procedimento foi realizado em duplicado.



Figura 3.3 - Eléctrodo de pH.

3.1.1.2 Distribuição granulométrica

A análise granulométrica da CTB foi efetuada por peneiração a seco tendo-se utilizado uma coluna de peneiros com aberturas de malha compreendidas entre 63 μm e 425 μm . Antes de se efetuar este ensaio a cinza volante foi seca a 105°C durante 24 h para eliminar a humidade e evitar a aglomeração das partículas. Utilizaram-se 100 g de material seco e, após agitação, recolheram-se e pesaram-se as frações retidas nos diferentes crivos e no recipiente de base.

Utilizou-se também cinza CTB moída com o objetivo de estudar a influência do seu tamanho de partícula no processo de geopolimerização. Neste caso, a avaliação da distribuição granulométrica foi obtida por sedimentação e interferência laser, utilizando o equipamento Coulter LS 230 que permite medir tamanhos de partículas entre 0,04 e 2000 μm . O mesmo método foi utilizado para a cinza CA5, *dregs* e metacaulino. No caso dos *dregs* fez-se a análise do material na forma rececionada e após secagem e moagem.

Não foi possível determinar a distribuição granulométrica da lama primária devido à sua natureza orgânica e heterogeneidade de tamanho e forma, com partículas aciculares.

3.1.1.3 Composição mineralógica

As fases cristalinas presentes nos resíduos e no metacaulino foram identificadas utilizando-se a análise de difração de raios X (DRX). Esta técnica baseia-se na interação de um feixe monocromático de raios X com a estrutura cristalina da amostra. Este ensaio foi efetuado num equipamento da marca Rigaku Geigerflex D/Max-Series, que opera com radiação $K\alpha$.Cu. O ensaio decorreu a uma velocidade de varrimento de $3^\circ 2\theta/\text{min}$, na gama de $4^\circ 2\theta$ a $80^\circ 2\theta$.

Neste ensaio utilizaram-se amostras secas (105°C) e desagregadas num almofariz de ágata.

3.1.1.4 Análise morfológica e química

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) foi utilizada para analisar a morfologia das diferentes amostras de resíduos e metacaulino. Utilizou-se um microscópio Hitachi, S4100 que opera a 15 kV. Este equipamento está equipado com um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS) que permitiu avaliar os elementos químicos presentes.

Na preparação, as amostras em pó dos resíduos (CA5, CTB, *dregs* e lama primária) e do metacaulino foram fixadas num suporte metálico através de uma fita adesiva de carbono. Posteriormente, fez-se a deposição de uma camada de carbono sobre o material.

A caracterização química do metacaulino e dos resíduos foi efetuada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Esta é uma técnica que além de avaliar a perda ao rubro

(perda de peso a 1000°C) é indicada para a quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras. Neste ensaio foram utilizadas amostras secas e desagregadas através da moagem manual num almofariz.

A composição química do efluente foi avaliada por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Esta análise foi efetuada no laboratório RAIZ segundo a norma ICP-OES ISSO 11885.

3.1.1.5 Análise térmica

O comportamento térmico dos resíduos e do metacaulino foi avaliado através de análises térmicas gravimétrica (ATG) e diferencial (ATD). Uma certa quantidade de amostra seca e moída foi colocada num cadinho de alumina com capacidade de 100 µl. O ensaio foi efetuado a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 1200°C em atmosfera de ar num equipamento Setaram Labsys DTATG/DSC.

3.2 Preparação de Geopolímeros

Neste trabalho foi estudada a influência de diversos parâmetros nas propriedades dos geopolímeros. Entre eles, destacam-se a concentração do ativador, a reatividade dos materiais (utilizados conforme recolhidos ou após secagem e moagem), a granulometria, a ordem da introdução na mistura e as condições de cura. Foram também utilizados outros resíduos tais como: lama primária, com o objetivo de melhorar o desempenho mecânico, e o efluente alcalino como possível ativador. As razões molares entre os diferentes óxidos foram outro fator tido em consideração na fase final deste trabalho.

3.2.1 Definição e desenvolvimento das formulações

Os ensaios de ativação alcalina encontram-se divididos em duas partes: geopolimerização da formulação padrão e geopolimerização dos resíduos descritos anteriormente.

- **Formulação padrão**

A formulação padrão foi preparada, a distintas temperaturas (40 e 80°C), com metacaulino, hidróxido de sódio e silicato de sódio segundo as razões molares que se enquadram nos limites propostos pela literatura [8]. A quantidade de cada um dos constituintes está indicada na tabela seguinte.

Tabela 3.1 - Composição da formulação padrão (FP).

Formulação Padrão (FP)					
Fase sólida		Fase líquida			S/L
Teor em sólidos (g)	Humidade (g)	NaOH (g)	H ₂ O (g)	Na ₂ SiO ₃ (g)	
Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ - 345,4	4,6	84	175	472,5	0,65

Na determinação das razões molares, as quais estão patentes na Tabela 3.2, consideraram-se as matérias-primas precursoras e o ativador.

Tabela 3.2 - Razões molares da formulação padrão (FP).

Razões Molares			
Na₂O/SiO₂	SiO₂/Al₂O₃	Na₂O/Al₂O₃	H₂O/Na₂O
0,20 - 0,48	3,30 - 4,50	0,80 - 1,60	10 - 25
0,31	4,03	1,26	15,81

O processo de elaboração dos provetes de referência iniciou-se com a preparação da solução alcalina, que consistiu na mistura de hidróxido de sódio e silicato de sódio. A fase líquida foi adicionada ao metacaulino lentamente, permanecendo em agitação durante 5 minutos numa misturadora. Após obter uma pasta homogênea seguiu-se o enchimento dos moldes os quais foram isolados com um filme de polietileno e deixados a curar à temperatura de 40°C. Também se fez cura a 80°C tendo neste caso os moldes sido colocados num tabuleiro com água. Após 24 h, os provetes já endurecidos, foram desmoldados e colocados novamente na estufa sob as mesmas condições (40°C e 80°C). Finalmente, os geopolímeros foram caracterizados ao fim de 7, 14, 21 e 28 dias de cura.



Figura 3.4 - Misturadora e estufa.

Na preparação dos provetes utilizaram-se dois tipos de moldes: rígidos de forma cilíndrica (2,25 cm x 4,5 cm) e flexíveis de silicone com a geometria de um paralelepípedo (5,40 cm x 2,55 cm x 1,17 cm). O uso dos dois tipos de moldes ajusta-se ao tipo de ensaio de caracterização. O molde cilíndrico permite conformar provetes para ensaiar à compressão, uma vez que a altura deve corresponder pelo menos ao dobro do diâmetro do provete. O molde com geometria paralelepipedica permite obter provetes para ensaiar à flexão.



Figura 3.5 - Moldes utilizados.

- **Formulações baseadas nos resíduos**

A ativação alcalina dos resíduos encontra-se planificada em 6 fases às quais correspondem 31 formulações.

1ª Fase

Um dos objetivos definidos na primeira fase consistiu na utilização dos materiais tal e qual são recebidos, ou seja, sem efetuar qualquer tipo de tratamento (secagem ou moagem).

Numa fase preliminar definiram-se duas formulações (F1 e F2), distintas entre si na combinação entre os diferentes resíduos (fase sólida). Estão indicadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Formulações F1 e F2.

	F1 (% em massa)	F2 (% em massa)
CA5	25	25
CTB	25	50
Dregs	50	25

Como ativador alcalino usou-se hidróxido de sódio em distintas concentrações (10 M, 12 M e 14 M). Dado o carácter fortemente exotérmico da reação do hidróxido de sódio com a água a preparação destas soluções foi efetuada com antecedência de modo a que, quando utilizada, a solução se encontrasse à temperatura ambiente. A Tabela 3.4 resume as formulações testadas.

Tabela 3.4 - Formulações da 1ª fase.

Formulações	Fase sólida * (% em massa)	[NaOH] [M]	Fase líquida		S/L	T_{cura} (°C)
			ativador[NaOH] (ml)	H₂O (ml)		
F1A	CA5 -25	10	125	25	1,13	40
F1B	CTB - 25	12				
F1C	Dregs - 50	14				
F2A	CA5 -25	10			1,46	
F2B	CTB - 50	12				
F2C	Dregs - 25	14				

(*) Peso da fase sólida com humidade.

O processo de ativação alcalina iniciou-se com a preparação da mistura a ativar. Assim, foram pesadas as quantidades calculadas dos diferentes resíduos constituintes de cada formulação. Tendo como objetivo obter uma mistura homogénea, misturam-se primeiro as cinzas volantes (CA5 e CTB). Em seguida, de forma a desfazer os *dregs* e, em simultâneo, promover a uma boa mistura entre todos os resíduos, juntaram-se os *dregs* e recorreu-se a uma picadora. No entanto, foi possível constatar que os *dregs* apresentavam uma humidade elevada e logo uma consistência que dificultava o seu manuseamento durante a mistura.

Na preparação destas formulações adicionou-se a fase líquida à fase sólida e a mistura (do tipo de cozinha industrial) foi feita numa misturadora durante 5 minutos (3 minutos de agitação, 30 segundos de paragem e 2 minutos de agitação).

A mistura obtida foi então vazada nos moldes referidos anteriormente. A elevada viscosidade da mistura dificultou o seu bom preenchimento e observou-se também a presença de bolhas de ar que se tentaram eliminar através da vibração manual dos moldes. No entanto, a maioria das bolhas não emergiu para a superfície devido à elevada viscosidade da mistura.

Para cada formulação foram preparados 40 provetes (20 cilindros e 20 paralelepípedos). Os moldes foram colocados em tabuleiros, envolvidos com filme de polietileno de forma a controlar a humidade e colocados numa estufa à temperatura de 40°C. A desmoldagem decorreu após 24 horas de cura, uma vez que os provetes se apresentavam secos e compactos. Uma vez desmoldados foram novamente colocados na estufa a 40°C onde permanecerem até atingirem o tempo de cura pretendido (7, 14, 21 ou 28 dias).

2ª Fase

Na segunda fase, tendo em conta os resultados dos ensaios mecânicos, selecionou-se a melhor formulação da fase anterior, ou seja a formulação com o ativador com maior concentração (14 M). Nesta fase foi estudada a influência do efluente, da razão sólidos/líquidos (S/L), da temperatura de cura e do estado dos *dregs* (humidade e distribuição granulométrica).

Os *dregs* foram secos a 105°C durante 48 horas e posteriormente moídos num moinho de anéis (Retsch RS 100) durante 2 minutos a 700 rpm. A Tabela 3.5 indica as formulações preparadas nesta fase.

Tabela 3.5 - Formulações da 2ª fase.

Formulações	Fase sólida (% em massa)	Fase líquida			S/L	Estado dos <i>Dregs</i>	T _{cura} (°C)
		ativador		H ₂ O (ml)			
		[NaOH]=14 M (ml)	Efluente (ml)				
F1D	CA5 -25	125	-	25	1,13	tal e qual	60
F1E	CTB - 25 <i>Dregs</i> - 50	93,75	31,35	25	1,13	tal e qual	40
F1F	CA5 -25	125	-	75	1,61	secos e moídos	40
F1G	CTB - 25 <i>Dregs</i> - 50	125	75	-	1,61		40
F2D	CA5 -25	125	-	25	1,46	tal e qual	60
F2E	CTB - 50 <i>Dregs</i> - 25	93,75	31,35	25	1,46	tal e qual	40
F2F	CA5 -25	125	-	75	1,60	secos e moídos	40
F2G	CTB -50 <i>Dregs</i> - 25	125	75	-	1,60		40

3ª Fase

Na terceira fase foi incorporada lama primária com o objetivo de estudar a sua influência na resistência mecânica dos geopolímeros. Foram testadas diferentes percentagens (10%, 5% e 1% em massa). Foi necessário efetuar um pré-tratamento à lama que consistiu na sua secagem a 105°C, durante 48 horas, e na moagem em moinho de anéis (2 min a 700 rpm). A necessidade deste pré-tratamento deveu-se ao elevado teor em humidade e ao facto da lama, essencialmente constituída por fibras naturais, apresentar aglomerados, o que impede a obtenção de uma mistura homogénea. Os *dregs* foram utilizados após o pré-tratamento (secagem e moagem) e foram selecionadas apenas as formulações com 1% de lama, pois foram as que originaram superior integridade (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 - Formulações da 3ª fase.

Formulações	Fase sólida (% em massa)	Fase líquida		S/L	T _{cura} (°C)
		Ativador [NaOH]=14 M (ml)	H ₂ O (ml)		
F3A	CA5 - 24,5 CTB - 24,5 <i>Dregs</i> - 50 LP - 1	150	25	1,83	40
F4A	CA5 - 50 CTB - 24,5 <i>Dregs</i> - 24,5 LP - 1	150	25	1,81	40

4ª Fase

Nesta fase foram produzidos geopolímeros com metacaulino e uma fase líquida alcalina constituída por silicato de sódio e hidróxido de sódio (ativador composto), sendo as formulações apresentadas na Tabela 3.7. Apesar de não se apresentar os resultados, verificou-se que apenas 10% de metacaulino não aumentou a resistência mecânica, logo nesta etapa do trabalho pretendeu-se estudar a influência do tipo de ativador (simples ou composto). Os *dregs* foram utilizados após secagem e moagem.

Tabela 3.7 - Formulações da 4ª fase.

Formulações	Fase sólida (% em massa)	Fase líquida			S/L	T _{cura} (°C)
		ativador		H ₂ O (ml)		
		[NaOH]=14 M (ml)	Na ₂ SiO ₃ (ml)			
F5A	CA5 - 20 CTB - 20 <i>Dregs</i> - 50 MK - 10	41,67	83,33	25	2,14	40
F6A	CA5 - 20 CTB - 50 <i>Dregs</i> - 20 MK - 10				2,11	

5ª Fase

Esta fase teve como finalidade o estudo da influência da ordem de adição na mistura dos materiais e do tamanho das partículas. Foram elaboradas formulações apenas com cinza volante no seu estado bruto, ou seja, tal e qual é recebida e adiante também com CTB tratada, isto é, moída e crivada num peneiro de abertura de malha de 63 µm.

Os *dregs* também tratados foram utilizados como um componente inerte na ativação alcalina na proporção de 1:3 (cinzas volantes:*dregs*).

Nesta fase, o processo de mistura alterou-se, tanto em relação à ordem de adição dos materiais como no tempo de agitação; agora os componentes sólidos foram adicionados à fase líquida (solução ativadora), sob agitação na misturadora, permanecendo a mistura em agitação durante 10 minutos. Para determinar a quantidade de líquido mais adequada foram realizados ensaios prévios.

Foram testadas duas condições de cura: (i) a 40°C com as amostras dentro dos moldes e isoladas com filme de polietileno e (ii) a 80°C e com os moldes dentro de um tabuleiro com água. A cura foi efetuada durante 7, 14, 21 e 28 dias para ambos os casos. A humidade relativa não foi controlada. A Tabela 3.8 resume as formulações ensaiadas nesta fase.

Tabela 3.8 - Formulações da 5ª fase.

Formulações	Fase sólida (% em massa)	Fase líquida		S/L	Estado da CTB	Estado dos dregs	T _{cura} (°C)
		Ativador [NaOH]=14 M (ml)					
F7A	CA5 -50 CTB -50	155		2,14	tal e qual	-	40
F7B		155		2,14	tal e qual	-	80
F7C		210		1,47	<63 µm	-	40
F7D	CA5 -12,5 CTB -12,5	210		1,58	tal e qual	secos e moídos	
F7E	Dregs-75	220		1,51	<63 µm		
F8A	CA5 -33	155		1,99	tal e qual	-	
F8B	CTB -67	210		1,50	<63 µm	-	
F8C	CA5 -8,25 CTB -16,75	185		1,79	tal e qual	secos e moídos	
F8D	Dregs-75	220		1,51	<63 µm		

6ª Fase

A sexta e última fase deste trabalho consistiu na preparação de formulações cujas razões molares se enquadram nos limites referidos na literatura para ocorrer geopolimerização [8]. Foi necessário adicionar metacaulino à mistura, de forma a corrigir o teor em alumina e garantir a combinação entre os materiais utilizados, ajustando os valores das razões molares aos intervalos propostos. As formulações ensaiadas encontram-se patentes na tabela seguinte.

Tabela 3.9 - Formulações da 6ª fase.

Formulações	Fase sólida (% ponderal)	Fase líquida (ativador)		S/L	Estado da CTB	T _{cura} (°C)
		[NaOH] (g)	H ₂ O (g)			
F9A	CA5 - 20 CTB - 50 MK - 30	62	187,5	1,71	tal e qual	40
F9B		62	187,5	1,71	tal e qual	80
F9C		62	210	1,54	<63µm	40
F9D		62	210	1,54	<63µm	80

A Tabela 3.10 apresenta as razões molares calculadas para todas as formulações preparadas nas várias etapas do trabalho.

Tabela 3.10 - Razões molares das formulações desenvolvidas.

Formulações	Razões molares (sólidos + líquidos)			
	Na ₂ O/SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O
	0,20 - 0,48 [8]	3,30 - 4,50 [8]	0,80 - 1,60 [8]	10-25 [8]
F1A	1,85	5,95	11,01	10,82
F1B	2,04	5,95	12,13	9,82
F1C	2,23	5,95	13,25	8,99
F2A	0,82	6,91	5,69	11,18
F2B	0,92	6,91	6,38	9,97
F2C	1,02	6,91	7,07	9,00
F1D	2,23	5,95	13,25	8,99
F1E	-	-	-	-
F1F	1,94	5,95	11,54	7,24
F1G	-	-	-	-
F2D	1,02	6,91	7,07	9,00
F2E	-	-	-	-
F2F	0,94	6,91	6,48	8,98
F2G	-	-	-	-
F3A	1,97	5,93	11,67	6,72
F4A	0,93	6,92	6,46	8,39
F5A	0,77	6,10	4,72	6,92
F6A	0,37	6,79	2,50	10,16
F7A	0,85	7,00	5,96	7,50
F7B				
F7C	1,10	7,00	7,73	7,64
F7D	5,01	4,84	24,23	4,87
F7E	4,82	4,84	23,32	5,29
F8A	0,68	7,30	4,97	7,64
F8B	0,89	7,30	6,50	7,74
F8C	4,01	5,17	20,75	4,63
F8D	4,15	5,17	21,46	5,29
F9A	0,39	3,93	1,51	12,67
F9B				14,11
F9C				
F9D				

3.2.2 Caracterização dos geopolímeros

3.2.2.1 Retração

A retração linear dos provetes, vulgarmente expressa em percentagem, foi determinada pela equação 2.

$$RL(\%) = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde l_0 é o comprimento inicial do provete e l_1 é o comprimento do provete ao fim de 28 dias de cura.

O valor médio da retração linear foi determinado com 4 amostras de cada formulação.

3.2.2.2 Densidade, absorção de água e porosidade aparente

Na falta de regulamentos específicos para a determinação da densidade, da absorção de água e da porosidade aparente dos geopolímeros estas foram determinadas segundo a especificação LNEC E394, aplicável a betões. O procedimento consistiu na secagem dos provetes numa estufa a 40°C durante 48 h e posterior imersão em água destilada até que as amostras ficassem saturadas (até atingir um peso constante). Em seguida foram retiradas e o excesso de água à superfície foi removido. As amostras foram pesadas no início (após secagem) e no fim do ensaio. As amostras saturadas foram colocadas imersas em água destilada até o peso estabilizar, determinando-se, assim, a massa imersa. Neste ensaio foram utilizados 5 provetes de cada formulação e os valores referentes à massa seca, saturada e imersa foram registados de forma a calcular a densidade, absorção de água e porosidade aparente.

A absorção de água (AA) é calculada, em percentagem, através da seguinte expressão:

$$AA(\%) = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

onde,

M_{sat} - massa do provete saturado

M_s - massa do provete seco

A densidade aparente é calculada segundo a expressão:

$$DA = \frac{M_s}{M_{sat} - M_i} \cdot \rho_{H_2O} \quad \text{Equação 4}$$

sendo,

M_i - massa do provete imerso

A porosidade aparente, também calculada em porcentagem, determinou-se segundo a seguinte equação:

$$PA(\%) = \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_i} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

3.2.2.3 Ensaio mecânicos

A resistência mecânica (à compressão e à flexão) é um parâmetro importante para avaliar a integridade física das amostras e a sua adequabilidade para determinadas aplicações. A resistência mecânica à compressão e à flexão foi avaliada para 4 amostras de cada formulação com diferentes tempos de cura (7, 14, 21 e 28 dias). O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu – Autograph AG-25 TA.



Figura 3.6 - Ensaio mecânico à compressão e à flexão.

- **Resistência à compressão**

Para a determinação da resistência à compressão aplicou-se uniaxialmente uma carga de 20 KN, com uma velocidade constante de 0,5 mm/min até à rutura do material e utilizaram-se provetes cilíndricos com 45 mm de altura e 22,5 mm de diâmetro. A resistência à compressão é obtida pela força de rutura e é calculada através da seguinte equação:

$$f_c = \frac{F}{A} \quad \text{Equação 6}$$

onde,

f_c – resistência à compressão [MPa]

F - força máxima de rutura [N]

A - área da secção transversal [mm²]

- **Resistência à flexão**

Para a realização dos ensaios mecânicos à flexão em três pontos foram utilizados provetes paralelepípedos retangulares com 54,0 mm de comprimento, 25,5 mm de largura e 11,7 mm de espessura.

Neste caso também se usou uma célula de 20 KN e uma velocidade de carga de 0,5 mm/min. A distância entre apoios foi de 40 mm.

A resistência à flexão foi calculada pela seguinte equação:

$$\sigma = 1,5 \frac{Fd}{Lh^2} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

σ - resistência à flexão [MPa]

F - força aplicada [N]

d - distância entre os apoios [mm]

l - largura do provete [mm]

h - espessura do provete [mm]

3.2.2.4 Análise microestrutural

A avaliação microestrutural dos provetes foi realizada por microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e a análise da distribuição dos elementos químicos através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

3.2.2.5 Análise mineralógica

A identificação das fases cristalinas presentes nos geopolímeros após 28 dias de cura foi efetuada recorrendo à difração de raios X.

3.2.2.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

O método FT-IR é utilizado na caracterização química de materiais, na identificação de grupos funcionais e na quantificação de componentes numa mistura. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared* – FT-IR) estuda a interação da radiação infravermelha com a matéria. Por outras palavras, a espectroscopia de infravermelho estuda a vibração dos átomos das moléculas quando recebem uma radiação. Esta, quando absorvida por uma molécula, converte-se em energia de vibração molecular e é quantificada sobre a forma de um espectro que evidencia um conjunto de bandas. Logo, obtém-se como resultado um gráfico da intensidade da radiação, em medidas de absorvância ou transmitância, em função do número de onda. A energia de cada pico do espectro de absorção corresponde à frequência de vibração característica de cada grupo funcional. Assim, a identificação de moléculas em amostras cuja composição é desconhecida pode ser efetuada pelo recurso de tabelas elaboradas que constam na literatura [44].

Para a realização deste ensaio misturaram-se 2 mg de pó (previamente fragmentado num almofariz de ágata) e 200 mg de brometo de potássio (KBr) e, com o auxílio de prensa uniaxial, prensaram-se as respetivas pastilhas.

Os espectros de infravermelho das amostras pretendidas foram obtidos num espectrómetro FTIR Bruker tensor 27, com uma resolução de 4 cm^{-1} , que opera a uma velocidade de 128 varrimentos por minuto, na região de $4000\text{ a }300\text{ cm}^{-1}$. Estes ensaios foram efetuados no departamento de química da Universidade de Aveiro.

3.2.2.7 Condutividade térmica

A condutividade térmica superficial das amostras foi medida nas instalações do DEMaC com o equipamento C-Therm Tci.

Os ensaios realizaram-se em amostras circulares, previamente preparadas a partir de moldes cilíndricos, com 20 mm de diâmetro e 10 mm de espessura. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e o líquido usado como meio condutor foi a água.



Figura 3.7 - Equipamento C-Therm Tci.

3.2.2.8 Testes de resistência em meio ácido

A avaliação da durabilidade dos materiais geopoliméricos em meio ácido foi aferida por imersão das amostras numa solução de ácido acético 5% (v/v) ($\text{pH} = 2,17$), durante 30 dias à temperatura ambiente. O valor do pH foi registado ao longo do ensaio (1, 2, 5, 7 e 30 dias) e foram ensaiados 8 provetes correspondentes a 8 formulações diferentes (à base de cinzas, *dregs*, silicato de sódio e padrão). A razão S/L, entre os provetes e a solução de ácido acético, foi de 1:10.

No final do ensaio avaliou-se a perda de massa, a variação de volume e as alterações de cor dos provetes testados.

3.2.2.9 Testes de remoção de chumbo por filtração

Os testes tentaram aferir a capacidade dos geopolímeros de remoção e retenção de chumbo, em ensaios de filtração.

Para a realização deste ensaio procedeu-se à fragmentação grosseira dos provetes a analisar e à preparação de uma solução de nitrato de chumbo com concentração de 1000 ppm. Em

seguida, pesaram-se 20 g da amostra fragmentada e colocou-se de forma homogénea num funil de buchner. Posteriormente fez-se passar 100 ml da solução de nitrato de chumbo de 1000 ppm (ou seja numa razão sólido/líquido de 1/5). A solução recolhida foi filtrada por gravidade (de forma a obter um líquido limpo) e o seu teor em chumbo foi determinado quantitativamente por espectroscopia de absorção atómica no equipamento Avanta GBC.

3.2.2.10 Testes de lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram inspirados nos testes que permitem classificar os resíduos em termos de perigosidade (para efeitos de deposição). No caso atual, o estudo focou-se nos metais pesados.

O objetivo deste ensaio foi o estudo da capacidade de confinamento de metais pesados nos provetes produzidos. O teor em metais pesados foi analisado através da espectroscopia de absorção atómica no equipamento Avanta GBC e os elementos analisados foram o crómio (Cr), o cádmio (Cd) e o chumbo (Pb).

Para a obtenção dos eluatos colocou-se uma determinada massa de cada amostra com 28 dias de cura em contacto com uma quantidade de água desionizada 10 vezes superior ($L/S=10$). O ensaio decorreu com agitação constante, promovida por um magnete, durante 24 h e à temperatura ambiente. No final do ensaio mediu-se o pH, a condutividade elétrica e filtrou-se a mistura por gravidade, avaliando-se depois a concentração de Pb, Cd e Cr no eluato.

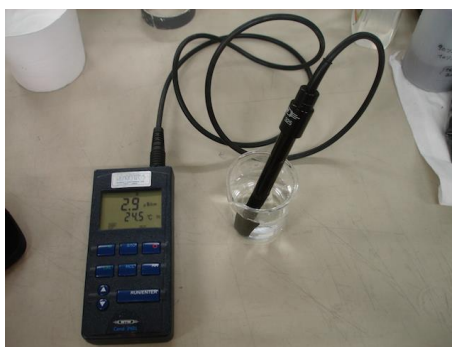


Figura 3.8 - Condutivímetro.

CAPÍTULO IV

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização das matérias-primas

As propriedades físicas e químicas dos diferentes resíduos gerados retratam a sua origem e relacionam-se com os tratamentos ao longo do processo produtivo. Realça-se que os resultados da análise das propriedades físicas e químicas dos diversos resíduos apenas são representativos do lote recebido pela empresa. Apesar dos resíduos gerados continuarem a ser da mesma natureza, assinala-se a possibilidade de ocorrência de oscilações e uma certa variabilidade das suas propriedades. Como por exemplo, as características das cinzas provenientes da queima de biomassa são influenciadas não só pelas características da biomassa (resíduos agrícolas, biomassa herbácea, madeira ou casca) como também pela tecnologia de combustão e pelo local onde as cinzas são recolhidas (cinzas de fundo ou cinzas volantes) [45]. A temperatura de combustão e a limpeza da madeira também são fatores com influência relevante. Os *dregs*, as lamas primárias e o efluente estão inteiramente dependentes do tipo de tratamento ao longo do processo produtivo e do tipo de armazenamento. Assim, as propriedades dos resíduos podem apresentar variabilidade dependendo da localização geográfica e do processo produtivo.

4.1.1 Distribuição granulométrica

Na Figura 4.1 apresenta-se a distribuição granulométrica da amostra de cinzas volantes CTB, correspondente à massa retida em cada peneiro (de abertura compreendida entre 63 e 425 μm). A maior quantidade retida (39,5%) corresponde ao peneiro de 250 μm . Pelo contrário, apenas 2,4% de partículas ficou retida no peneiro de 63 μm , sendo 19% inferiores a este tamanho.

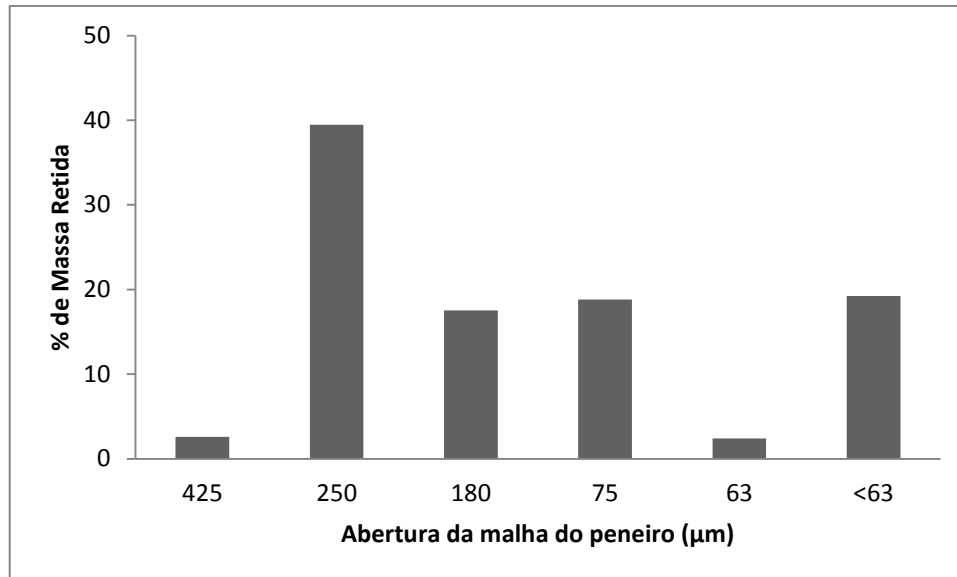


Figura 4.1 - Distribuição granulométrica da CTB, obtida por peneiração.

O diâmetro médio de partícula das cinzas CTB foi estimado através das curvas granulométricas cumulativas, superior e inferior, representadas na Figura 4.2, na qual se pode observar que o seu valor é de 220 μm.

Este tipo de resíduo foi caracterizado num estudo anterior, o qual indicava que a maioria das partículas apresenta tamanhos entre 250 e 450 μm, sendo o diâmetro médio igual a 117,6 μm [46]. A comparação entre estes resultados e os obtidos neste trabalho permite verificar a variabilidade desta propriedade física.

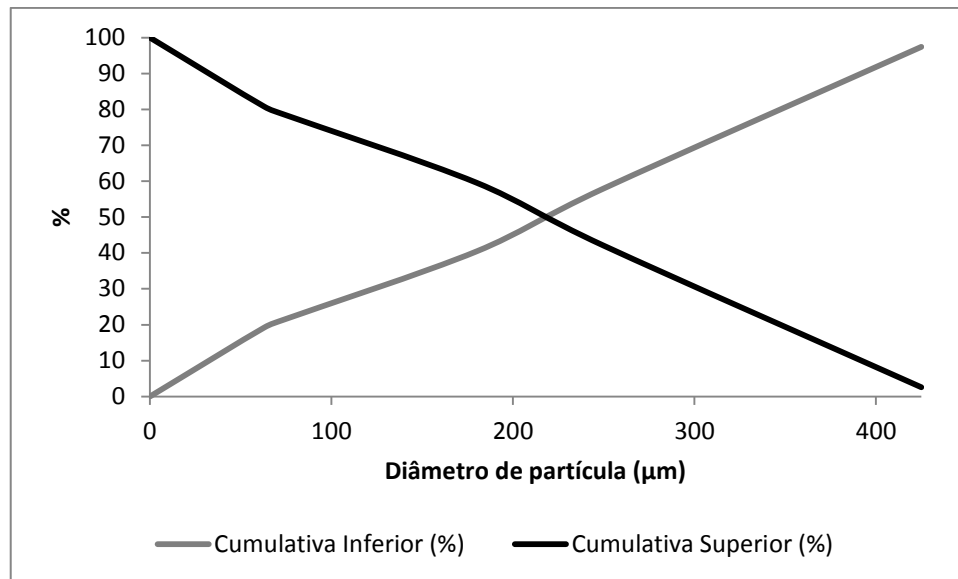


Figura 4.2 - Distribuição granulométrica cumulativa (superior e inferior, % em massa) das cinzas CTB.

Após moagem da CTB a sua distribuição granulométrica foi obtida por sedimentação e interferência laser, encontrando-se os resultados patentes na Figura 4.3. Há uma clara concentração de partículas em torno de 125 µm e o seu tamanho máximo é de aproximadamente de 200 µm. As curvas cumulativas da Figura 4.4 permitem estimar o diâmetro médio ($\approx 32,8$ µm), ou seja, a moagem conduziu a uma diminuição muito significativa do tamanho médio das partículas da CTB. Na Figura 4.5 pode-se observar o aspeto da CTB antes e após moagem.

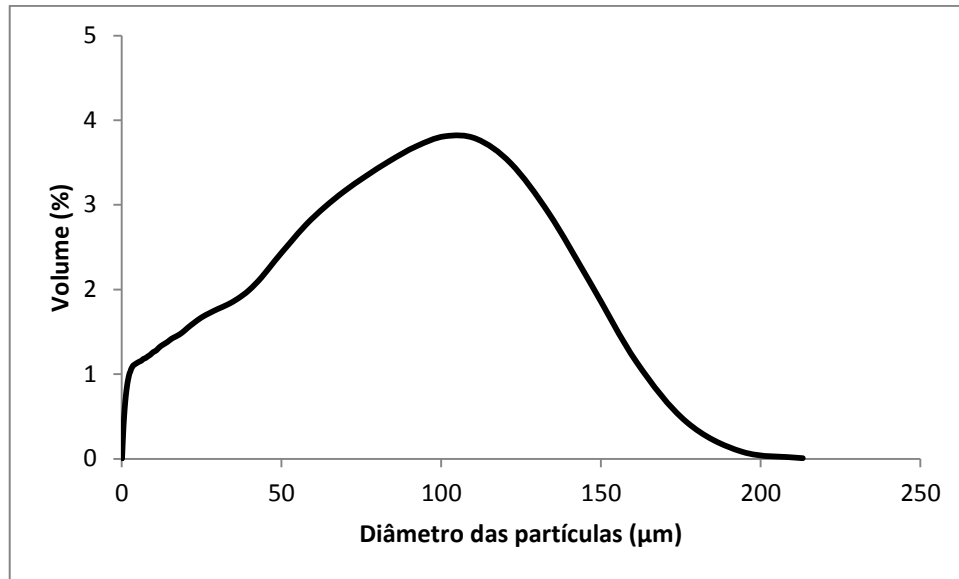


Figura 4.3 - Curva da distribuição granulométrica diferencial das cinzas CTB moídas, obtida por interferência laser.

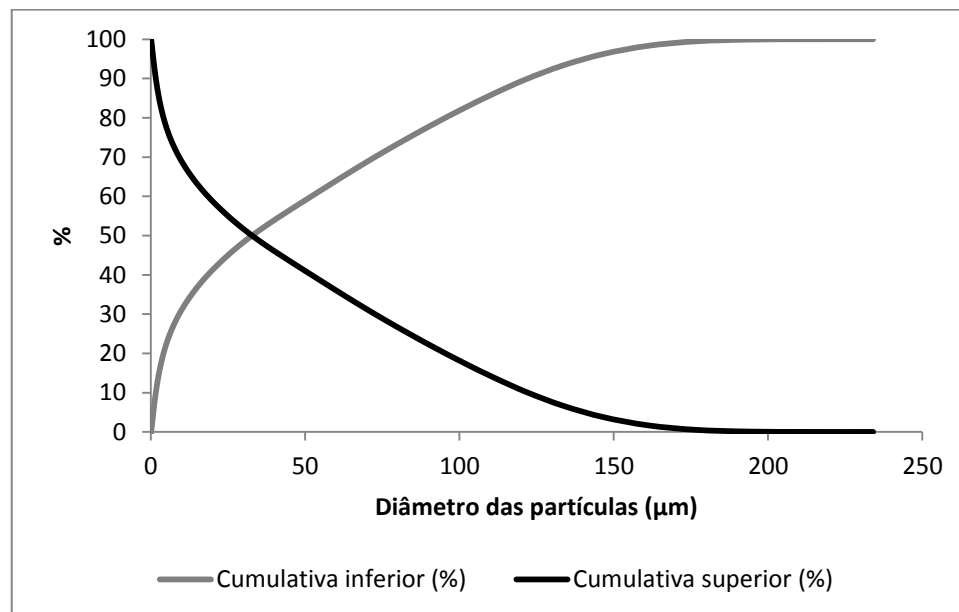


Figura 4.4 - Distribuição granulométrica cumulativa (superior e inferior, % em massa) das cinzas CTB moídas.

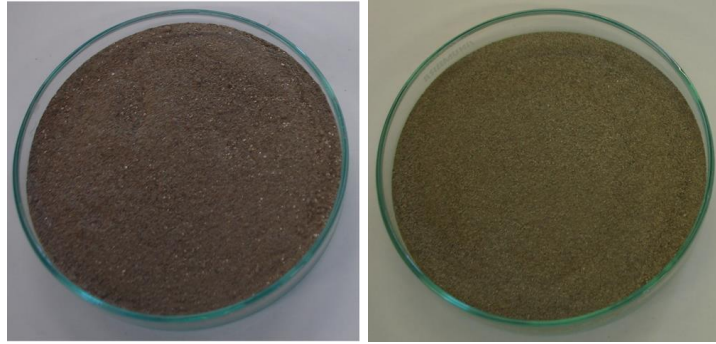


Figura 4.5 - Cinzas CTB tal como recebidas e cinzas CTB moídas.

A Figura 4.6 mostra a curva de distribuição granulométrica diferencial das cinzas volantes CA5. Pode observar-se que a maioria das partículas possui diâmetro inferior a 25 μm , sendo 160 μm o tamanho máximo. As curvas cumulativas (Figura 4.7) permitem estimar o diâmetro médio ($\approx 13,6 \mu\text{m}$).

Este tipo de cinzas foi avaliado anteriormente tendo sido obtido um diâmetro máximo de 90 μm e um diâmetro médio de 11,0 μm [46].

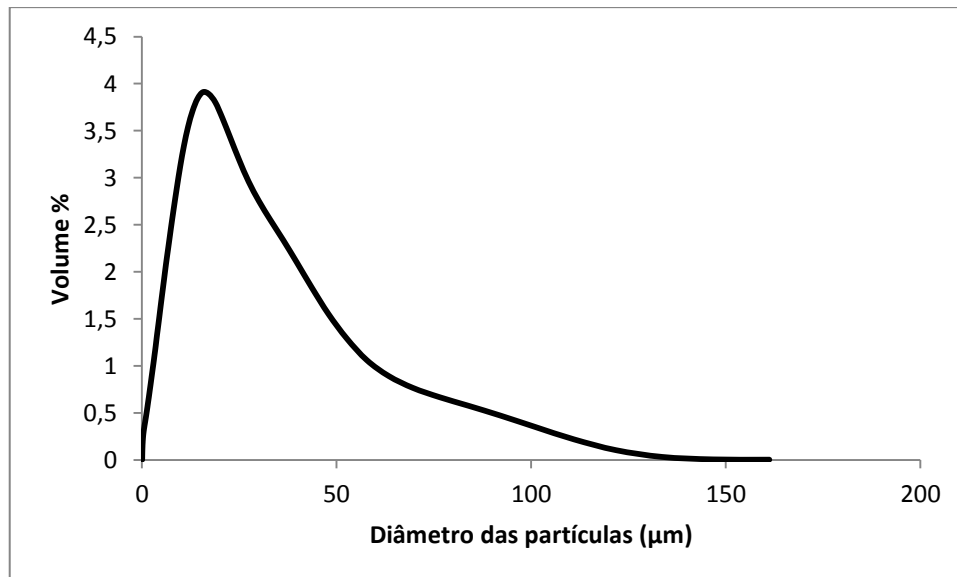


Figura 4.6 - Distribuição granulométrica das cinzas CA5, obtida por interferência laser.

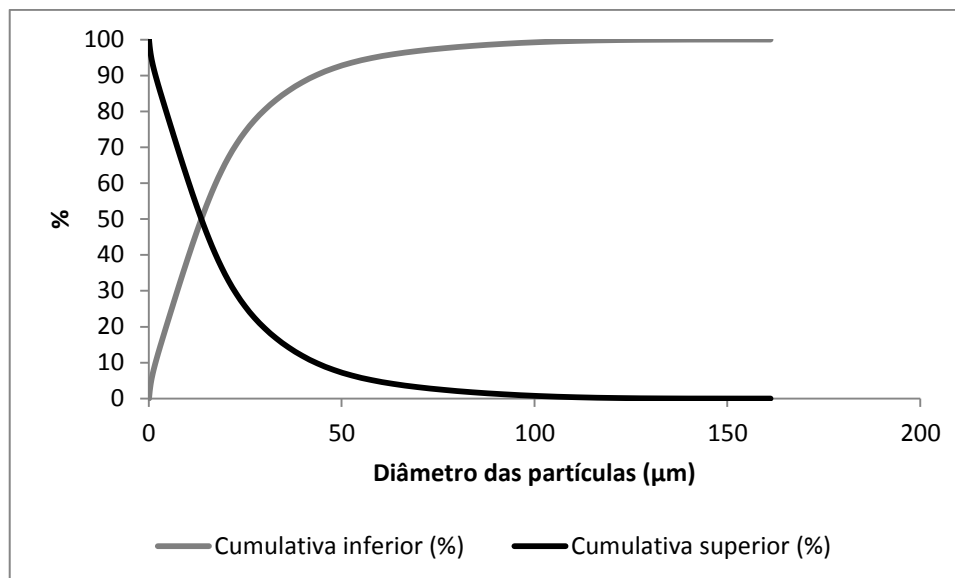


Figura 4.7 - Distribuição granulométrica cumulativa (superior e inferior, % em massa) das cinzas CA5.

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam, respetivamente, as curvas da distribuição granulométrica diferencial e cumulativas (superior e inferior) dos *dregs* tal como recebidos da empresa. A elevada finura que caracteriza as partículas deste resíduo está patente na curva diferencial (Figura 4.8) onde se observa que a maioria das partículas apresenta um diâmetro de 2 µm e um diâmetro máximo de 17 µm. As curvas cumulativas permitem constatar que o seu diâmetro médio é de 2,13 µm.

Novamente avaliou-se a oscilação nos resultados a nível do tamanho granulométrico pela comparação com resultados obtidos noutros estudos que também efetuaram a caracterização granulométrica dos *dregs* (recebidos da mesma empresa). Num estudo é referido que a maioria das partículas dos *dregs* apresenta um diâmetro inferior a 75 µm [47]. Noutro referem que o tamanho máximo é 70 µm e o diâmetro médio é 10,4 µm [46], ou seja, valores bastantes distintos dos obtidos neste trabalho.

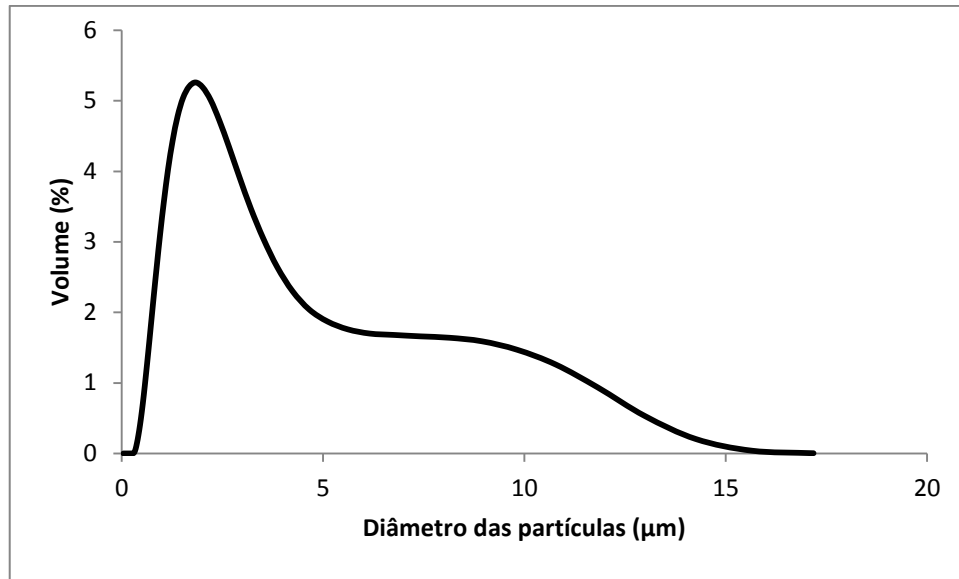


Figura 4.8 - Distribuição granulométrica dos *dregs*, obtida por interferência laser.

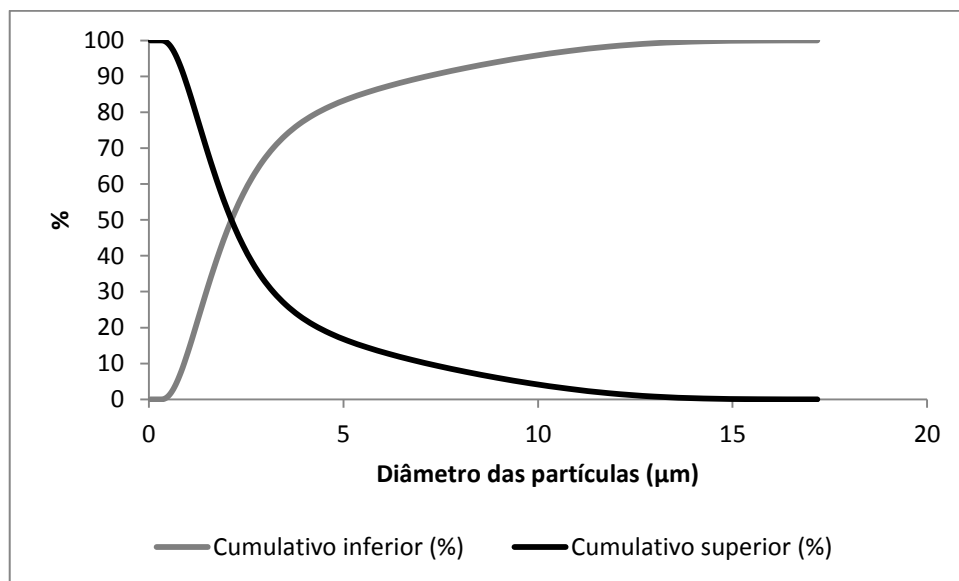


Figura 4.9 - Distribuição granulométrica cumulativa (superior e inferior, % em massa) dos *dregs*, tal como recebidos.

A distribuição granulométrica dos *dregs* previamente secos e moídos encontra-se patente nas Figuras 4.10 e 4.11. O diâmetro máximo das partículas é de aproximadamente 35 µm, sendo de 5,12 µm o valor médio. Relativamente à amostra por tratar, verifica-se que ocorre aglomeração das partículas durante a secagem, não eliminada de forma eficaz durante a

operação de moagem. A Figura 4.12 evidencia a alteração da granulometria das partículas após tratamento.

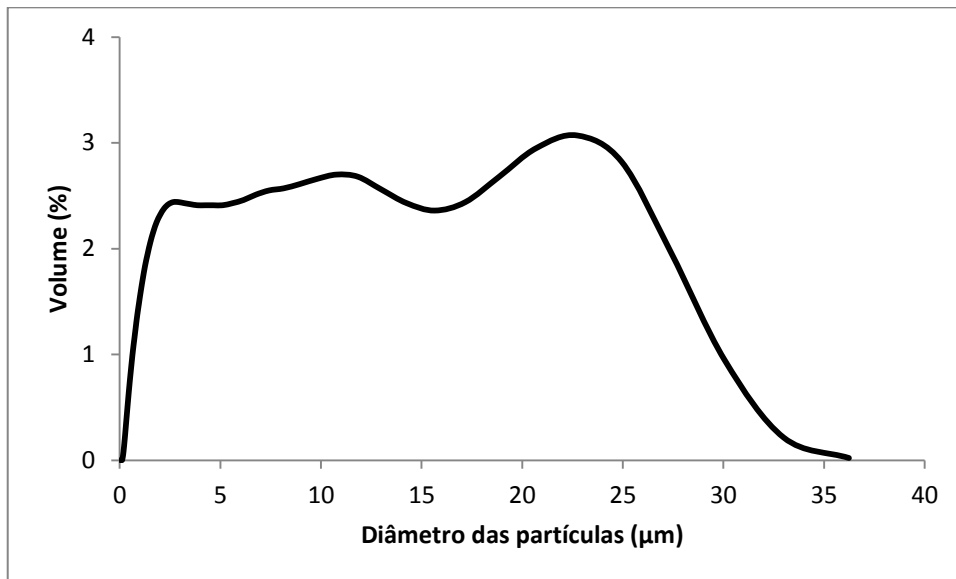


Figura 4.10 - Distribuição granulométrica dos *dregs* tratados, obtida por interferência laser.

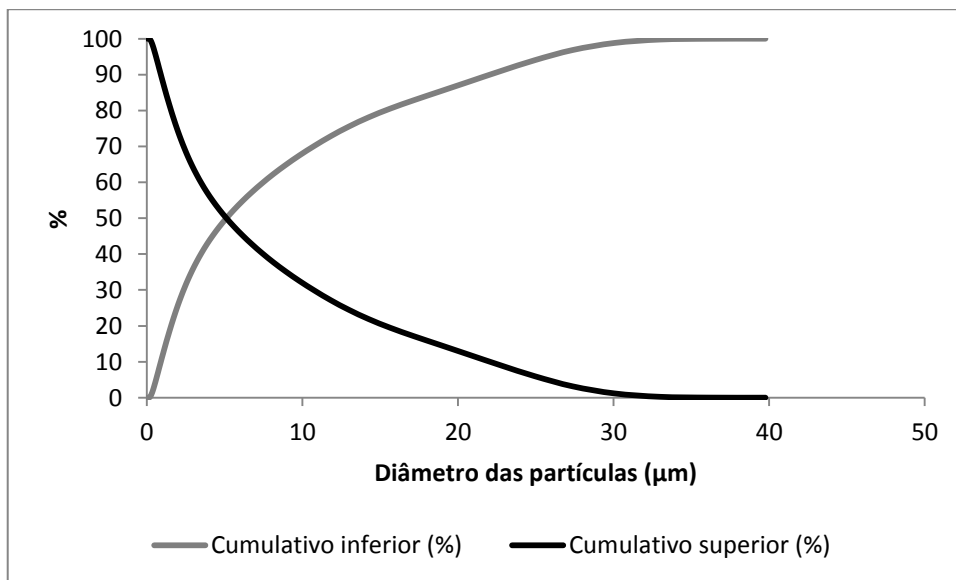


Figura 4.11 - Distribuição granulométrica cumulativa (superior e inferior, % em massa) dos *dregs* tratados.



Figura 4.12 - Dregs tal como recebidos e dregs tratados.

A distribuição granulométrica da LP não foi determinada devido à sua natureza orgânica e heterogeneidade de tamanho e forma, como referido anteriormente. Apesar disso, mostra-se na Figura 4.13 o aspeto deste resíduo tal como recebido e após tratamento de secagem e moagem.



Figura 4.13 - LP tal como recebidas e LP tratadas.

No caso do metacaulino a maioria das partículas tem um diâmetro inferior a 10 μm e o diâmetro médio é de 4,97 μm (Figuras 4.14 e 4.15). Esta análise permite constatar a diferença de tamanho entre as partículas do metacaulino e as cinzas volantes, uma vez que este apresenta partículas mais finas. Por tal, a moagem das cinzas volantes CTB deve ser ponderada.

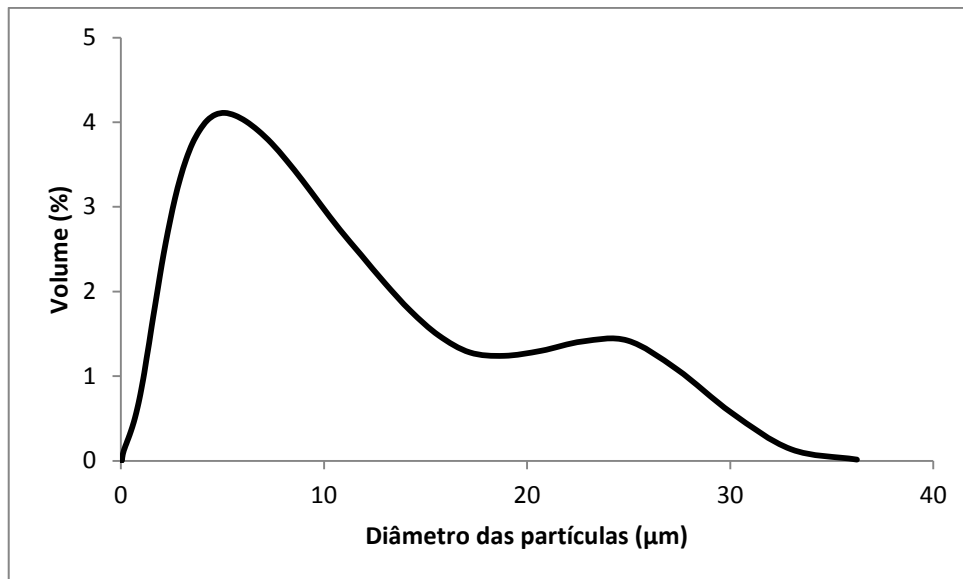


Figura 4.14 - Distribuição granulométrica do metacaulino, obtida por interferência laser.

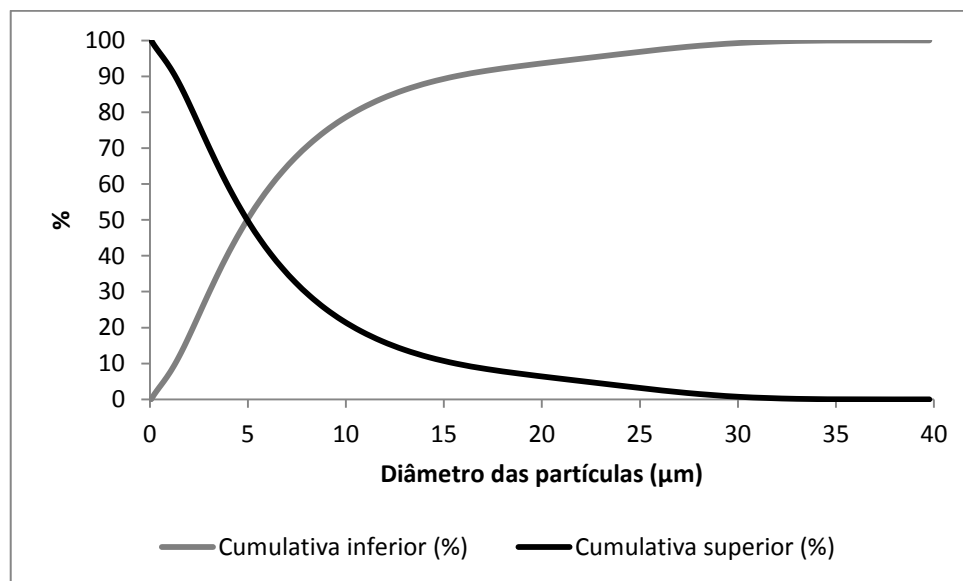


Figura 4.15 - Distribuição granulométrica cumulativa (superior e inferior, % em massa) do metacaulino.

4.1.2 Densidade aparente, humidade e pH

A Tabela 4.1 apresenta os valores obtidos para a percentagem de humidade e de sólidos nos resíduos e no metacaulino e a sua densidade aparente.

Tabela 4.1 - Teores em humidade e densidade aparente dos resíduos e do metacaulino.

	Sólidos (% em massa)	Humidade (% em massa)	Densidade aparente (g/cm ³)
CA5	93,07	6,93	0,71
CTB	97,53	2,47	1,28
CTB moídos	-	-	0,97
Dregs	62,95	37,05	-
Dregs secos	98,77	1,23	0,82
LP	23,52	76,48	-
LP seca	99,23	0,77	0,22
MK	98,69	1,31	0,36

A percentagem de humidade dos vários resíduos é bastante diferente. As lamas primárias (LP) destacam-se pela sua elevada humidade (76,48%), seguindo-se os *dregs* com aproximadamente 37%, apesar de estes serem filtroprensados na empresa, para remoção parcial da água.

Os resíduos que apresentam a menor percentagem de humidade são as cinzas volantes CTB e CA5, com 2,47% e 6,93%, respetivamente. Uma vez que estas resultam de um processo de combustão, estes valores relativamente elevados podem resultar da absorção da humidade atmosférica, uma vez que as cinzas estão expostas ao ar nas instalações fabris. Devido a fatores como o tempo e a estação do ano são de esperar oscilações sazonais significativas, para além das oscilações causadas por fatores como armazenamento e origens geográficas [45].

A humidade residual dos *dregs* e das lamas primárias após secagem também foi avaliada. Os *dregs* secos apresentam um teor em humidade que ronda 1,23% e a LP seca 0,77%.

O metacaulino apresenta um elevado conteúdo em sólidos (98,69% em massa) e, consequentemente, um reduzido teor em humidade.

Em relação à densidade aparente, as cinzas CTB possuem a maior densidade ($1,28 \text{ g/cm}^3$) e a LP seca apresenta o menor valor para esta propriedade ($0,22 \text{ g/cm}^3$), seguindo-se o MK ($0,36 \text{ g/cm}^3$). As cinzas volantes CTB tratadas apresentam uma densidade aparente de $0,97 \text{ g/cm}^3$, ou seja, inferior à tal como recebida.

Os valores obtidos para o pH dos vários resíduos encontram-se na Tabela 4.2. Analisando os resultados, confirma-se a alcalinidade das cinzas volantes e dos *dregs*. O carácter alcalino das cinzas deve-se à presença de metais alcalinos (sódio e potássio) [45].

No que diz respeito ao pH das cinzas, é reportado na literatura que apresentam valores de aproximadamente 12 [46, 48]. Os valores obtidos neste trabalho são inferiores podendo, esta diferença, estar associada ao tipo de biomassa que é queimada (madeira, casca) originando composição química diferente, o grau do processo de combustão e a temperatura de combustão. No entanto o valor do pH também depende dos diferentes nutrientes do solo.

Tabela 4.2 - Valor do pH dos vários resíduos.

	CA5	CTB	<i>Dregs</i>	LP	Efluente
pH	9,19	10,14	11,98	8,00	12,00

No caso dos *dregs* o valor do pH está sobretudo associado ao cálcio, sódio e magnésio presentes na sua constituição química, o qual é concordante com os valores reportados na literatura, que se encontram no intervalo de 10 a 13, confirmando o seu carácter altamente alcalino [47,49].

O pH da LP também é concordante com os valores reportados na literatura (~8) [48, 50].

Os efluentes alcalinos são originados pelas unidades de recuperação de químicos (unidade de evaporação de licor negro) e pelos processos de branqueamento. O valor do pH do efluente recolhido na linha de digestão dos nós e incozidos confirma a sua natureza alcalina, uma vez que é constituído maioritariamente por sódio e potássio.

4.1.3 Análise química e microestrutural

A composição química dos diferentes resíduos foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), estando os resultados expressos (na forma de óxidos) na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Composição química dos resíduos e do MK obtida por FRX.

% (em peso)	CA5	CTB	<i>Dregs</i>	LP	MK
P.R. *	19,75	3,85	28,52	65,52	1,90
Na₂O	6,23	1,50	23,85	0,46	-
MgO	3,61	3,22	12,21	1,05	-
Al₂O₃	3,64	9,41	1,89	1,33	39,36
SiO₂	11,00	42,7	2,62	3,54	54,39
P₂O₅	1,28	1,43	0,03	0,16	0,06
SO₃	3,60	3,60	10,23	1,49	-
K₂O	8,77	4,25	0,78	0,14	1,03
CaO	25,28	23,30	15,98	25,34	0,10
TiO₂	0,21	0,66	0,02	0,07	1,55
MnO	-	-	1,65	0,10	0,01
Fe₂O₃	1,89	3,74	1,38	0,53	-
Cl	13,82	1,70	0,51	0,21	-

* P.R. – perda ao rubro

Os resultados obtidos revelam que as cinzas volantes CTB possuem, relativamente à CA5, uma quantidade superior de SiO₂ (cerca de 3 vezes) e de Al₂O₃ (cerca de 2 vezes). O teor em CaO é também significativo e próximo em ambas as cinzas. Na cinza CA5 os teores em óxido de sódio e de cloro são muito superiores aos presentes na CTB, sendo o K₂O também mais abundante. Ambas as cinzas volantes analisadas (CA5 e CTB) podem ser classificadas, em termos de composição química e considerando a normativa ASTM C618, de classe C, uma vez que a soma dos óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ é superior a 50% e o teor em óxido de cálcio é significativo (CaO >10%) [51].

A natureza das cinzas volantes depende principalmente das condições de combustão (tipo de caldeira, temperatura) e da composição química da biomassa [45]. Mesmo no caso do mesmo tipo de biomassa podem existir diferenças nas propriedades das cinzas volantes causada pelos diferentes locais de origem, diferenças de cultivo e de armazenamento aplicado [51].

O valor de perda ao rubro da CA5 está acima do estabelecido pela norma ASTM C618 (6% em massa), referente à utilização de cinzas volantes em massas de betão. Isto deve-se a condições de combustão deficientes, como se comprova pelo teor de matéria orgânica presente (ver Figura 4.32). O elevado teor em cloro na CA5 é outro parâmetro limitativo da potencial utilização desta cinza em massas cimentíceas ou em geopolímeros, por potenciais efeitos corrosivos e a lixiviação de cloretos.

A análise química dos *dregs* revelou que estes contêm 23,85% de Na₂O, 15,98% de CaO e 12,21% de MgO e uma perda ao rubro de 28,52%. Estes resultados eram esperados, uma vez que os *dregs* são sólidos insolúveis gerados na clarificação do licor verde e por isso são essencialmente constituídos por carbonato de cálcio. As elevadas concentrações de sódio e magnésio resultam dos químicos usados no cozimento (Na₂S, NaOH e Na₂SO₄), sendo o MgSO₄ utilizado na deslenhificação [52]. A presença de sais, cloretos e sulfatos na sua composição pode indiciar problemas uma vez que os sais solúveis podem afetar e alterar as propriedades do material [47].

As lamas primárias são geradas no tratamento primário (floculação e sedimentação) dos efluentes do processo. Concentram as fibras residuais e de menor dimensão ou quebradas (de natureza orgânica) e a componente inorgânica é rica em CaO.

Em relação ao metacaulino confirma-se que este é maioritariamente constituído por SiO₂ (54,4%) e Al₂O₃ (39,4%). Uma caulinite pura calcinada a 750 °C (Al₂O₃.2SiO₂) possui teores ponderais “teóricos” de 45,9% e 54,1% de Al₂O₃ e SiO₂, respetivamente, pelo que a descompensação em alumina indicia a existência de sílica livre. Em sintonia, o DRX revelou a presença de quartzo, como se mostra adiante.

A Tabela 4.4 mostra os teores em metais pesados, avaliados por fluorescência de raios X. Os valores destes elementos respeitam os valores máximos para admissão em aterro estabelecidos pela legislação ambiental, segundo o Decreto-lei nº 152/2002 de 23 de Maio, classificando estes resíduos como inertes [53].

Tabela 4.4 - Concentrações de metais pesados nos resíduos.

Resíduos	Metais pesados (mg/kg de resíduo seco)						
	As	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
CA5	11,1	<Lq ²	59,1	69,9	33,2	49,4	133,9
CTB	7,4	<Lq ²	40,1	83,5	23,8	83,3	201,2
DREGS	<Lq ¹	3,9	400,0	130,9	700,0	37,4	400,0
LP	<Lq ¹	<Lq ²	33,6	41,0	48,0	27,2	59,2
Limites legais de deposição em aterro (mg/kg)	Inerte <250	Inerte <50	Inerte <6000	Inerte <3000	Inerte <2000	Inerte <2000	Inerte <8000

1) Limite de quantificação do equipamento (Lq): 4,06 ppm

2) Limite de quantificação do equipamento (Lq): 3,88 ppm

O efluente alcalino foi analisado por ICP, sendo a sua composição apresentada na Tabela 4.5. Tal como se esperava, o sódio é o elemento dominante, mas são também expressivos os teores em potássio e em cálcio.

Pela comparação com outros resultados, onde se utilizaram efluentes da mesma unidade fabril, o efluente alcalino apresenta uma pequena variabilidade quanto aos elementos analisados, onde é referida a presença de Na, K, Si e Al nas concentrações de 1000; 127; 1,4 e 0,61 ppm, respetivamente [46]. O elevado teor em sódio, potássio e cálcio deve-se à origem do efluente procedente da linha de cozimento.

Tabela 4.5 - Composição química do efluente alcalino, obtida por ICP.

Resultados (mg/L)	
Alumínio, Al	1,0
Silício, Si	2,2
Cálcio, Ca	21,0
Sódio, Na	1175,0
Potássio, K	84,0

A morfologia das partículas dos vários resíduos utilizados e do metacaulino foi observada por microscopia eletrónica de varrimento (MEV). As Figuras 4.16 e 4.18 apresentam as imagens obtidas para as cinzas volantes CTB e CA5, respetivamente. Nas Figuras 4.17 e 4.19 mostram-se os resultados da análise química elementar global efetuada na região representada nas Figuras 4.16b e 4.18b, respetivamente.

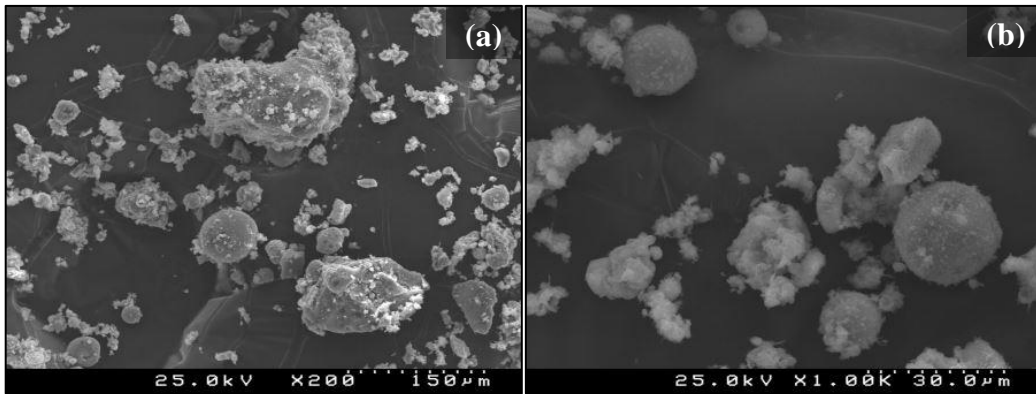


Figura 4.16 - Imagens da CTB obtidas por MEV. (a) Ampliação de 200 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes.

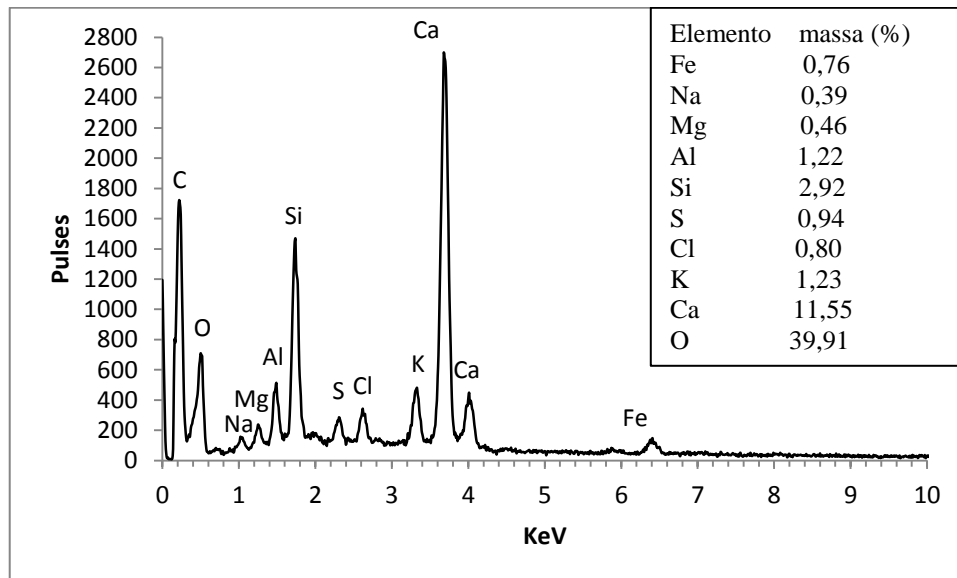


Figura 4.17 - Análise química elementar da CTB realizada por EDS.

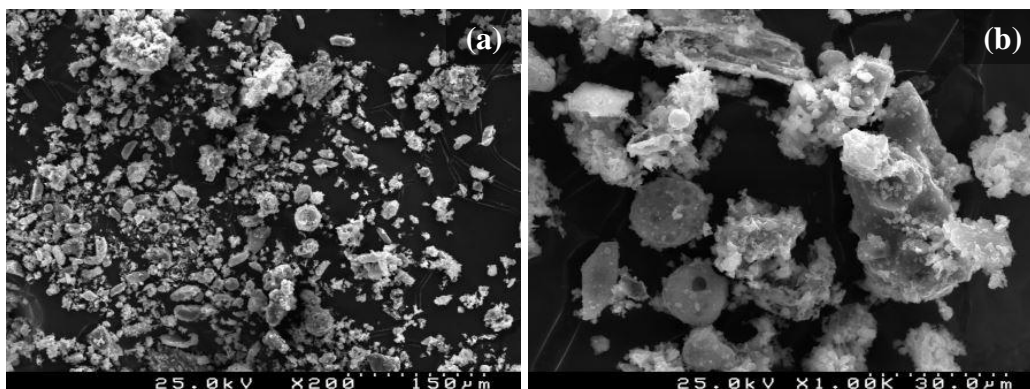


Figura 4.18 - Imagens da CA5 obtidas por MEV. (a) Ampliação de 200 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes.

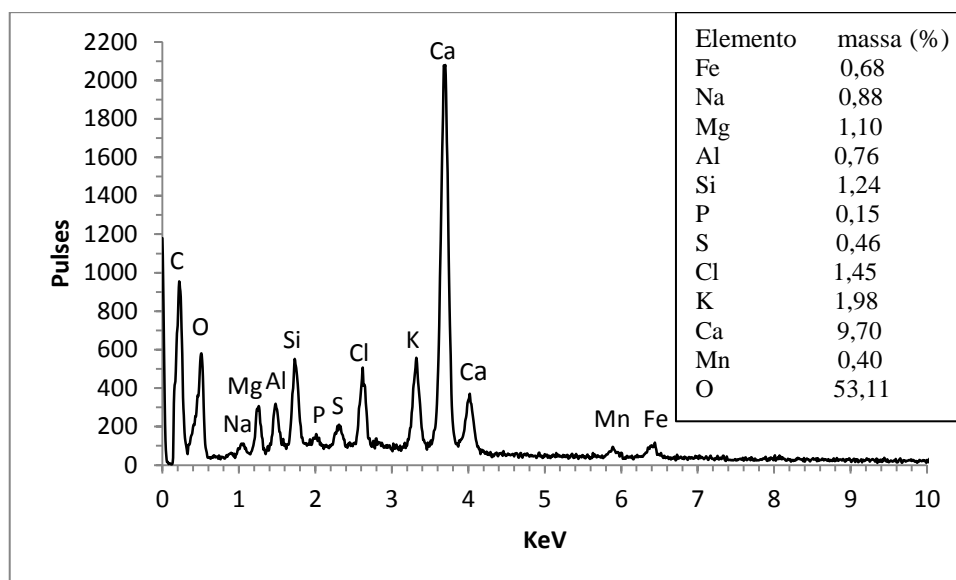


Figura 4.19 - Análise química elementar da CA5 realizada por EDS.

As micrografias obtidas (Figuras 4.16 e 4.18) permitem constatar que a CTB e a CA5 apresentam partículas esféricas e outras com formas irregulares, para além de uma variabilidade de tamanhos. No entanto, a heterogeneidade no tamanho das partículas é maior na CTB, o que está de acordo com os resultados obtidos na análise granulométrica.

Os resultados da análise química elementar realizada por EDS revelaram que as cinzas volantes (CTB e CA5) possuem um conteúdo significativo de cálcio (Ca) e ambas apresentam na sua composição silício (Si) e potássio (K). O alumínio está presente em

maior quantidade na CTB do que na CA5. O teor em cloro (Cl) é mais elevado na CA5. Além destes elementos, também se observa a presença de metais alcalinos (Na) e enxofre (S). De uma forma global, as concentrações relativas dos elementos nas duas cinzas são concordantes com a análise química realizada por FRX (Tabela 4.3).

A Figura 4.20 apresenta as imagens de MEV de partículas de *dregs* tratados, onde se pode observar a diversidade de tamanhos e a forma irregular.

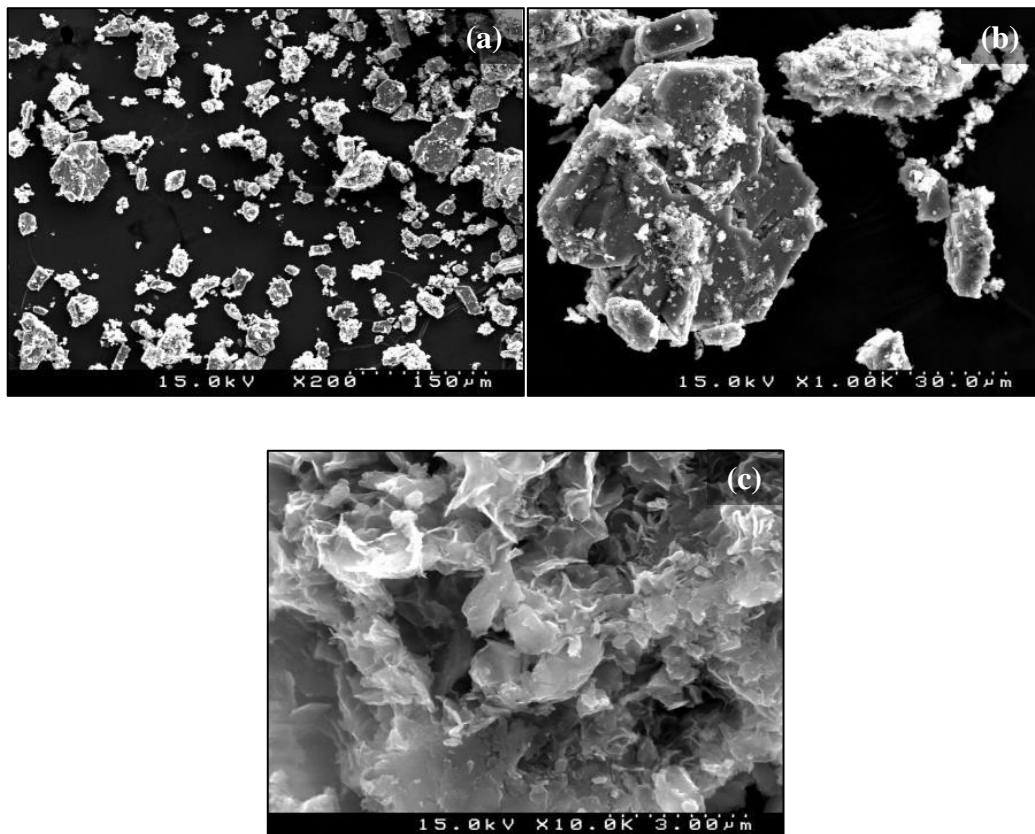


Figura 4.20 - Imagens dos *dregs* secos e moídos obtidas por MEV. (a) Ampliação de 200 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes. (c) Ampliação de 10000 vezes.

A Figura 4.21 mostra a análise química elementar global da região da Figura 4.20b, onde se verifica que os picos mais intensos são resultantes da presença de magnésio, enxofre e sódio.

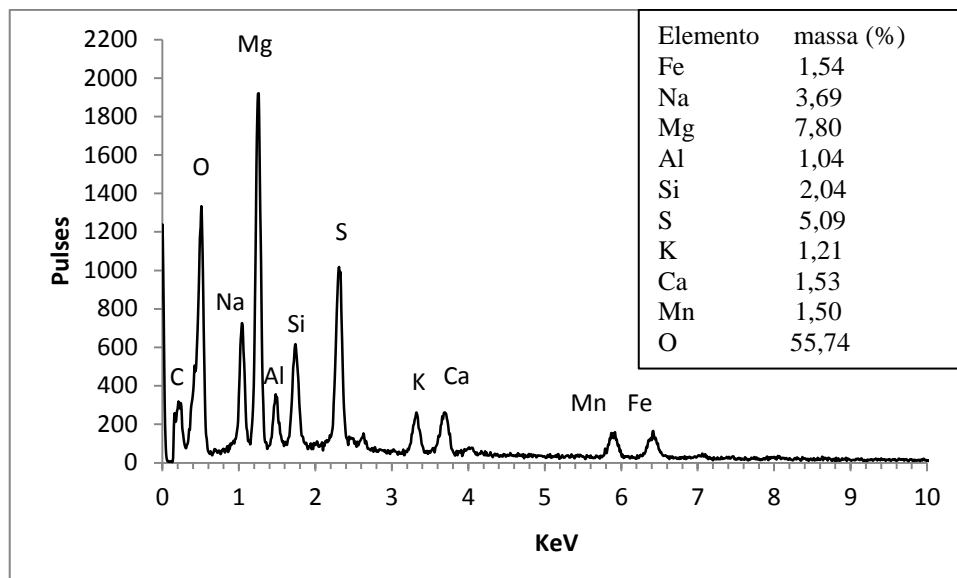


Figura 4.21 - Análise química elementar dos dregs realizada por EDS.

Nas micrografias da Figura 4.22 podem-se visualizar as partículas fibrosas que constituem a LP seca. Realça-se a sua finura (15-20 μm de diâmetro) e comprimento (> 300 μm).

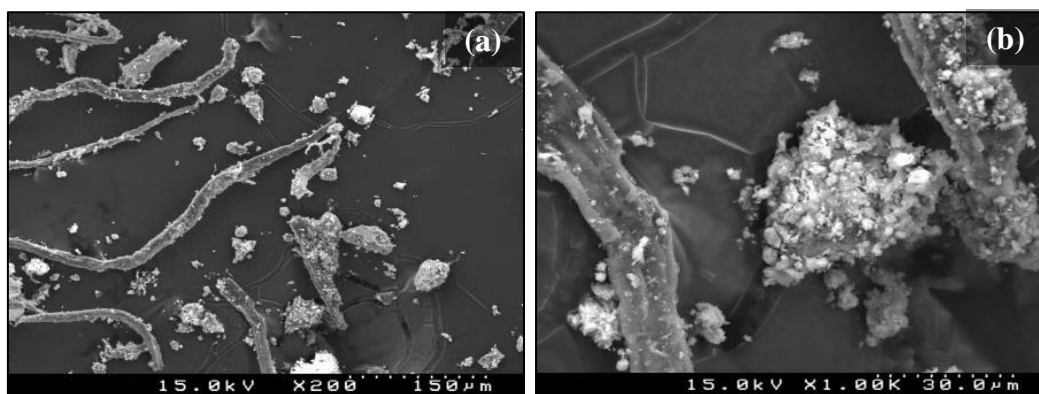


Figura 4.22 - Imagens das partículas de LP seca, obtidas por MEV. (a) Ampliação de 200 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes.

A Figura 4.23, correspondente à análise química elementar global da região da Figura 4.22b, mostra que a LP tem um teor significativo em cálcio, silício e alumínio.

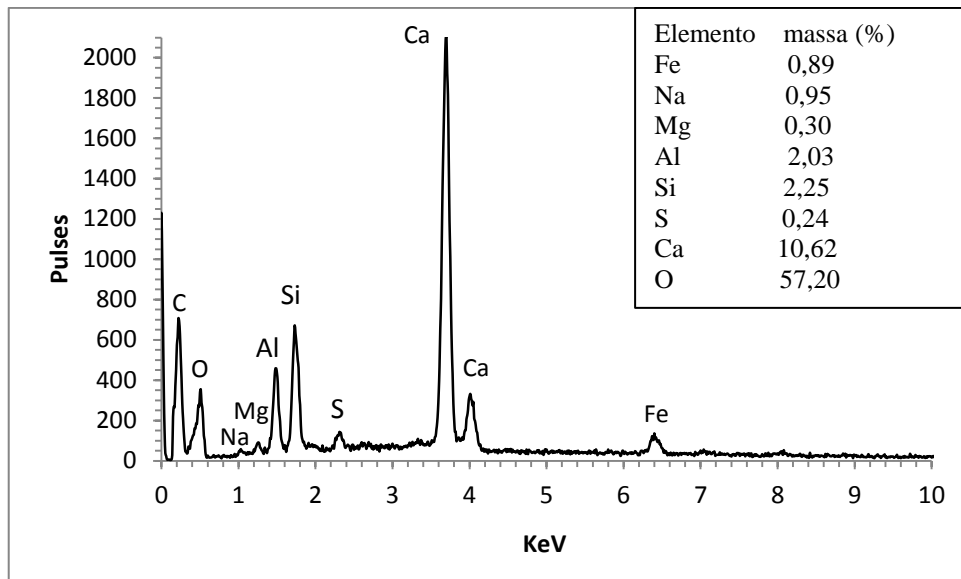


Figura 4.23 - Análise química elementar da LP realizada por EDS.

As micrografias das partículas de metacaulino (Figura 4.24) mostram aglomeração, esperada atendendo ao reduzido tamanho médio das partículas deste material. O EDS (Figura 4.25) confirma a presença de silício e alumínio detetada também por FRX.

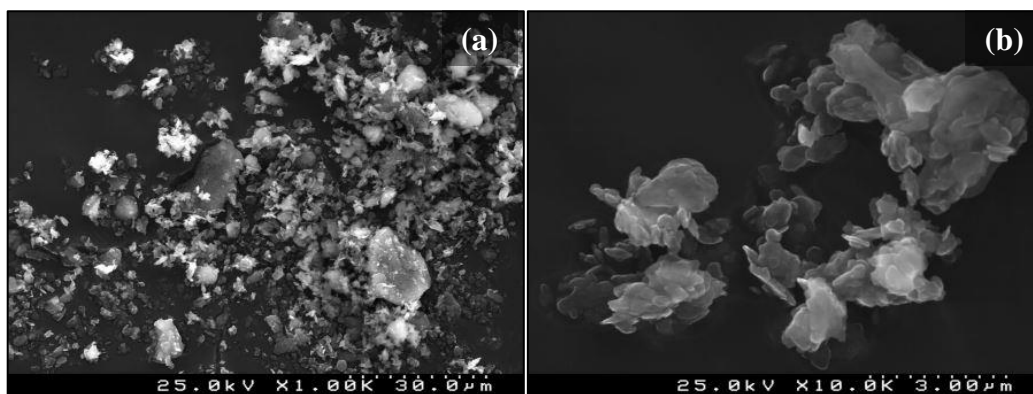


Figura 4.24 - Imagens de partículas de MK obtidas no SEM. (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 10000 vezes.

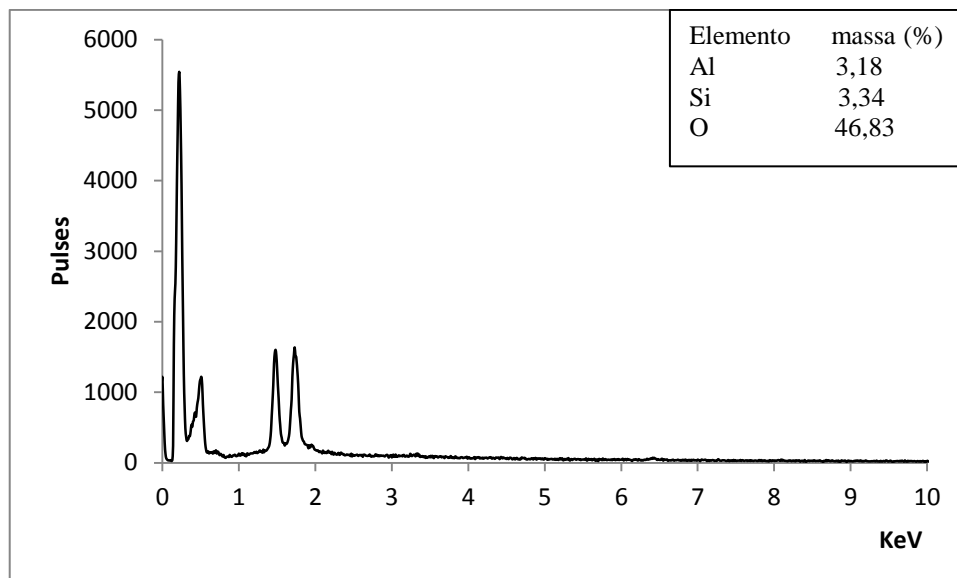


Figura 4.25 - Análise química elementar do MK realizada por EDS.

4.1.4 Análise mineralógica

A composição mineralógica das cinzas está apresentada nas Figura 4.26 e 4.27, tendo-se detetado a presença de calcite (CaCO_3), quartzo (SiO_2) e microclina (KAlSi_3O_8).

Como referido anteriormente a composição mineralógica das cinzas depende de vários fatores, no entanto, os minerais identificados são os comuns em cinzas volantes de biomassa [54]. A presença de quartzo deve-se principalmente às areias do leito borbulhante da caldeira, uma vez que a tecnologia de leito fluidizado de combustão é a utilizada pela unidade fabril em questão. Contudo, também pode ter sido introduzido como impurezas inorgânicas presentes nos solos onde a biomassa florestal utilizada se desenvolveu. A presença da calcite era expectável uma vez que a composição química de ambas as cinzas indica a presença de óxido de cálcio (ver Tabela 4.3), resultante da decomposição do carbonato de cálcio. A presença de KAlSi_3O_8 também é frequente neste tipo de resíduo e forma-se durante a combustão da biomassa [55].

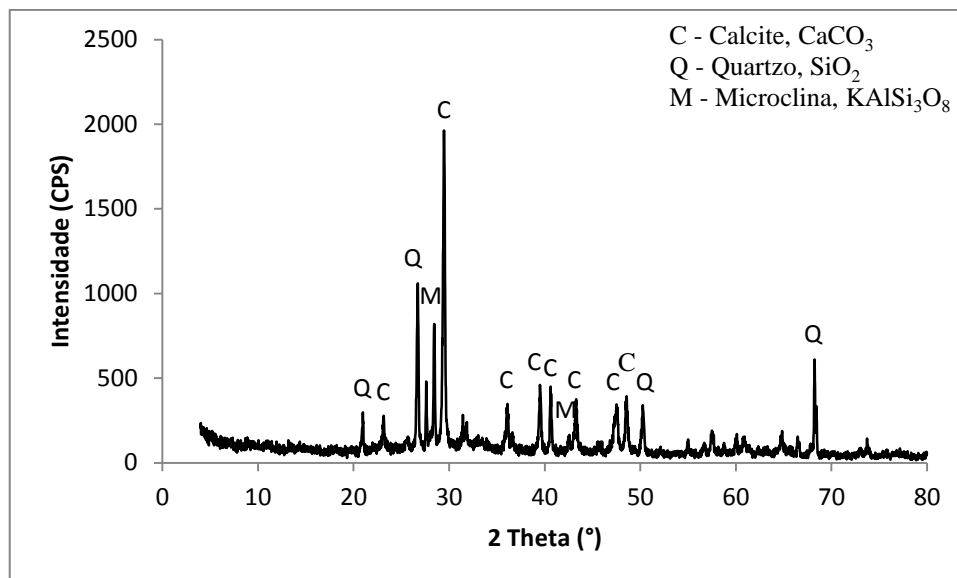


Figura 4.26 - Difratoograma de raios X da CA5.

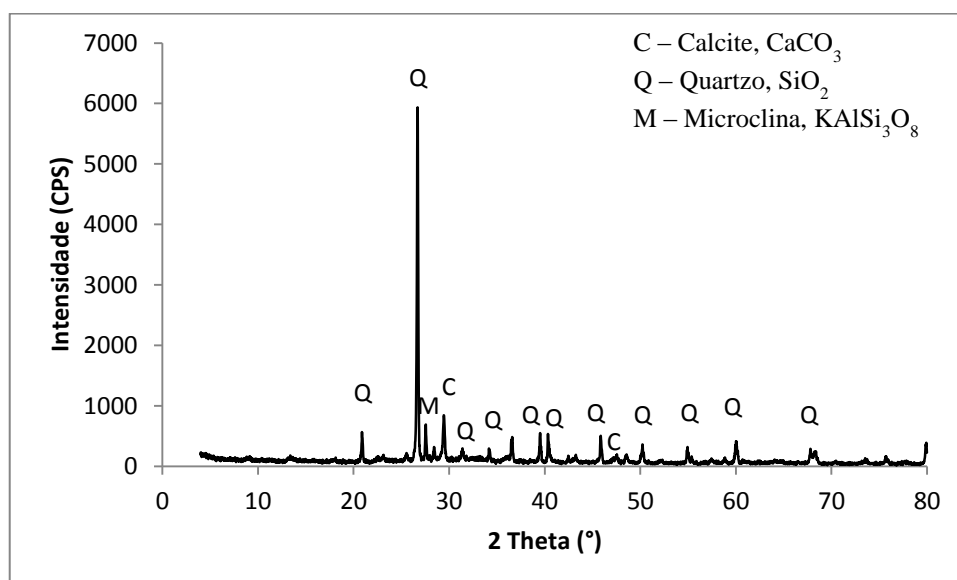


Figura 4.27 - Difratoograma de raios X da CTB.

O difratograma obtido para os *dregs* está patente na Figura 4.28 observando-se a presença de pirssonite - $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, tal como observado noutros trabalhos [49, 56]. A presença desta fase cristalina está relacionada com a origem deste resíduo, o qual é gerado durante a clarificação do licor verde no circuito de recuperação química, e está coerente com a análise de FRX, que revela a presença maioritária de cálcio e de sódio. Outros picos de intensidade muito reduzida são de difícil identificação.

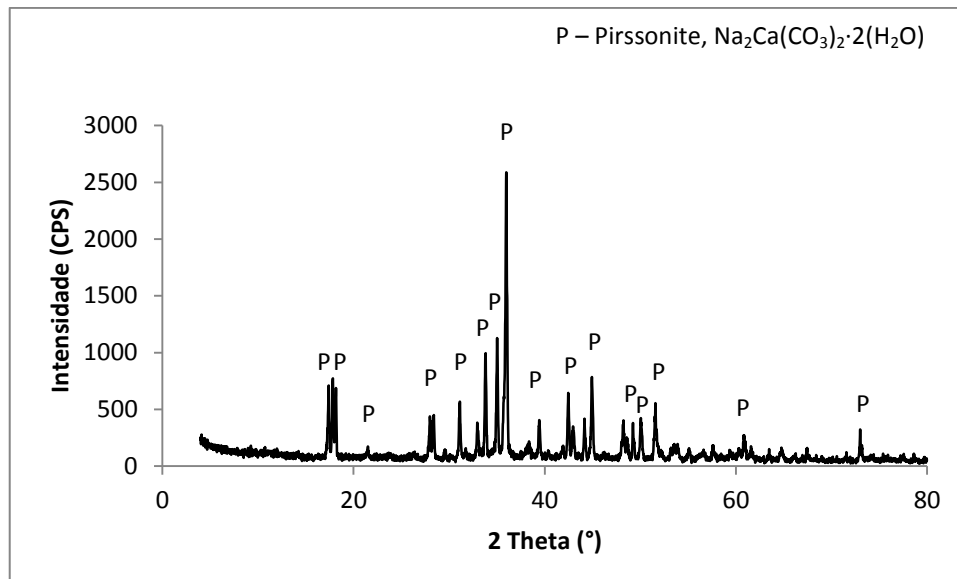


Figura 4.28 - Difratoograma de raios X dos *dregs*.

A Figura 4.29 mostra o difratograma da lama primária, detetando-se unicamente a presença de carbonato de cálcio. Esta identificação encontra-se em concordância com FRX que indica CaO como composto predominante. A menor definição dos picos e a linha de base mais ampliada confirma a presença de compostos amorfos neste material.

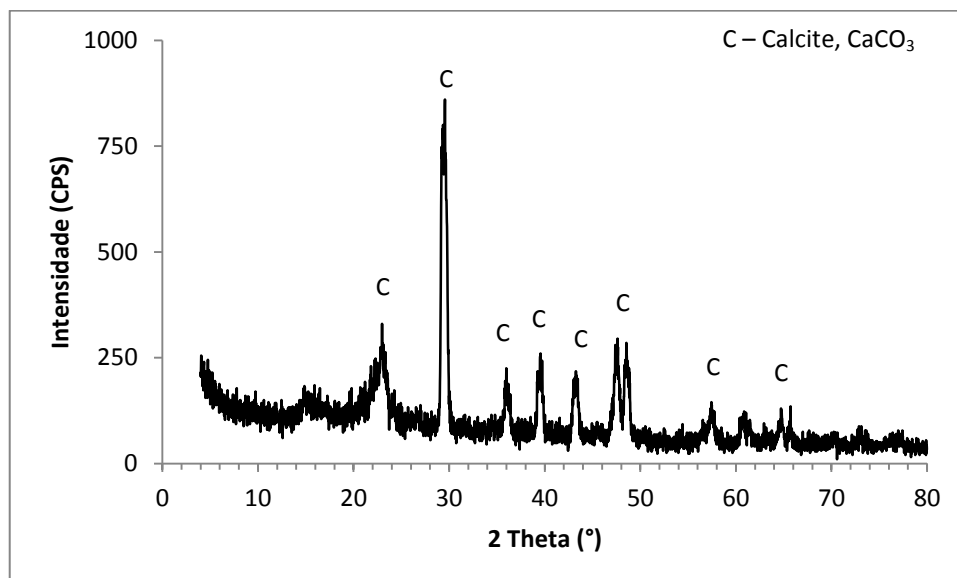


Figura 4.29 - Difratoograma de raios X da LP.

No metacaulino (Figura 4.30) deteta-se a presença de quartzo (SiO_2), como anteriormente se previra, e de muscovite ($\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Neste difratograma observa-se um índice de amorfismo entre 20° (2θ) e 30° (2θ) característico deste material.

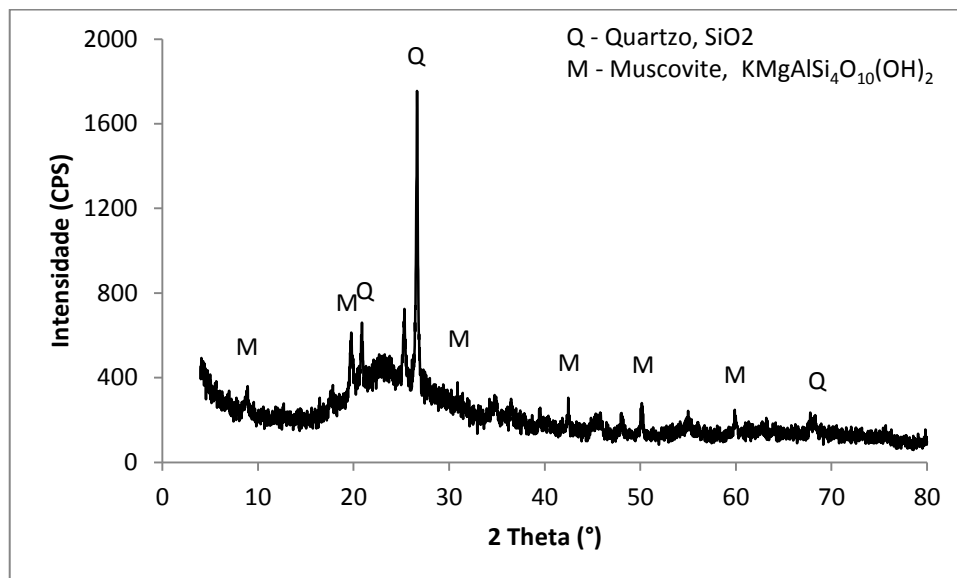


Figura 4.30 - Difratograma de raios X do MK.

4.1.5 Análises térmicas

As análises térmicas das cinzas volantes CTB e CA5 são apresentadas nas Figuras 4.31 e 4.32. Na amostra de CTB observam-se perdas relativas à libertação de água, na primeira fase do aquecimento, e depois à decomposição de matéria orgânica. A perda total de peso é inferior a 6%, sendo cerca de metade atribuível a estes dois acontecimentos. A perda de massa mais acentuada corresponde à banda endotérmica centrada a 740°C , previsivelmente associada à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3). A cerca de 570°C , o pico endotérmico sem perda de massa associada, é causado pela transformação alotrópica do quartzo (α - β).

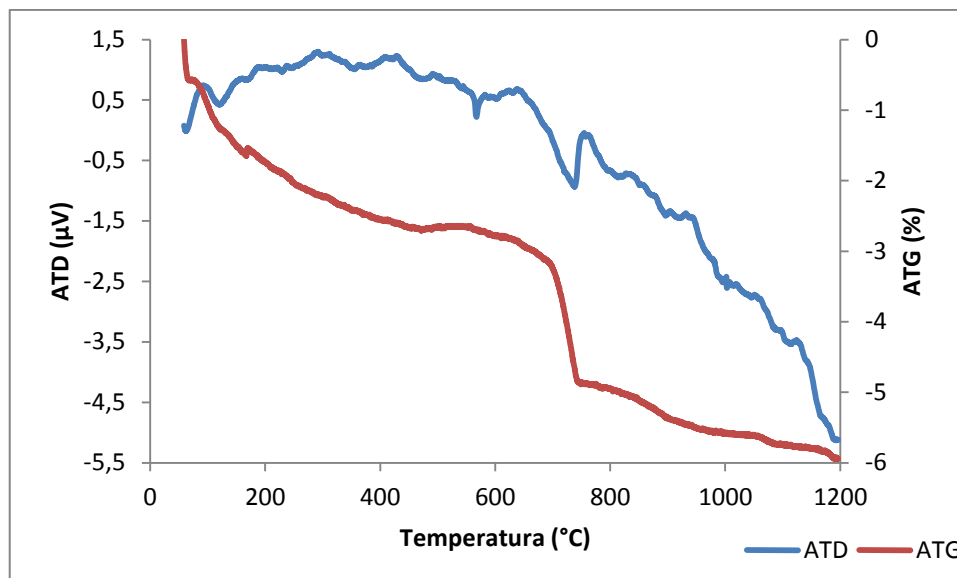


Figura 4.31 - Análises térmicas (ATD/ATG) da CTB.

Na análise térmica da cinza CA5 observa-se uma forte reação exotérmica de 350°C a 450°C correspondente à decomposição de matéria orgânica. A reação endotérmica próxima de 800°C corresponde à decomposição de carbonato de cálcio.

Segundo a literatura, a decomposição de carbonato de cálcio pode ser detetada entre 650 e 900°C e a diminuição da temperatura de decomposição de carbonato de cálcio (CaCO_3) deve-se à presença de outros carbonatos (por exemplo, K_2CO_3), sulfatos e cloretos alcalinos [57, 58]. Os sulfatos não são voláteis à temperatura de 660-900°C, logo a perda de massa deve-se principalmente à decomposição de carbonato de cálcio e à libertação de cloretos alcalinos [58]. Pela análise química constata-se que a CA5 tem um conteúdo em cloro 12 vezes superior ao da CTB. Além disso o conteúdo em K_2O também é bastante superior (o dobro). Isto poderá também justificar a diferença de perda de massa total, uma vez que a análise química não revela diferenças significativas quanto ao teor em CaO (ver FRX, Tabela 4.3) relativamente às cinzas CTB. Além disto, as diferenças de perda ao rubro levam a concluir maior eficiência na combustão na CTB, além de estas apresentarem uma decomposição de matéria orgânica pouco expressiva.

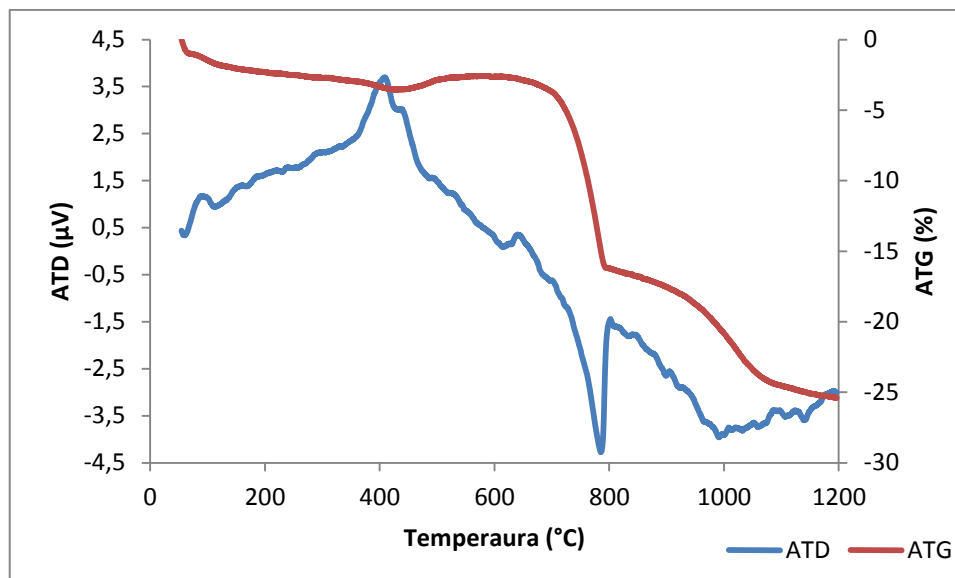


Figura 4.32 - Análises térmicas (ATD/ATG) da CA5.

Na análise térmica dos *dregs* (Figura 4.33) constata-se a perda de massa inicial devida à reação endotérmica por volta de 100 °C, que resulta da eliminação de água superficial. O pico endotérmico centrado a 750 °C é atribuído à decomposição da pirssonite (carbonato duplo de sódio e cálcio), identificado por difração de raios X (ver Figura 4.28). A perda de massa total é 28,5% valor este coerente com a perda ao rubro obtido na FRX (28,5%).

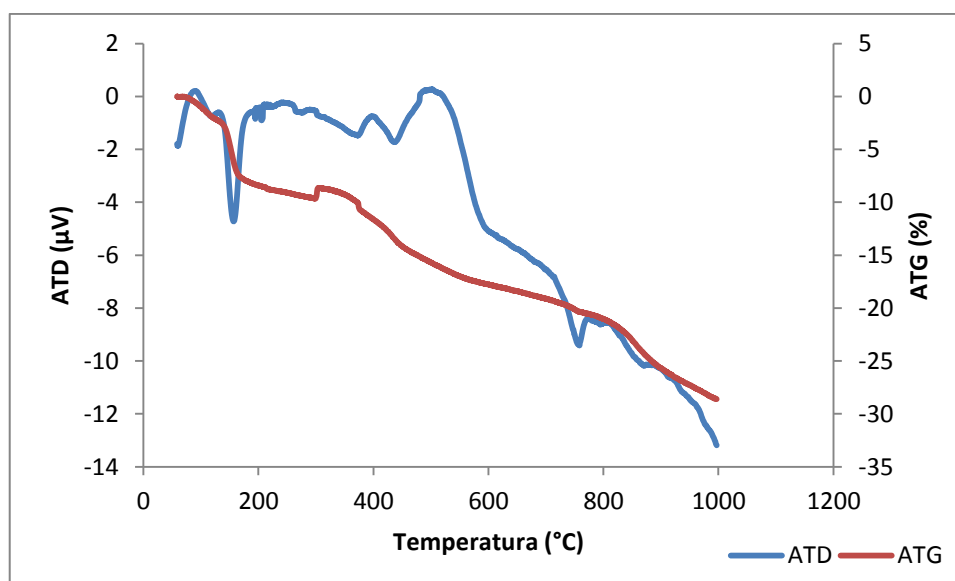


Figura 4.33 - Análises térmicas (ATD/ATG) dos *dregs*.

O comportamento térmico das lamas primárias (Figura 4.34) revela dois picos exotérmicos entre 290 e 350°C, correspondentes à queima de matéria orgânica. A perda de peso total é significativa (57%), no entanto a análise química estima um valor de perda ao rubro superior (65,52%). A perda de peso a 830°C é atribuída à decomposição do carbonato de cálcio, dado o carácter endotérmico da reação.

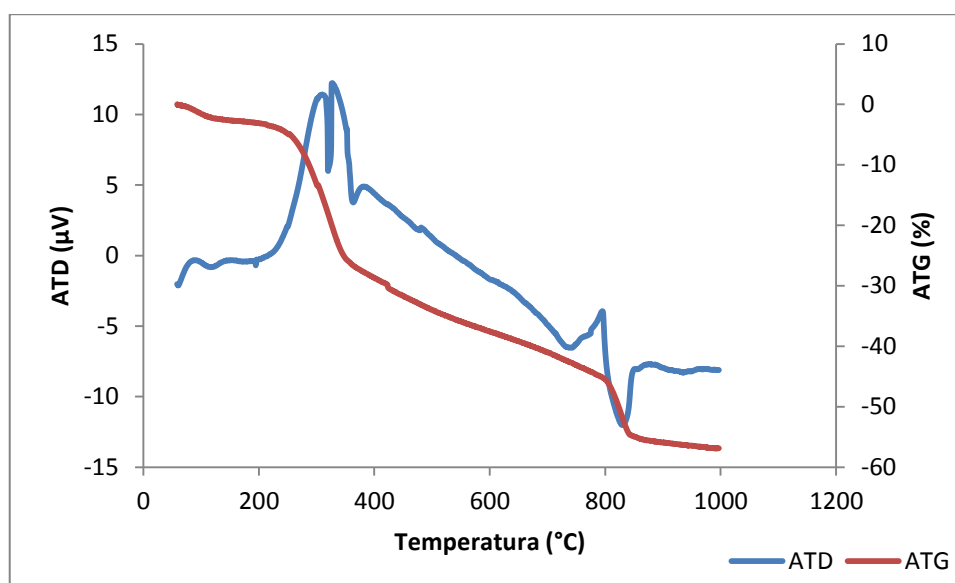


Figura 4.34 - Curvas das análises térmicas (ATD/ATG) da LP.

A Figura 4.35 apresenta as curvas de ATD/ATG do MK, evidenciando a sua relativa estabilidade térmica, esperada num material pré-calcinado a cerca de 750 °C. Verifica-se a libertação de água na primeira fase do aquecimento e um pico exotérmico centrado a 970 °C, que se deve à formação de novas fases cristalinas. A perda total de massa é cerca de 2,5% e ocorre na primeira fase do aquecimento. O abrupto ganho de massa acima de 400 °C não tem outra justificação possível além de um indesejável desajuste de medição da microbalança.

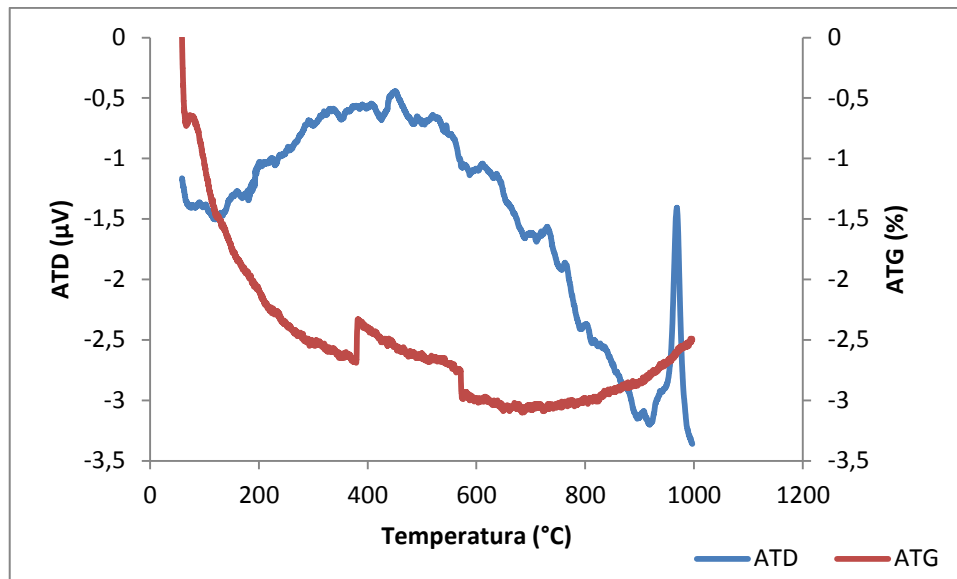


Figura 4.35 - Análises térmicas (ATD/ATG) do MK.

4.2 Caracterização dos geopolímeros

4.2.1 Retração

A estabilidade dimensional dos materiais constitui um aspecto importante na medida em que pode evitar a formação de defeitos (ex. fissuração) e condiciona o comportamento mecânico. A Tabela 4.6 mostra os valores da retração linear de algumas amostras após 28 dias de cura, os quais permitem discutir os efeitos das variáveis relevantes.

A retração resulta essencialmente da eliminação de água durante a secagem e está relacionada, entre outros fatores, com a quantidade de água presente na formulação, condições de cura e com a concentração e quantidade de ativador [59].

Tabela 4.6 - Valores de retração linear de algumas amostras geopoliméricas.

Formulações	Retração (%)
FP40	1,59 ±0,06
FP80	3,05 ±0,06
F1C	5,79 ±0,13
F1F	1,82 ±0,34
F2A	2,10 ±0,07
F2B	2,42 ±0,31
F2C	4,04 ±0,07
F3A	0,36 ±0,13
F7A	2,26 ±0,49
F7C	3,44 ±0,03
F8A	0,94 ±0,04
F8B	3,71 ±0,28
F9A	1,03 ±0,34
F9B	2,45 ±0,13
F9C	4,45 ±1,41

No caso da formulação padrão, a amostra com menor retração é a curada à menor temperatura, ou seja, a FP40 (1,59%). A amostra FP80, que foi curada a 80°C, sofreu uma retração de 3,05%.

A retração das amostras FP40 e FP80 era de esperar dada a reduzida dimensão das partículas do metacaulino e por isso elevada capacidade para fixar água. Por outro lado, a amostra padrão curada a 80°C (exposta sem controlo da humidade relativa), facilitou a rápida eliminação de água através da estabilização com as condições do meio envolvente e, por tal, resultou uma maior retração. Logo, a cura a uma temperatura mais elevada acelera a secagem, originando materiais com superior retração como é o caso da amostra FP80. Em relação a estas amostras, verifica-se amostras com retração inferior, como por exemplo F8A e F9A, uma vez que estas foram preparadas com menor fase líquida.

Como se indicou, a quantidade de água na mistura tem uma grande influência e, por isso, a amostra F1C que corresponde à formulação à base de resíduos com maior quantidade de água (preparada com razão S/L = 1,13) é a que apresenta maior retração (5,79%).

O ativador é outro parâmetro importante, influenciando diretamente a retração dos provetes, pois quanto maior for a sua concentração maior será a sua viscosidade o que vai dificultar a libertação das bolhas de ar existentes na mistura no momento do empacotamento no molde. O material resultante tem maior porosidade e, conseqüentemente, exibe uma maior retração. Este comportamento verifica-se pela análise das amostras F2A, F2B e F2C, onde a concentração do ativador utilizado foi de 10, 12 e 14 M, respetivamente. O aumento da concentração do ativador leva ao incremento da retração de 2,10% (F2A-10M) para 4,04% (F2C-14M).

A amostra F3A destaca-se devido à sua baixa retração (0,36%). Este comportamento pode estar principalmente associado à introdução, nesta formulação, de 1% em peso de LP seca as quais são maioritariamente constituídas por fibras. Apesar da introdução deste componente ter levado a um aumento do teor em líquidos na mistura, devido à sua elevada área superficial específica, baixa densidade e elevada capacidade de absorção, a sua distribuição uniforme tende a ancorar o movimento das partículas durante a cura/secagem, garantindo estabilidade dimensional.

A análise das amostras F9A (curada a 40°C) e F9B (curada a 80°C) permite verificar o efeito da temperatura de cura tendo-se verificado que há um aumento da retração com o incremento da temperatura.

O tamanho das partículas dos constituintes dos geopolímeros é outro parâmetro com elevada influência nos valores de retração. Comparando os resultados obtidos para as amostras F9A (1,03%) e F9C (4,45%) conclui-se que as formulações com materiais com uma distribuição granulométrica larga originam menor retração do que as amostras formuladas com componentes maioritariamente finos. Uma maior gama de tamanho das partículas dá origem a um melhor empacotamento da mistura, resultando numa menor retração. Por outro lado, uma maior gama de tamanho das partículas requer menos quantidade de água, logo implica menor retração [60]. Conclusão semelhante é obtida comparando as amostras F7A com F7C e F8A com F8B.

A secagem prévia dos materiais, ainda que parcial, facilita o seu manuseamento e mistura, e implica uma redução da quantidade de água presente, o que diminui naturalmente a retração durante a cura. Isto é fácil de observar comparando as amostras F1C e F1F, a qual foi preparada com *dregs* secos e apresenta uma razão S/L superior. No entanto, a secagem prévia dos componentes requer significativo dispêndio energético, o que diminui a potencialidade desta via de reciclagem dos resíduos em estudo (também do ponto de vista ambiental).

Em termos práticos procurou minimizar-se a retração envolvendo os provetes num filme de polietileno, de forma a minorar a velocidade de migração de água para o meio envolvente. Nas misturas, o uso de agregados mais grosseiros pode formar um esqueleto que minimize a movimentação das partículas menores. O aumento de compacidade aumenta o grau de coesão e, conseqüentemente, a resistência mecânica.

4.2.2 Densidade, absorção de água e porosidade aparente

A Tabela 4.7 mostra valores de algumas propriedades físicas, como a densidade, a absorção de água e a porosidade aparente dos geopolímeros.

Tabela 4.7 - Propriedades físicas dos geopolímeros.

Amostras	Densidade (g/cm ³)	Absorção de água (%)	Porosidade aparente (%)
FP40	1,09 ±0,01	44,3 ±0,17	48,3 ±0,13
FP80	1,12 ±0,01	42,4 ±0,10	47,8 ±0,25
F1A	0,92 ±0,04	49,2 ±1,45	48,2 ±1,45
F1B	0,95 ±0,03	48,3 ±2,01	47,9 ±0,63
F1C	0,98 ±0,01	46,7 ±0,92	47,1 ±0,96
F1D	1,13 ±0,02	36,0 ±0,60	40,7 ±0,45
F1E	1,00 ±0,02	44,7 ±1,00	45,0 ±1,97
F1F	1,14 ±0,02	36,1 ±1,10	41,3 ±0,64
F1G	1,15 ±0,01	37,3 ±0,66	42,9 ±0,46
F2A	0,96 ±0,01	45,7±1,66	45,6 ±0,42
F2B	0,97 ±0,01	45,5 ±0,31	44,4 ±0,40
F2C	1,15 ±0,01	34,7 ±0,52	40,0 ±0,42
F2D	1,26 ±0,01	27,2 ±0,52	34,4 ±0,43
F2E	1,22 ±0,01	19,4 ±0,16	23,7 ±0,11
F2F	1,28 ±0,01	25,6 ±0,88	32,6 ±1,08
F2G	1,33 ±0,01	18,8 ±0,21	25,1 ±0,33
F3A	1,08 ±0,01	37,5 ±0,26	40,4 ±0,09
F4A	1,35 ±0,02	20,9±0,56	28,2 ±0,65
F5A	1,74 ±0,01	11,5 ±0,57	20,0 ±0,86
F6A	1,49 ±0,01	13,5 ±0,27	20,4 ±0,21
F7A	1,43 ±0,02	19,4 ±0,25	27,7 ±0,01
F7B	1,50 ±0,01	20,4 ±0,19	30,8 ±0,22
F7C	1,64 ±0,01	10,2 ±0,53	16,7 ±0,78
F7D	1,52 ±0,01	16,2 ±0,33	24,5 ±0,40
F7E	1,31 ±0,01	25,7 ±0,23	33,6 ±0,05
F8A	1,42 ±0,02	21,9 ±0,92	31,1 ±0,94
F8B	1,76 ±0,01	6,0 ±2,21	11,8 ±3,48
F8C	1,47 ±0,02	17,5 ±0,71	25,6 ±0,72
F8D	1,23 ±0,01	30,6 ±0,58	37,5 ±0,42
F9A	1,33 ±0,02	27,5 ±0,78	36,3 ±0,65
F9B	1,26 ±0,01	30,4 ±0,57	38,6 ±0,85
F9C	1,45 ±0,01	24,1 ±0,47	35,0 ±0,42
F9D	1,40 ±0,04	26,8 ±1,03	36,4 ±1,08

As amostras padrão (FP) apresentam para a densidade valores entre 1,09 e 1,12, percentagens de absorção de água entre 42 e 44% e porosidade aparente de cerca de 48%. Comparando estas amostras padrão com as formulações desenvolvidas à base de resíduos constata-se que estas são das que exibem menores densidades e possuem maior porosidade.

Relativamente aos geopolímeros obtidos a partir de resíduos destaca-se a formulação F8B com maior densidade (1,76) e, naturalmente, absorção de água e porosidade inferior. Por outro lado a amostra F1A apresenta resultados opostos, ou seja, menor densidade (0,92) e valores de absorção de água e porosidade aparente elevados. Pensa-se que este comportamento está relacionado com a distribuição granulométrica das matérias-primas e com a razão S/L. No entanto, estas duas formulações baseiam-se em proporções distintas entre os diferentes resíduos, além da ausência de *dregs* na formulação F8B.

Pela análise dos resultados das amostras F1A, F1B e F1C observa-se um ligeiro aumento da densidade com o incremento da concentração do ativador. O mesmo comportamento é observado para as amostras F2A, F2B e F2C.

A cura a 60°C (F1D e F2D) origina diminuição da porosidade, gerando materiais ligeiramente mais densos do que os curados a 40°C (F1C e F2C).

As amostras F2F e F2G, que têm a mesma razão S/L e nas quais se substituiu a água pelo efluente, constata-se que a introdução do efluente promoveu uma diminuição da porosidade (cerca de 25%).

Além da formulação padrão, as amostras F1A, F1B e F1C, as quais correspondem às formulações com superior quantidade de fase líquida, possuem superior porosidade e superior absorção de água.

As formulações F1, com maior quantidade de *dregs* em relação a F2, geraram materiais com maior porosidade, devido à presença de uma maior quantidade de água, uma vez que os *dregs* foram utilizados no estado tal como recebidos pela empresa.

As amostras F3A e F4A constituídas também por LP permitem concluir que a formulação com maior teor em cinzas volantes CTB (F4A) origina materiais com melhores resultados a nível de densidade, praticamente com a mesma razão S/L (1,8).

As cinzas volantes CTB moídas promoveram a diminuição da porosidade, originando materiais mais densos (F7C e F8B) em comparação com as formulações onde a CTB não sofreu quaisquer tipo de tratamento (F7A e F8A), apesar de estas terem sido preparadas com menor quantidade de água.

A utilização de um ativador composto (hidróxido e silicato de sódio) nas amostras F5A e F6A, influenciou as propriedades físicas destes materiais, uma vez que se obteve materiais com os valores de porosidade e absorção de água mais baixos em comparação com as amostras onde não se recorreu à moagem das cinzas.

As formulações desenvolvidas na 6ª fase (F9), com razões molares que se enquadram nos limites propostos pela bibliografia [8], apresentam valores superiores de densidade e, conseqüentemente, valores inferiores de absorção de água e porosidade aparente em relação à formulação padrão. Este comportamento deve-se à elevada finura do metacaulino da FP, que apesar de proporcionar uma maior reatividade, tem uma distribuição granulométrica mais estreita e exige uma maior quantidade de fase líquida. No entanto, analisando os resultados das mesmas formulações constata-se mais uma vez que a moagem da CTB promoveu materiais mais densos (F9C e F9D), por outro lado o aumento da temperatura de 40 para 80°C promoveu a diminuição da densidade e aumento da porosidade aparente (F9B e F9D).

Em conclusão, são vários os fatores que têm influência nestes parâmetros físicos, condicionando de forma distinta, pois estamos perante formulações com diferentes proporções de resíduos. Por isso, não se pode traçar uma linha de tendência para o aumento da densidade e diminuição da porosidade. Assim, comparando os resultados das amostras com a mesma proporção de resíduos, destaca-se a razão S/L e a granulometria das partículas como principais fatores, uma vez que a secagem e moagem dos *dregs* e da CTB permitiram obter materiais mais densificados.

4.2.3 Ensaaios mecânicos

Os provetes preparados nas várias fases do trabalho foram submetidos a ensaios mecânicos de forma a avaliar o seu desempenho à compressão e à flexão. Os resultados obtidos para as amostras referentes à formulação padrão encontram-se patentes na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Resistência à compressão e à flexão das amostras padrão.

Amostras	Resistência à compressão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
FP40	8,18±0,83	8,99±0,64	9,60±1,30	10,39±1,22
FP80	6,09±0,71	7,00±0,39	7,66±1,28	6,52±1,79
Amostras	Resistência à flexão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
FP40	2,24±0,52	3,19±0,42	4,29±1,70	5,10±2,93
FP80	-	-	-	-

As duas formulações padrão diferem na temperatura de cura (40 e 80°C). De uma forma geral, a resistência mecânica de FP40 aumenta gradualmente com o tempo de cura, ao contrário do que se observa com FP80 onde a evolução é mais ténue e se observa deterioração acima de 21 dias. Não foi possível determinar a resistência à flexão das amostras curadas a 80 °C porque os provetes a avaliar fraturaram, impedindo a realização do ensaio mecânico. As amostras FP40 e FP80, após 28 dias de cura, apresentam resistências à compressão de 10,39 e 6,52 MPa, enquanto à flexão FP40 exibem 5,10 MPa. Conclui-se, portanto, que o aumento da temperatura de cura não promove um incremento da resistência mecânica, ao contrário do que é referido em diversos trabalhos [61- 64].

A Tabela 4.9 apresenta os valores da resistência mecânica dos provetes produzidos na primeira fase. As amostras foram curadas a 40°C durante tempos distintos.

Tabela 4.9 - Resistência à compressão e à flexão das amostras da 1ª fase.

Amostras	Resistência à compressão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
F1A	0,18±0,06	0,19±0,02	0,37±0,05	0,34±0,02
F1B	0,33±0,08	0,48±0,04	0,54±0,06	0,91±0,06
F1C	0,60±0,01	0,58±0,23	0,78±0,13	0,98±0,04
F2A	0,21±0,04	0,33±0,05	0,43±0,02	0,46±0,19
F2B	0,18±0,06	0,24±0,03	0,48±0,15	0,23±0,01
F2C	0,45±0,14	0,51±0,02	0,43±0,01	0,59±0,09
Amostras	Resistência à flexão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
F1A	0,65±0,03	0,68±0,16	0,68±0,01	0,68±0,02
F1B	0,87±0,08	0,77±0,04	0,78±0,09	0,96±0,09
F1C	0,54±0,08	0,93±0,07	0,98±0,01	0,86±0,04
F2A	0,45±0,09	0,62±0,09	0,84±0,01	1,18±0,22
F2B	0,39±0,16	0,67±0,06	0,74±0,25	1,01±0,17
F2C	1,10±0,13	1,14±0,05	1,23±0,06	1,15±0,06

Numa análise geral, verifica-se o aumento da resistência mecânica, à compressão e à flexão, com o tempo de cura, apesar de ser mais visível no caso da resistência à compressão. No entanto, como se pode constatar da análise da tabela anterior as amostras preparadas exibem valores muito baixos para a resistência à compressão (< 1 MPa) e à flexão (< 1,25 MPa), o que indicia um incipiente grau de polimerização. Estes valores não garantem a consistência mínima exigida para as aplicações comuns em construção.

O elevado teor em humidade dos *dregs* pode afetar as propriedades mecânicas das amostras obtidas pelo que foi considerado na fase seguinte.

O incremento da concentração do ativador alcalino (hidróxido de sódio) de 10 para 14 M aumenta a resistência mecânica do material, ainda que de forma muito ténue. Os valores da resistência à compressão mais elevados são obtidos com a formulação F1C (0,98 MPa após 28 dias de cura), enquanto a amostra F2C apresenta a máxima resistência à flexão (1,23

MPa após 21 dias de cura). Em ambas as formulações é utilizado o ativador com maior concentração (14 M). Observa-se também a influência da composição dos geopolímeros, uma vez que as amostras F1 (F1A, F1B e F1C), formuladas com maior quantidade de *dregs*, exibem uma evolução mais notória da resistência à compressão com o tempo de cura, apesar dos valores serem pouco significativos. Esta tendência indicia atraso/lentidão no processo reativo quando o material é composto por maior quantidade de *dregs*. As amostras F2 (F2A, F2B e F2C), formuladas com maior quantidade de cinzas volantes (CTB e CA5), apresentam um ligeiro incremento da resistência à flexão ao longo do tempo de cura.

Salienta-se que todas as formulações da Tabela 4.9 originaram amostras com porosidade entre 40 e 48%, o que afeta negativamente a resistência mecânica.

Tendo em conta os resultados obtidos nesta fase foi selecionada o ativador com 14 M para processar geopolímeros nas fases seguintes.

Na segunda fase, foram estudados vários parâmetros que condicionam a geopolimerização tendo como objetivo obter um produto final com melhores propriedades mecânicas. A temperatura de cura (40 e 60°C), as condições físicas dos resíduos (húmidos ou secos) e o recurso ao efluente alcalino como ativador foram alvo de investigação. Os valores de resistência mecânica estão na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Resistência à compressão e à flexão das amostras da 2ª fase.

Amostras	Resistência à compressão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
F1D	0,33±0,04	0,41±0,02	0,38±0,04	0,55±0,02
F1E	0,52±0,05	0,62±0,04	0,63±0,08	0,71±0,09
F1F	0,52±0,09	0,87±0,07	0,83±0,09	1,16±0,09
F1G	0,70±0,03	0,69±0,07	0,81±0,15	1,07±0,27
F2D	0,30±0,18	0,29±0,02	-	0,35±0,05
F2E	0,23±0,01	0,27±0,01	0,36±0,06	0,35±0,02
F2F	0,33±0,02	0,54±0,07	0,74±0,11	0,65±0,13
F2G	0,38±0,04	0,49±0,06	0,64±0,01	0,62±0,12
Amostras	Resistência à flexão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
F1D	0,33±0,06	0,45±0,17	0,52±0,13	-
F1E	0,45±0,06	1,01±0,23	1,06±0,11	1,00±0,08
F1F	0,90±0,29	1,02±0,60	1,19±0,37	1,28±0,09
F1G	0,67±0,24	0,88±0,31	1,12±0,45	0,93±0,05
F2D	0,65±0,10	0,53±0,04	0,71±0,09	0,74±0,04
F2E	0,44±0,07	0,78±0,01	1,11±0,09	0,99±0,20
F2F	0,81±0,06	0,96±0,03	1,02±0,10	1,06±0,17
F2G	0,64±0,11	0,69±0,09	0,74±0,18	0,76±0,03

Em termos globais, o desempenho das amostras continua a ser muito deficiente. A análise dos resultados obtidos para as amostras F1C (40°C) e F1D (60°C), F2C (40°C) e F2D (60°C), permite de novo verificar que o aumento da temperatura de cura não promoveu ganhos de reatividade e consistência das amostras testadas. O envolvimento das amostras F1C e F2C num filme de polietileno durante a cura pretendia evitar rápidas trocas de humidade com o meio envolvente e acelerada secagem. A impossibilidade de realizar a cura com controlo de humidade relativa pode também ter prejudicado as condições de geopolimerização, ainda que o molde com as amostras tenha sido colocado num tabuleiro com água (sem contacto direto).

A amostra F1E, preparada com efluente alcalino como potencial agente de ativação, apresenta uma resistência à compressão inferior à da amostra F1C (ver Tabela 4.9); os valores de resistência à flexão das duas amostras são muito semelhantes (~1,00 MPa). Por outro lado, comparando as amostras F1F e F1G, a qual contém efluente em substituição da água, observa-se que tanto à compressão como à flexão a resistência de F1F é superior. Esta constatação sugere que o efluente alcalino não tem força iônica suficiente para ativar o material e, como tal, não promove o incremento das propriedades mecânicas. Semelhante conclusão se retira comparando as formulações F2F e F2G. Uma vez que também não se verifica a deterioração do comportamento mecânico, o uso do efluente nesta aplicação cumpre essencialmente propósitos de natureza ambiental e econômica, dado que se pode escoar desta forma e evitam-se operações de tratamento antes do descarte no meio ambiente.

A influência do estado físico dos *dregs* pode aferir-se comparando F1F com F1C e F2F com F2C. De uma forma geral, verifica-se um incremento da resistência das amostras preparadas com material previamente seco e moído, uma vez que se melhora o processo de mistura e aumenta a área específica. No entanto, as operações de tratamento do resíduo são desfavoráveis do ponto de vista econômico e ambiental, carecendo a sua potencial implementação de uma análise custo/benefício.

Na terceira fase, foi estudada a inclusão de lamas primárias.

Tabela 4.11 - Resistência à compressão e à flexão das amostras da 3ª fase.

Amostras	Resistência à compressão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
F3A	-	0,35±0,04	0,29±0,01	0,35±0,02
F4A	0,26±0,02	0,59±0,02	0,47±0,05	0,46±0,02
Amostras	Resistência à flexão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
F3A	0,49±0,06	0,56±0,02	0,44±0,03	0,53±0,14
F4A	1,40±0,20	1,35±0,08	1,16±0,23	1,40±0,24

A incorporação da LP, após secagem e moagem, deteriora a resistência à compressão, sendo o seu efeito evidente comparando F1C e F2C com F3A e F4A. Este resultado era de alguma forma esperado, uma vez que a lama é constituída por partículas fibrosas de

dimensão apreciável e a sua incorporação causa descontinuidades microestruturais, tal como se ilustrou na Figura 4.22. O acréscimo de porosidade é também outra causa da perda de consistência das amostras. Finalmente, o carácter maioritariamente orgânico da lama não contribui para a reatividade.

Ao invés, observa-se um ganho de resistência à flexão nas amostras com LP (ex. formulação F4A relativamente a F3A), de novo associada ao carácter fibroso do resíduo. Se se assegurar uma distribuição homogénea pela matriz as partículas fibrosas formam uma rede que garante algum reforço estrutural e flexibilidade.

Como os materiais preparados ainda apresentavam um desempenho mecânico deficiente, elaborou-se uma quarta fase de ensaios na qual se adicionou metacaulino e se usou um ativador composto (hidróxido de sódio e silicato de sódio). Isto para permitir comparar com as formulações anteriormente referidas (principalmente com F1C e F2C) e avaliar as propriedades das amostras quando se adiciona uma fonte de sílica e de alumina. A Tabela 4.12 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.12 - Resistência à compressão e à flexão das amostras da 4ª fase.

Amostras	Resistência à compressão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
F5A	7,41±0,53	4,85±0,19	9,13±3,36	10,03±3,71
F6A	5,32±1,34	5,78±0,60	6,39±0,06	6,68±1,09
Amostras	Resistência à flexão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
F5A	7,58±0,15	7,66±0,16	5,68±3,68	8,09±2,89
F6A	5,52±0,12	4,40±0,08	5,39±2,05	5,94±0,17

A mistura de 10% de MK permite obter amostras com maior resistência mecânica, sendo os valores superiores aos conseguidos para a formulação FP80. Esta observação enfatiza o papel do teor em alumina reativa nas misturas, assim como a disponibilidade de sílica amorfa introduzida pelo silicato de sódio, no desenvolvimento das reações de geopolimerização.

Apesar das razões molares entre os vários óxidos (Na_2O , SiO_2 e Al_2O_3) não terem sido consideradas para formular as misturas até agora discutidas, convém referir que estas últimas (F5A e F6A) já apresentam valores de resistência mecânica mais próximos dos esperados e necessários para aplicações não estruturais. Pela análise dos valores das razões molares (Tabela 3.10) a formulação F6A deveria apresentar superior resistência, pois tem mais CTB garantindo teores em SiO_2 e Al_2O_3 mais apropriados para aproximar as razões molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos valores considerados adequados [8]. No entanto, o ajuste da composição química deve ser complementado pela adequação da distribuição granulométrica. A maior finura das partículas de CA5 (ver Figura 4.6) terá incrementado a reatividade da mistura, assegurando maior resistência mecânica à amostra F5A.

Em termos composicionais, as razões molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de ambas as formulações (F5A e F6A) ainda estão muito afastadas dos valores considerados adequados [8], uma vez que é exagerado o teor em Na_2O e insuficientes os teores em Al_2O_3 e SiO_2 .

No entanto, visto os resultados serem bastante modestos foi necessário reformular as misturas.

A Tabela 4.13 ilustra os resultados obtidos para as formulações da quinta fase, constituídas por cinzas volantes (CA5 e CTB), com e sem *dregs* (secos e moídos). Na formulação 7 a proporção ponderal CTB:CA5 foi de 1:1, enquanto na formulação 8 foi de 2:1. Nas formulações com *dregs*, a proporção entre as cinzas e os *dregs* foi de 1:3. Além disso, avaliou-se o efeito da granulometria da CTB (tal qual e $<63 \mu\text{m}$), a adição de *dregs* como agregado (não contabilizando como fase ativável) e a ordem de mistura dos componentes (sólidos-ativador).

A Tabela 4.13 mostra os valores da resistência mecânica das amostras, após cura por períodos distintos. As condições de cura também foram avaliadas pois as amostras foram curadas a 40°C com os provetes revestidos por um filme de polietileno, enquanto outros foram colocados a 80°C (F7B) num tabuleiro com água sem contacto direto.

Tabela 4.13 - Resistência à compressão e à flexão das amostras da 5ª fase.

Amostras	Resistência à compressão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
F7A	0,71±0,08	0,70±0,01	0,77±0,17	0,87±0,03
F7B	1,36±0,12	1,77±0,31	2,16±0,41	2,24±0,76
F7C	2,62±0,36	3,03±0,67	3,31±0,67	3,69±0,22
F7D	0,71±0,03	0,78±0,21	0,68±0,17	1,79±0,34
F7E	0,89±0,08	1,43±0,09	1,77±0,23	2,78±0,29
F8A	0,53±0,16	1,04±0,44	0,80±0,24	1,10±0,10
F8B	3,38±0,09	3,26±0,01	4,46±1,05	4,85±0,80
F8C	0,34±0,08	0,58±0,06	0,81±0,16	1,40±0,21
F8D	0,55±0,09	1,22±0,26	1,19±0,06	1,95±0,25

Amostras	Resistência à flexão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
F7A	1,74±0,23	1,51±0,06	1,54±0,38	1,96±0,15
F7B	1,13±0,18	-	-	2,07±0,10
F7C	2,12±0,25	2,09±0,12	2,45±0,10	2,48±0,15
F7D	1,41±0,34	1,25±0,03	1,21±0,23	1,89±0,24
F7E	0,57±0,21	0,90±0,28	0,97±0,08	1,29±0,10
F8A	1,77±0,10	1,72±0,03	1,81±0,05	1,86±0,11
F8B	2,19±0,22	2,33±0,35	2,78±0,38	2,81±0,42
F8C	1,33±0,02	0,96±0,09	1,87±0,36	2,18±0,15
F8D	0,70±0,09	0,89±0,12	0,80±0,07	1,03±0,14

Os provetes ensaiados apresentam valores de resistência à compressão e à flexão superiores aos obtidos nas fases anteriores, mas ainda longe dos referidos noutros trabalhos [9-12] e exigidos em algumas aplicações. Os resultados parecem confirmar que a CTB é o resíduo com maior potencialidade para a geopolimerização, atendendo à composição química. Também o efeito da granulometria é óbvio pois a amostra F8B tem uma resistência mecânica superior, uma vez que é composta por cinza de menor granulometria (< 63µm).

A análise dos valores da resistência mecânica das amostras F7A (curada a 40°C) e F7B (curada a 80°C) permite constatar que as condições de cura têm uma influência muito significativa nos valores da resistência mecânica dos geopolímeros, em particular no modo de compressão. Por exemplo, para 28 dias de cura, a resistência mecânica à compressão apresenta um incremento de cerca de 250% (de 0,87 MPa para 2,24 MPa) com o aumento da temperatura de cura. No caso da resistência à flexão o efeito das condições de cura já não é muito notório.

As formulações constituídas por cinzas volantes (CTB e CA5) e *dregs* numa razão de 1:3 (F7D, F7E, F8C e F8D) apresentam valores de resistência mecânica superiores em relação às amostras selecionadas da primeira fase (F1C e F2C). Os melhores resultados com *dregs* correspondem às formulações contendo CTB crivada ($< 63\mu\text{m}$), ou seja, F7E (2,78 MPa) e F8D (1,95 MPa). Quando comparados estes valores com os de amostras processadas nas fases anteriores, pode inferir-se o efeito da ordem e tempo de mistura, ou seja, conseguiu-se estender a reação de ativação alcalina quando se adicionaram apenas as cinzas ao ativador, uma vez que os *dregs* foram adicionados por último e após um certo tempo ao contrário da fase 1 onde os *dregs* foram misturados em simultâneo com os restantes resíduos. No entanto, com a adição de *dregs* ao fim de um período de tempo verificou-se uma diminuição do tempo de início de presa, que pode dever-se à diminuição do efeito dos sais (sulfatos) presentes nos *dregs* que dificultam a reação [20].

Os valores máximos de resistência à flexão são conseguidos com as amostras F8B (2,81 MPa) e F7C (2,48 MPa). No pólo oposto encontra-se a amostra F8D, com o valor inferior.

A Tabela 4.14 mostra os valores das amostras preparadas na 6ª e última fase do trabalho, na qual se preparam formulações cujas razões molares entre os vários óxidos estão dentro dos valores preconizados na literatura [8]. Assim, a razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ foi de 0,39 (0,20 - 0,48), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,93 (3,30 - 4,50), $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,51 (0,80 - 1,60) e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 12,67 (10-25). Nesta fase foi ainda avaliada a influência da temperatura de cura e da granulometria da CTB.

Tabela 4.14 - Resistência à compressão e à flexão das amostras da 6ª fase.

Amostras	Resistência à compressão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
F9A	0,62±0,06	0,96±0,14	1,02±0,18	1,30±0,06
F9B	0,88±0,03	1,00±0,10	1,06±0,14	1,26±0,34
F9C	2,22±0,21	2,99±0,18	3,60±0,13	5,46±0,11
F9D	4,06±0,61	4,93±0,86	5,21±0,25	5,33±0,24
Amostras	Resistência à flexão (MPa)			
	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
F9A	0,81±0,18	1,07±0,22	1,30±0,18	1,68±0,51
F9B	1,42±0,37	1,26±0,38	1,37±0,28	1,45±0,16
F9C	2,45±0,06	2,83±0,94	4,75±0,30	5,26±0,20
F9D	2,02±0,33	2,25±0,18	3,41±0,77	3,52±0,20

As razões molares adequadas ao intervalo mostram ter um efeito positivo no desenvolvimento estrutural dos geopolímeros. Verifica-se que os resultados obtidos para F9C e F9CD estão próximos dos obtidos para FP80, que também apresentam razões molares ideais.

O efeito da temperatura pode ser avaliado comparando os resultados obtidos para F9A (40°C) e F9B (80°C). Para a temperatura de 40°C ocorreu o aumento da resistência ao longo do tempo de cura, sendo os valores máximos 1,30 MPa (compressão) e 1,68 MPa (flexão). O aumento da temperatura (80°C) não teve influência nas propriedades mecânicas, obtendo-se para F9B 1,26 MPa à compressão e 1,45 MPa à flexão. A resistência à flexão para F9B correspondente a 7 dias de cura permaneceu praticamente inalterado para 28 dias, observando que o aumento da temperatura acelera o processo de cura e os provetes adquiriram a maior resistência mecânica ao fim de 7 dias de cura.

A razão S/L de F9A e F9B é superior relativamente a F9C e F9D, o que leva a concluir que segundo esta variável (S/L) era expectável que as formulações com menor fase líquida originassem amostras de resistência mecânica superior. Tal não ocorreu, dada à moagem das cinzas CTB, uma vez que se verifica a influência da granulometria da CTB através da análise da composição F9A (CTB tal como recebida) e F9C (CTB com tamanho de

partícula inferior a 63 μm). A resistência à compressão da F9C é aproximadamente 4 vezes superior (~5,50 MPa) aos 28 dias de cura. Nas mesmas condições, a resistência à flexão aumenta mais de 3 vezes (~5,30 MPa). Este parâmetro também pode ser observado pela comparação de F9B com F9D, as quais revelam a mesma influência, ou seja, a resistência à compressão aumentou de 1,26 para 5,33 MPa e à flexão aumentou de 1,45 MPa para 3,52 MPa.

Em consonância com o seu desempenho, as aplicações limitam-se a funções não estruturais, das quais se excluem as aplicações de acabamento por razões estéticas (coloração indesejável e potencialmente variável/heterogênea).

4.2.4 Análise microestrutural

A microestrutura das amostras foi analisada por MEV e a análise química foi efetuada em simultâneo por EDS. As figuras seguintes apresentam as micrografias das amostras indicadas na Tabela 4.15 e a análise química referente às mesmas. Assim, pretende-se analisar:

- FP40 por ser a amostra de referência;
- F8A e F8B, F9B e F9D por se diferenciarem na granulometria;
- F8A e F8C para aferir a influência dos *dregs*;
- F9C e F9D por se diferenciarem na temperatura de cura.

Tabela 4.15 - Seleção de formulações analisadas por MEV/EDS.

Formulações	Fase sólida (% em peso)	Estado da CTB	Estado dos <i>dregs</i>	T _{cura} (°C)
FP40	MK – 100	-	-	40
F8A	CA5 -33	tal e qual	-	40
F8B	CTB -67	<63 μm	-	40
F8C	CA5 -8,25 CTB -16,75 <i>Dregs</i> -75	tal e qual	secos e moídos	40
F9B	CA5 - 20	tal e qual	-	80
F9C	CTB - 50	<63 μm	-	40
F9D	MK - 30	<63 μm	-	80

A FP40 é a que apresenta uma microestrutura menos heterogênea, o que era de prever dada a elevada finura do metacaulino. A análise química por EDS (ver Figura 4.36c) indica, como era de esperar, a presença maioritária de silício e alumínio, seguindo-se o elemento sódio.

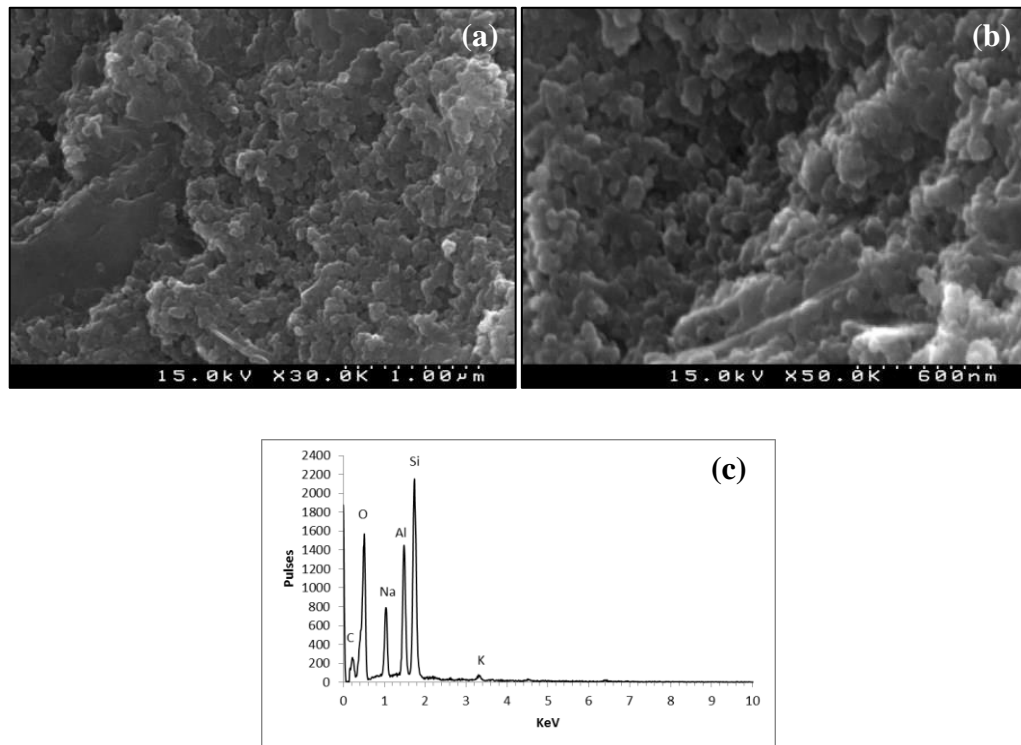


Figura 4.36 - Imagens da amostra FP40 obtidas por MEV. (a) Ampliação de 30000 vezes. (b) Ampliação de 50000 vezes. (c) Análise química elementar da amostra FP40 a) efetuada por EDS.

A análise química da amostra F8A (Figura 4.37) indica um elevado teor em cálcio, uma vez que esta amostra resultou do uso de cinzas volantes, ricas naquele elemento químico. Pela análise das micrografias esta amostra apresenta uma estrutura pouco homogênea em comparação com a amostra padrão.

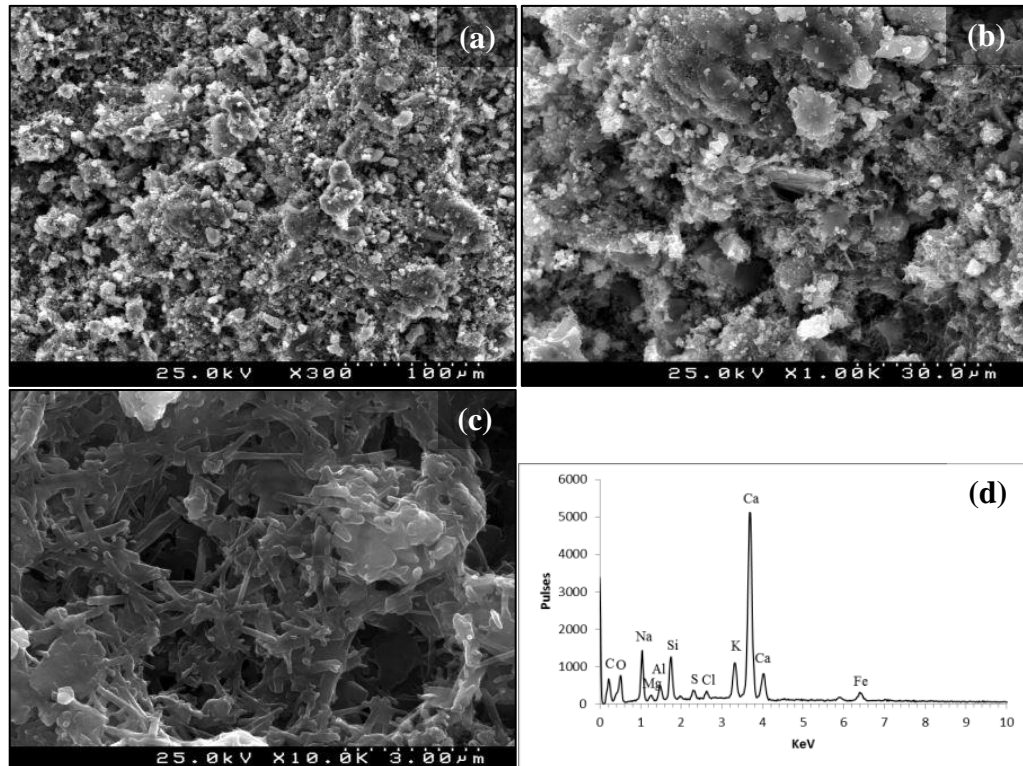


Figura 4.37 - Imagens da amostra F8A obtidas por MEV. (a) Ampliação de 300 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes. (c) Ampliação de 10000 vezes. (d) Análise química elementar da amostra c) efetuada por EDS.

As amostras F8B e F8A, têm a mesma composição, no entanto a utilização da CTB de finura granulométrica superior permitiu obter um material mais resistente mecanicamente (como se discutiu anteriormente) e que parece mostrar microestrutura mais difusa/amorfa (Figura 4.38).

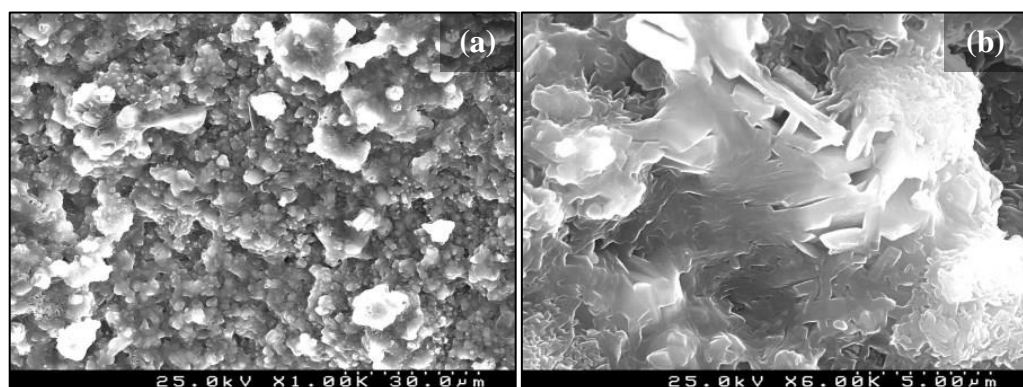


Figura 4.38 - Imagens da amostra F8B obtidas por MEV. (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 6000 vezes.

A Figura 4.39 apresenta a microestrutura da amostra F8C, enquanto o EDS revela a presença maioritária de cálcio e de sódio.

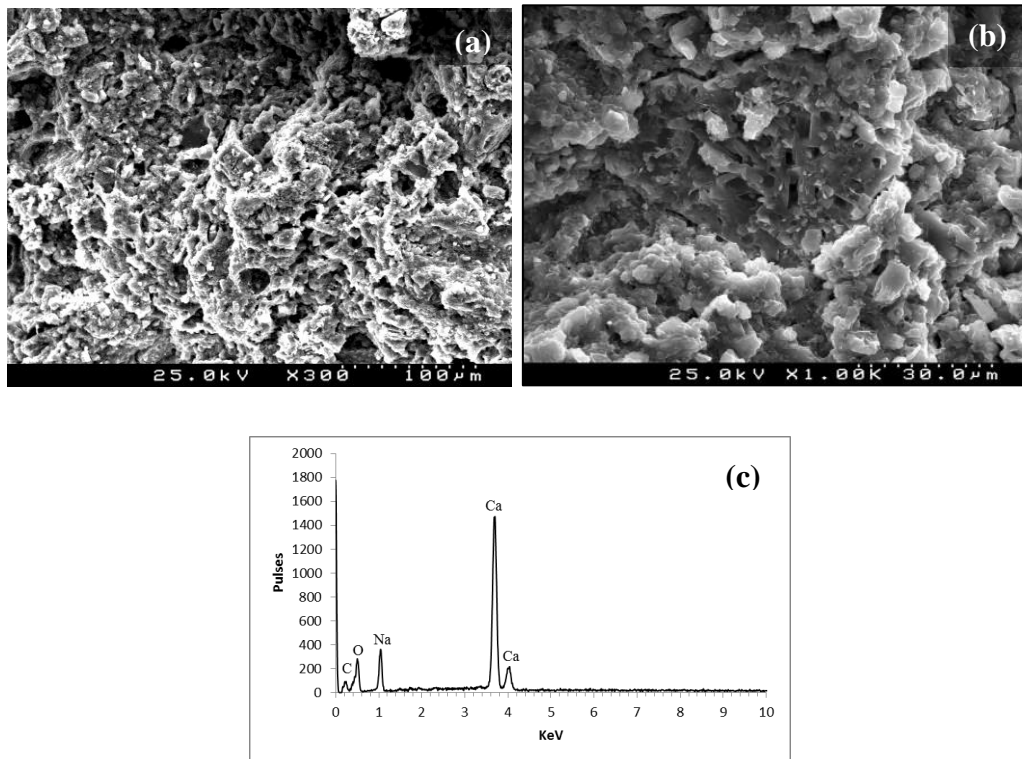


Figura 4.39 - Imagens da amostra F8C obtidas por MEV. (a) Ampliação de 300 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes. (c) Análise química elementar da amostra b) efetuada por EDS.

A microestrutura da amostra F9B parece ser mais heterogénea do que a F9D que deverá estar associada à distribuição granulométrica das partículas. As micrografias permitem visualizar diferentes produtos (Figura 4.40). O recurso à análise por EDS indica a presença de silício, cálcio e alumínio no ponto 1, sendo o ponto 2 constituído maioritariamente por sódio.

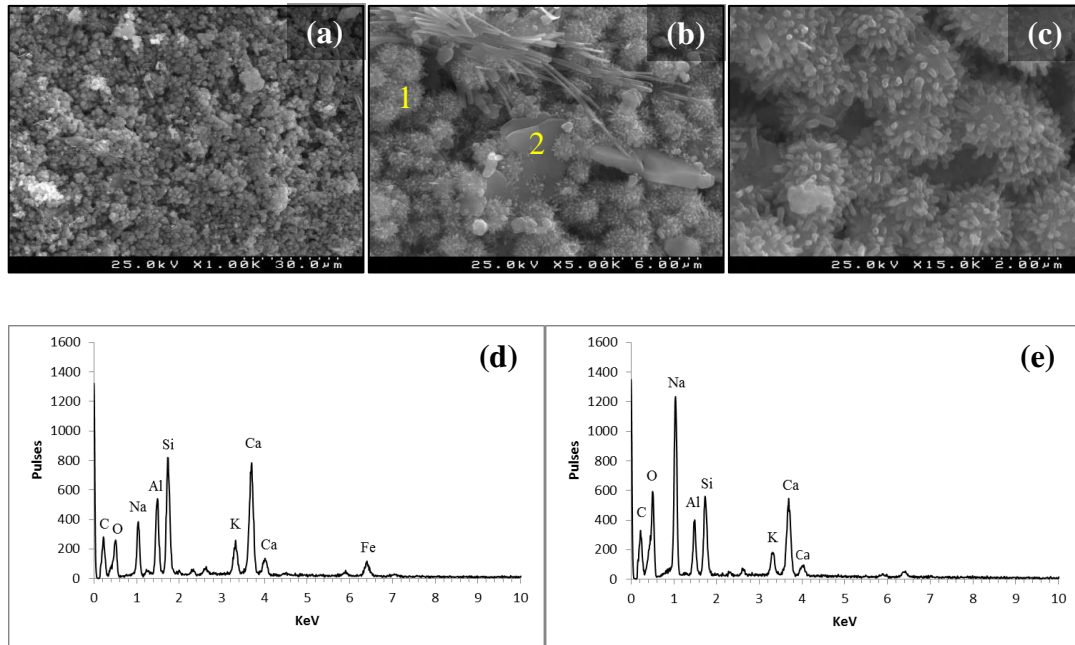


Figura 4.40 - Imagens da amostra F9B obtidas por MEV. (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 5000 vezes. (c) Ampliação de 15000 vezes. (d) Análise química elementar da amostra F9B b)1 efetuada por EDS. (e) Análise química elementar da amostra b)2 efetuada por EDS.

As amostras F9C e F9D resultaram nos materiais com melhores propriedades mecânicas. A Figura 4.41(a), correspondente à amostra F9C, revela uma microestrutura porosa (35% - ver Tabela 4.7) e apresenta elevado teor em silício e alumínio. A amostra F9D apresenta uma microestrutura (Figura 4.42) mais uniforme, sendo semelhante a análise elementar.

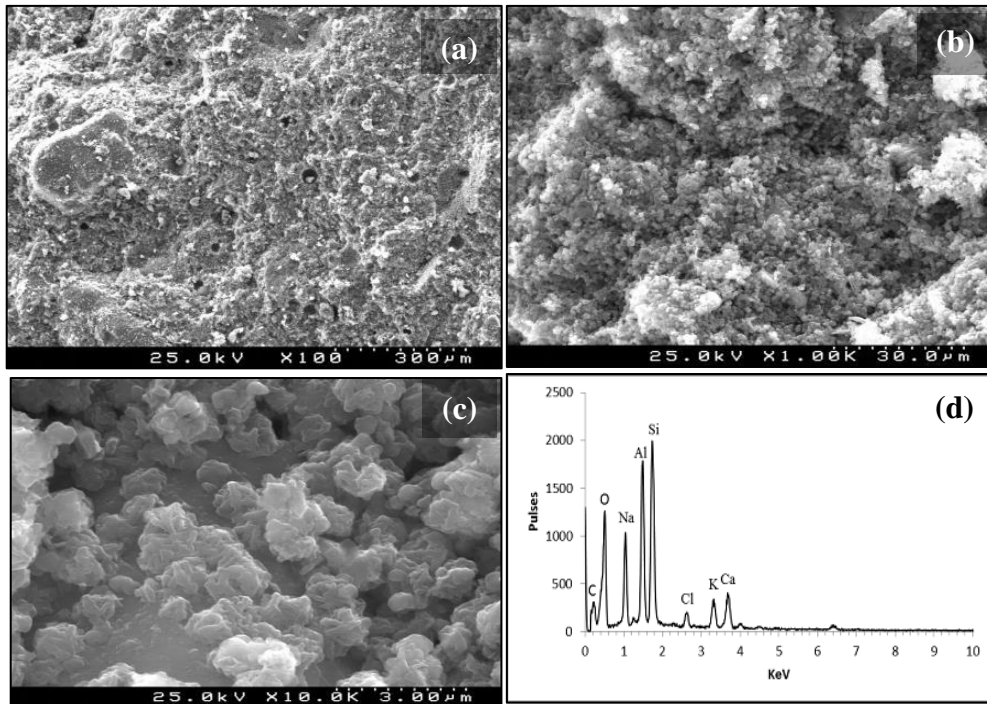


Figura 4.41 - Imagens da amostra F9C obtidas por MEV. (a) Ampliação de 100 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes. (c) Ampliação de 10000 vezes. (d) Análise química elementar da amostra F9C c) efetuada por EDS.

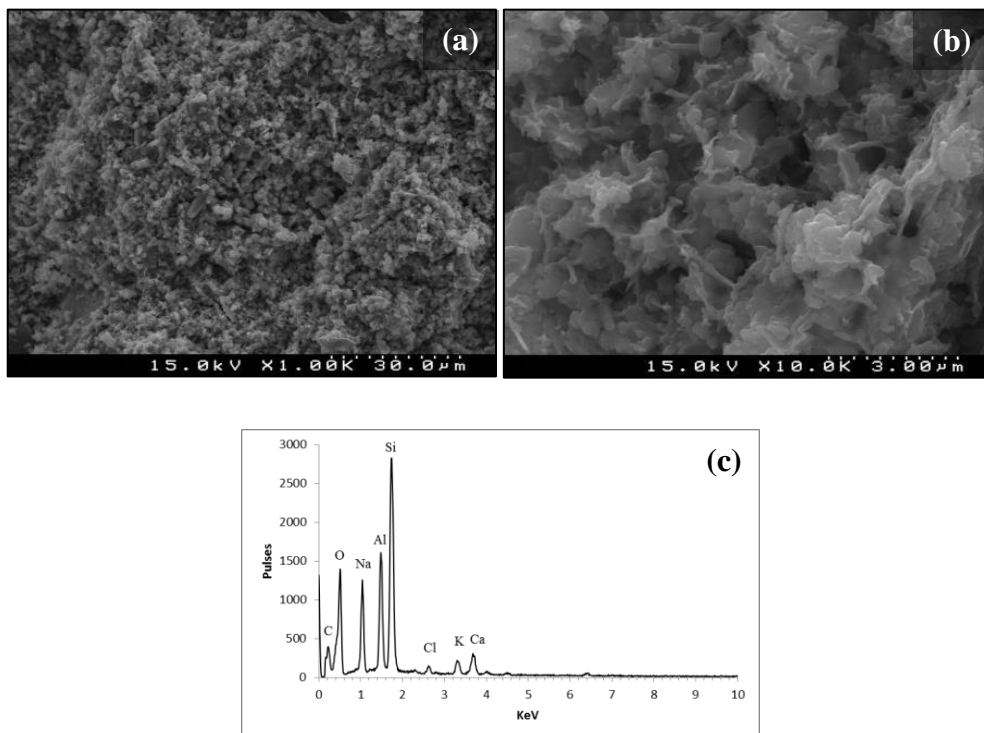


Figura 4.42 - Imagens da amostra F9D obtidas por MEV. (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 10000 vezes. (c) Análise química elementar efetuada por EDS.

4.2.5 Análise mineralógica

A difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais ativados alcalinamente após 28 dias de cura. A discussão tem por base as análises de caracterização mineralógica dos componentes, antes descritas, uma vez que a geopolimerização gera produtos essencialmente amorfos e, por isso, o que se observa são as fases cristalinas que já existiam nos componentes de cada formulação e, eventualmente, os produtos de reação.

No difratograma referente à formulação padrão (Figura 4.43) a única fase cristalina que se observa é o quartzo (SiO_2). No entanto, é visível a presença de fases amorfas, pois apresenta um índice de amorfismo entre 20° (2θ) e 40° (2θ), o que é característico deste tipo de materiais.

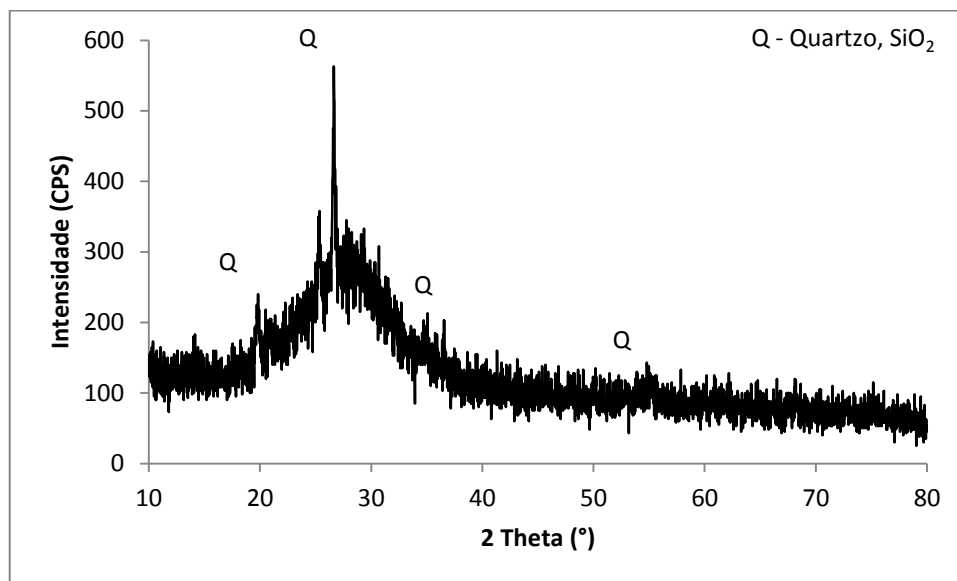


Figura 4.43 - Difratograma de raios X da formulação padrão (FP40).

Nas Figuras 4.44 a 4.46 apresentam-se os espectros obtidos para as amostras das últimas etapas (F8B, F9C, F9D) e que apresentam maior resistência mecânica.

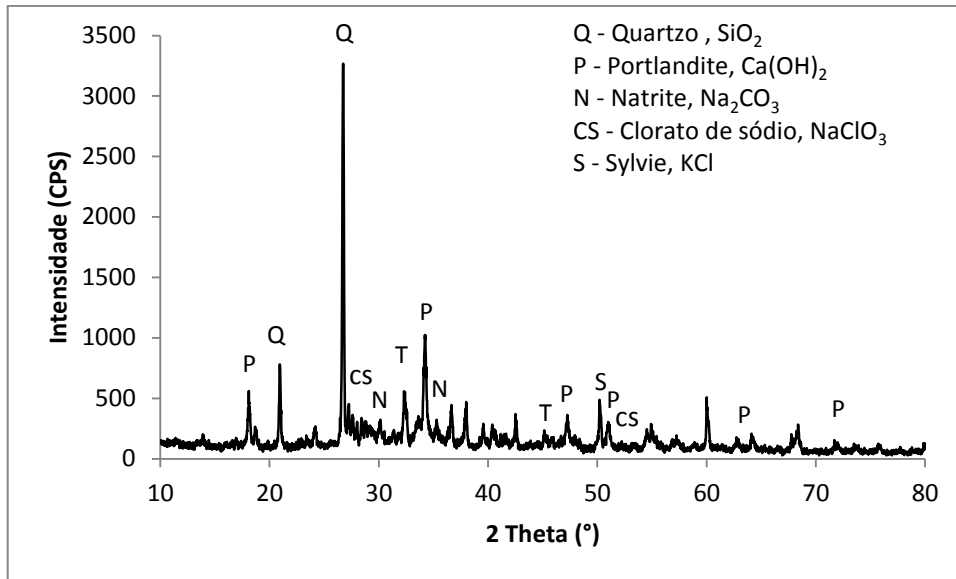


Figura 4.44 - Difratoograma de raios X da amostra F8B.

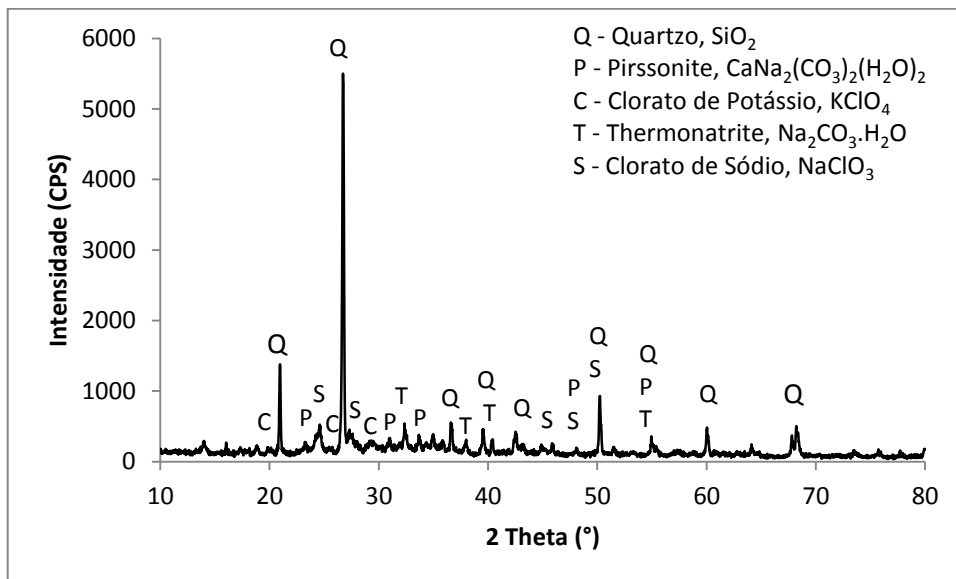


Figura 4.45 - Difratoograma de raios X da amostra F9C.

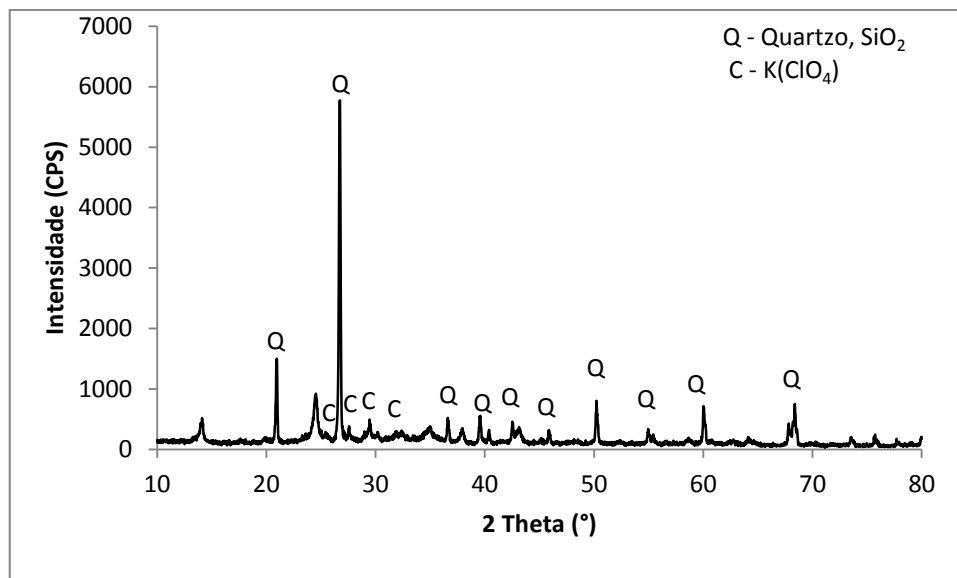


Figura 4.46 - Difratoograma de raios X da amostra F9D.

Nos difratogramas referentes às formulações F8B, F9C e F9D observa-se a presença de quartzo, o qual já tinha sido identificado nas cinzas volantes e que permanece após a ativação alcalina, existindo variações na intensidade dos picos. Apesar da ativação alcalina gerar fases amorfas, é evidente a permanência das fases cristalinas presentes nos resíduos. No entanto, identifica-se a presença de sais solúveis, como por exemplo, carbonato de sódio (Na_2CO_3) e portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], o que influencia e contribui para a diminuição da resistência mecânica e pode prejudicar a durabilidade das estruturas.

A adição de soluções fortemente alcalinas aos resíduos (cinzas volantes e *dregs*) que contêm sais (cloretos, sulfatos) em concentração significativa promove a rápida dissolução destes e, como consequência, o pH da solução ativadora diminui devido à remoção dos íons OH^- , afetando a reação de geopolimerização.

O gráfico da Figura 4.47 diz respeito à formulação F7E, a qual tem uma elevada quantidade de *dregs*. Como estes são constituídos por carbonatos, hidróxidos e sulfuretos, sobretudo de Na e de Ca, adicionou-se um elevado teor em sais. No entanto, observa-se o amorfismo que já existia nos reagentes de partida. O amorfismo pode significar aumento da reação de geopolimerização, uma vez que se alterou a ordem de mistura dos resíduos, ou seja, as cinzas reagiram com o ativador e só depois foram adicionados os *dregs* (ao

invés da fase 1 onde os resíduos foram misturados em simultâneo), de forma a aumentar a extensão da reação e assim melhorar o seu desempenho estrutural.

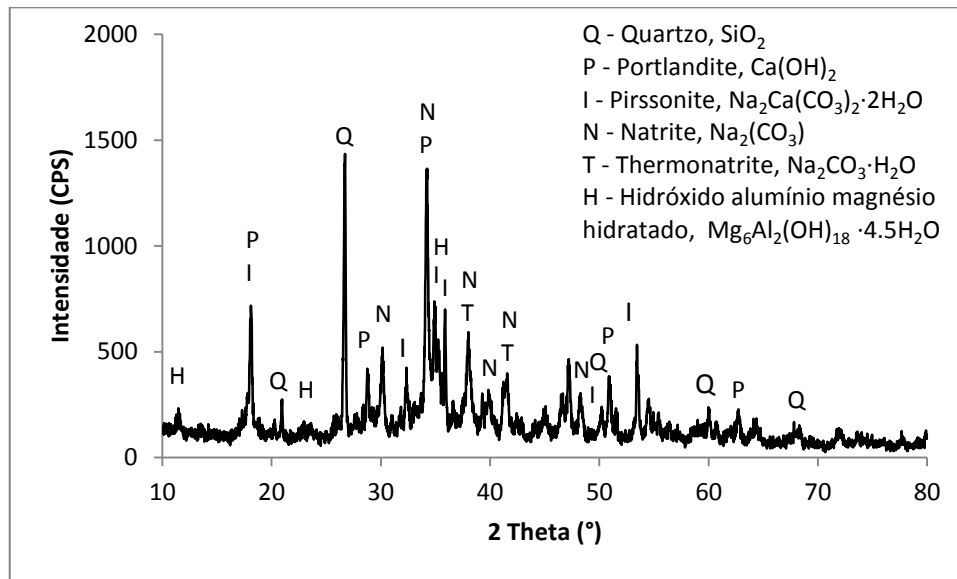


Figura 4.47- Difratoograma de raios X da amostra F7E.

4.2.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

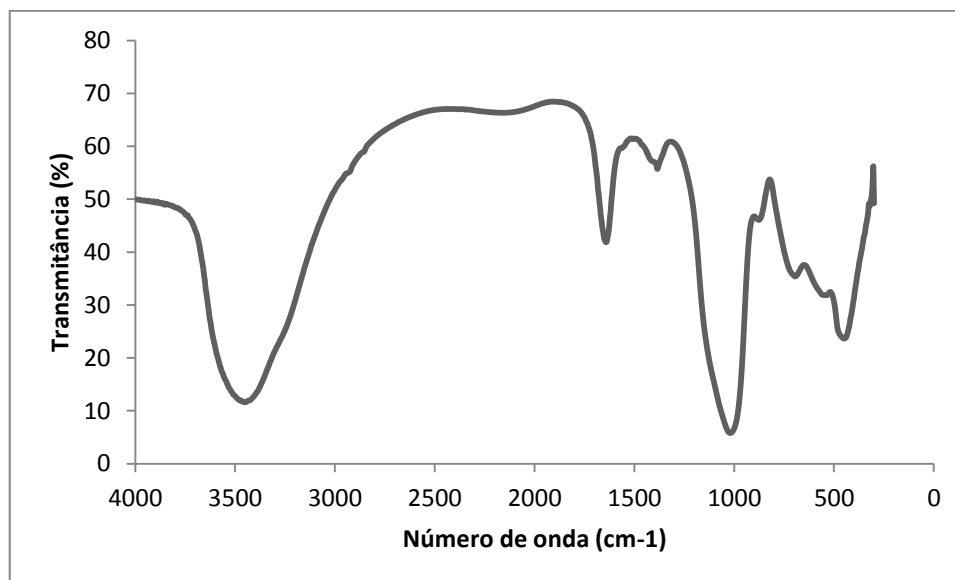
A Tabela 4.16 apresenta os valores das bandas de infravermelhos característicos dos materiais geopoliméricos, indicados na literatura [44], de forma a auxiliar a interpretação dos espectros agora obtidos, da amostra padrão, de amostras selecionadas com base nas melhores resistências mecânicas das formulações da 2ª fase (F1F) e da 6ª fase (F9C e F9D) e de uma amostra à base de *dregs* (F8C) – ver Figuras 4.48 a 4.53. A análise do espectro relativo à F8A serviu de comparação com a F8C.

Tabela 4.16 - Bandas vibracionais nos infravermelhos características dos materiais geopoliméricos

[44].

λ (cm ⁻¹)	Tipo de ligação
3700-3600	Estiramento (-OH)
3600-2200	Estiramento (-OH, HOH)
1700-1600	Deformação angular (HOH)
1200-950	Estiramento assimétrico (Si-O-Si e Al-O-Si)
1100	Estiramento assimétrico (Si-O-Si)
850	Estiramento Si-O, Flexão OH (Si-OH)
795	Estiramento simétrico (Si-O-Si)
688	Estiramento simétrico (Si-O-Si e Al-O-Si)
520-532	Rotação
424	Deformação angular (Si-O-Si e O-Si-O)

Pretendeu-se identificar os tipos de ligação presentes nos materiais produzidos pela análise dos espectros obtidos pelo FT-IR e verificar a presença ou não de ligações características dos materiais geopoliméricos, na tentativa de averiguar as diferenças entre as várias amostras e aferir o nível de geopolimerização.

**Figura 4.48 - Espectro do FT-IR da amostra FP40 após 28 dias de cura.**

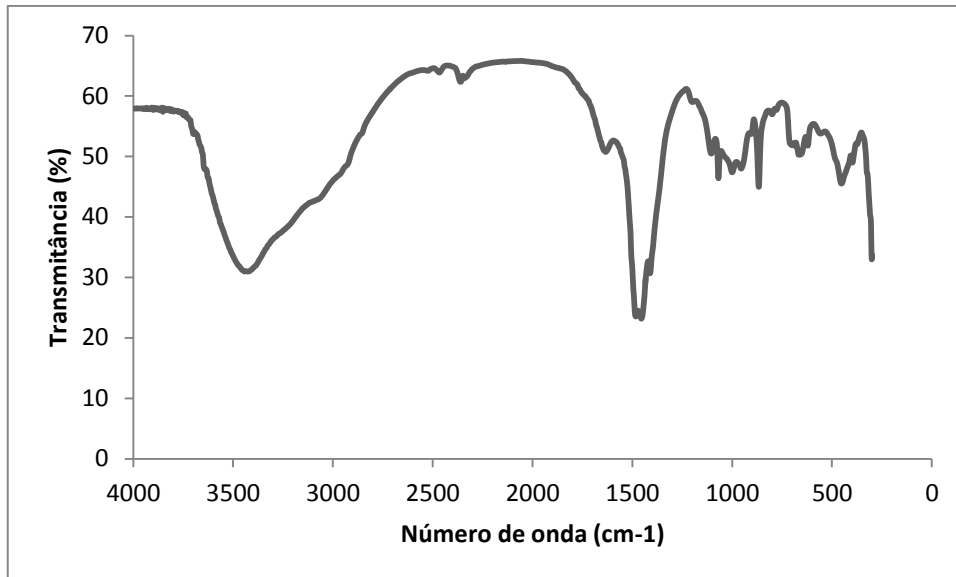


Figura 4.49 - Espectro do FT-IR da amostra F1F após 28 dias de cura.

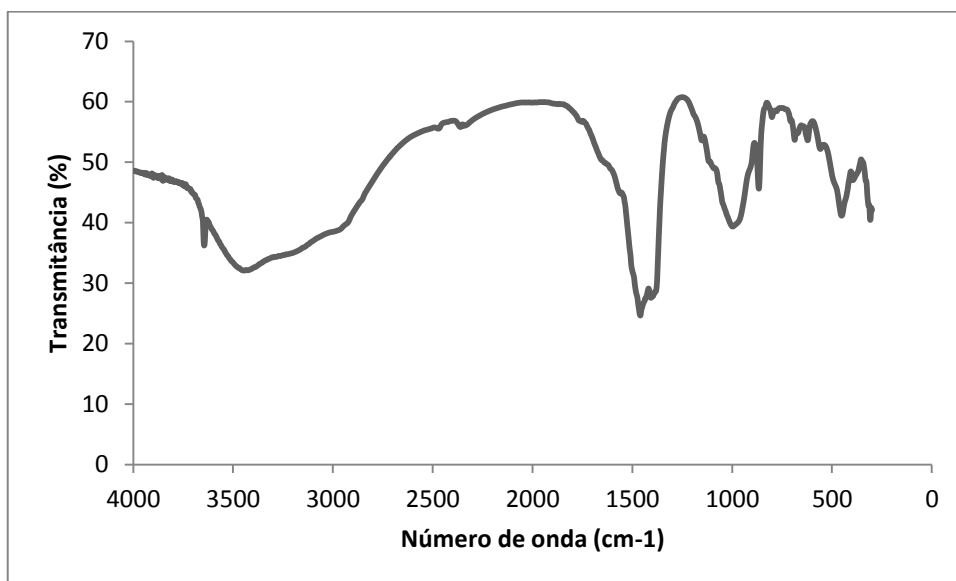


Figura 4.50 - Espectro do FT-IR da amostra F8A após 28 dias de cura.

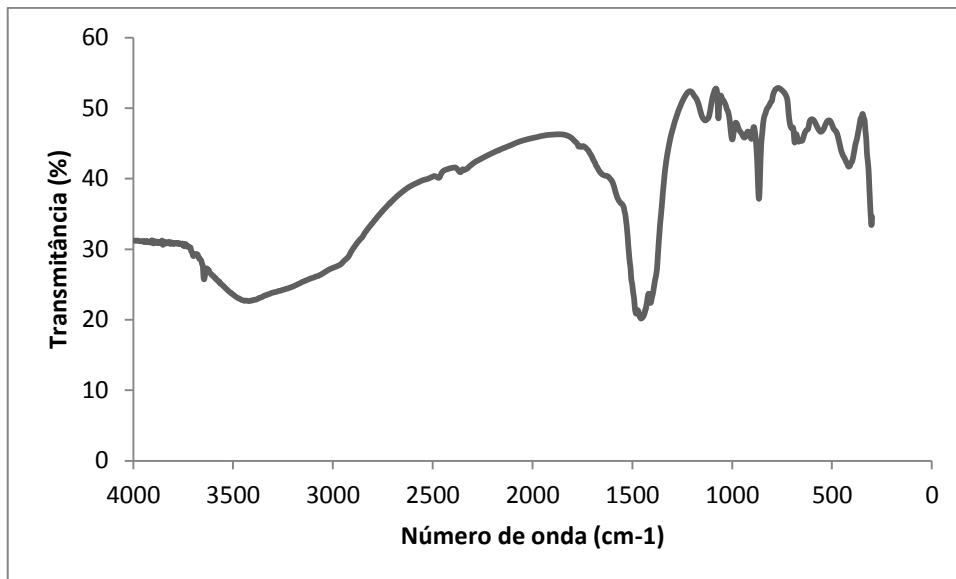


Figura 4.51 - Espectro do FT-IR da amostra F8C após 28 dias de cura.

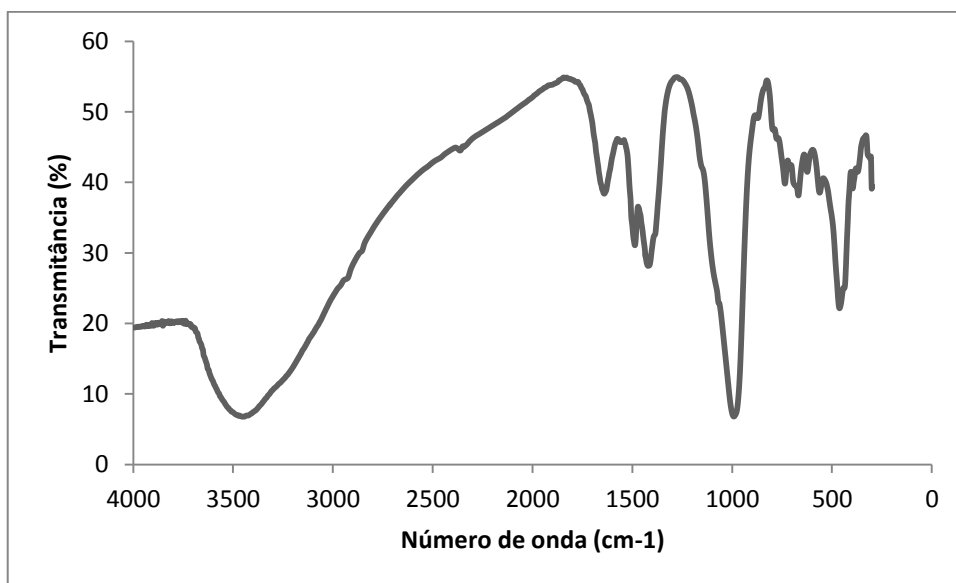


Figura 4.52 - Espectro do FT-IR da formulação F9C após 28 dias de cura.

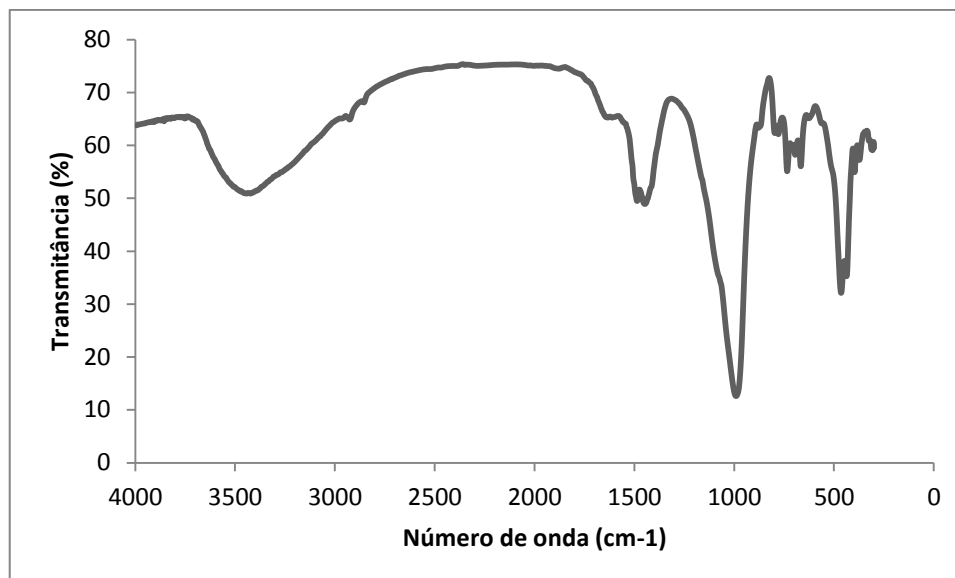


Figura 4.53 - Espectro do FT-IR da amostra F9D após 28 dias de cura.

Todas as amostras revelam a existência de bandas de absorção na região de 3500 e 1650 cm^{-1} , que sugerem a presença de moléculas de água.

A banda na região entre 1459 e 1500 cm^{-1} é atribuída à ligação C-O, característica dos carbonatos eventualmente presentes, como por exemplo, carbonato de sódio (Na_2CO_3) [65,66].

O pico na região de 1000 cm^{-1} , que envolve as vibrações características das ligações com silício, alumínio e oxigênio (Si-O-Si e Al-O-Si), é visível em todas as amostras, com exceção da F1F e F8C. Nestas, as bandas nesta região são quase imperceptíveis, mas revelam por outro lado revelam um pico por volta de 865 cm^{-1} que indica a presença de ligações Si-O e Si-OH. Como a magnitude das bandas entre 950 e 1200 cm^{-1} se relaciona com a extensão da reação de geopolimerização, estes resultados sugerem uma reatividade incipiente nas amostras F1F e F8C, por mecanicamente serem as amostras das mais frágeis entre as analisadas neste ponto. A presença de *dregs* inibe o desenvolvimento da reação de polimerização. Ao invés, as formulações F9C e F9D apresentam picos bem marcados, em consonância com a sua resistência mecânica superior (Tabela 4.14).

4.2.7 Condutividade térmica

Os materiais geopoliméricos apresentam estabilidade e baixa condutividade térmica devido ao seu carácter inorgânico e à porosidade, permitindo a sua aplicação em locais onde há necessidade de resistência a altas temperaturas [67]. A Tabela 4.17 apresenta os valores da condutividade térmica de algumas das formulações preparadas neste trabalho.

Tabela 4.17 - Valores de condutividade térmica.

Formulações	Condutividade térmica k (W/mK)
FP40	0,29
F1B	0,31
F1E	0,42
F1F	0,62
F2A	0,21
F2C	0,68
F2E	0,22
F2F	0,34
F2G	0,54
F3A	0,05
F4A	0,11
F6A	0,40
F7A	0,57
F7B	0,27
F7C	0,65
F7D	0,59
F7E	0,51
F8B	0,64
F8C	0,58
F9A	0,33
F9B	0,20
F9C	0,15

A densidade e porosidade é geralmente correlacionada com a condutividade térmica, ou seja, geralmente esta será tanto menor quanto maior for a porosidade do material [68].

Com base nos resultados obtidos, constata-se que as amostras que possuem menor densidade e maior porosidade têm tendência a exibir valores de condutividade térmica inferiores e, logo, melhor isolamento térmico.

A amostra da formulação padrão (FP40) apresenta uma condutividade térmica de 0,29 W/mK. No entanto, os menores valores foram observados para as amostras F3A, F4A, F9C, F9B e F2E que exibem, respetivamente, 0,05; 0,11; 0,15; 0,20 e 0,22 W/mK.

As amostras F3A e F4A exibem menor condutividade térmica devido à incorporação de fibras de celulose que possuem excelentes propriedades para aplicações de isolamento térmico, uma vez que têm uma baixa densidade e originam materiais com elevada porosidade.

Por outro lado, para as amostras que apresentam inferiores propriedades isolantes sugere-se a aplicação como blocos, assim desta forma aumenta a espessura e diminui a condutividade térmica devido à elevada porosidade.

Materiais orgânicos tais como fibras de celulose, de algodão e de madeira têm sido amplamente investigados para o desenvolvimento de materiais isolantes [69].

Segundo a literatura, foram estudados materiais à base de cinzas volantes com uma condutividade térmica de 0,0721 W/mK [68].

4.2.8 Testes de durabilidade em meio ácido

Este ensaio teve como finalidade estudar a durabilidade dos materiais geopoliméricos preparados neste trabalho quando imersos em meio ácido, mais concretamente quando colocados em contacto com uma solução de ácido acético 5% (em volume) com um pH de 2,17. A perda de massa, a estabilidade dimensional, a cor e o pH da solução foram os parâmetros avaliados.

Ao longo do tempo de imersão as amostras mantiveram o seu tamanho mas a sua cor alterou-se ligeiramente e, em simultâneo, verificou-se o aparecimento de um depósito no meio líquido. A Figura 4.54 mostra o aspeto e a cor dos provetes FP40, F1C, F6A, F7A e F7C antes e após imersão. Observa-se a presença de fissuras e fraturas na amostra padrão

(FP40), enquanto as amostras F1C e F7A revelam eflorescências à superfície. As amostras F1C e F7C apresentam alteração do seu aspeto superficial. A amostra F6A apresenta uma ligeira alteração da cor.

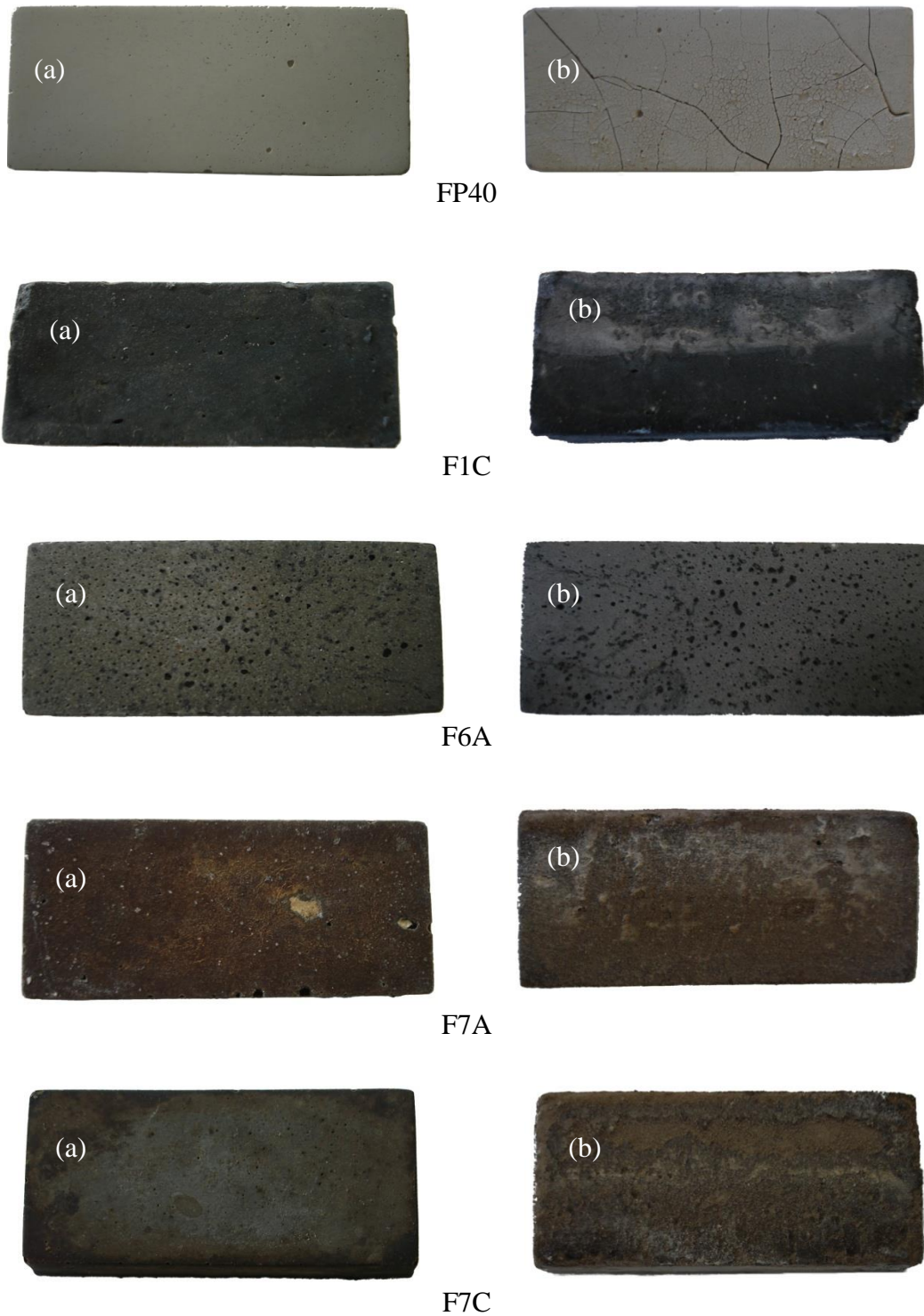


Figura 4.54 - Imagens das amostras antes da imersão (a) e após 30 dias de imersão (b).

Os valores da perda de massa ao longo deste ensaio variam com o tipo de amostra, como se pode verificar na Figura 4.55.

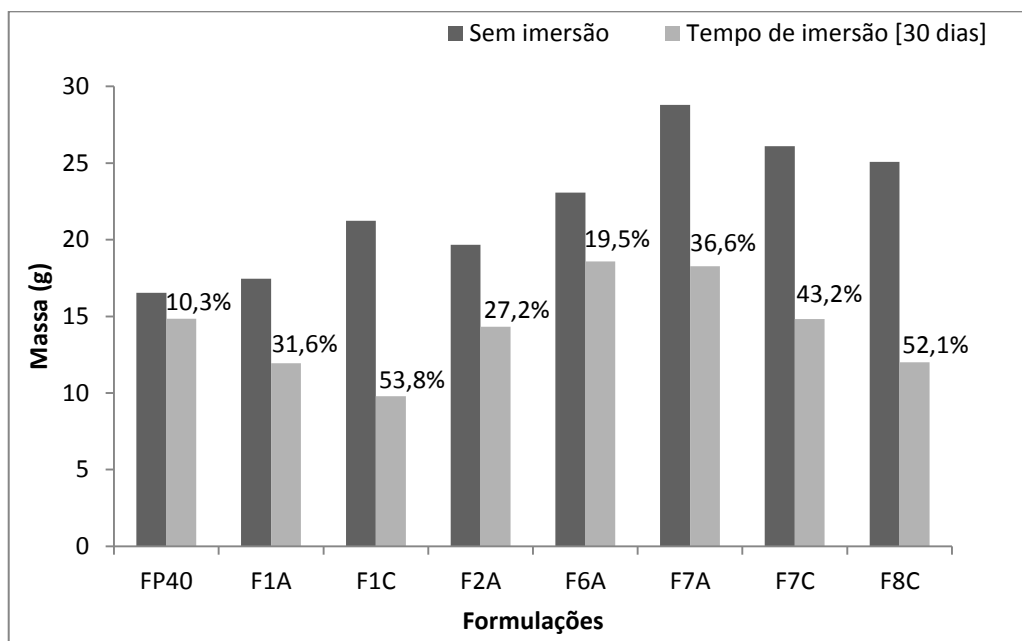


Figura 4.55 - Peso antes e após imersão.

As amostras F1C e F8C apresentaram uma diminuição significativa da massa após 30 dias de imersão, a qual foi aproximadamente 54 e 52%, respetivamente. Entre as amostras preparadas com resíduos a que apresentou menor perda de massa foi a F6A com cerca de 19,50%, sendo a da amostra padrão inferior (10,3%).

As perdas de massa mais significativas registaram-se nas amostras com maiores teores em *dregs*, como é o caso das amostras F1C e F8C. Por outro lado, as amostras com maior quantidade de CTB apresentam menor perda de massa, como é o caso de F2A e F6A. A perda de massa relaciona-se então com o grau de reatividade/polimerização ocorrido no material.

A comparação entre as amostras F1C e F1A traduz a influência da concentração do ativador nos materiais. Observa-se que, ao contrário do que seria expectável, uma vez que maior concentração causa maior polimerização e, por isso, deveria gerar menor perda de massa e maior estabilidade, aumentando a concentração do ativador, de 10 M para 14 M, a perda de massa aumenta de 31,6% para 53,8%.

Nos casos em que se utilizou um ativador composto (hidróxido e silicato de sódio) a perda de massa é menor do que a observada nas formulações com ativador simples (hidróxido de sódio). Isto verifica-se analisando as amostras F6A (ativador composto) e F2A (ativador simples). Isto deve-se ao aumento da extensão da reação de geopolimerização verificada com o uso do ativador composto, assim como de metacaulino, gerando materiais mais resistentes.

A porosidade é um parâmetro relevante na definição da resistência estrutural e durabilidade. A amostra F1C possui 47% de porosidade e apresenta uma perda de massa próxima de 54%, já a amostra F6A, com 20% de porosidade, exibe um valor significativamente mais baixo (19,50%).

Entre outras razões para a diminuição do peso dos provetes, salienta-se a presença de sais solúveis e o elevado teor em Ca, proveniente dos resíduos (cinzas volante de classe C).

No entanto, as perdas de massa são muito significativas em comparação com os resultados reportados na literatura. Por exemplo, Bakharev utilizou para preparar geopolímeros cinzas volantes ativadas com hidróxido de sódio e realizou um ensaio em meio ácido tendo observado perdas de massa até 10% [70].

Apesar da utilização dos resíduos em estudo conforme recebidos da fábrica com o objetivo de valorizar sem qualquer tipo de tratamento de forma a não associar custos, aponta-se a conveniência da sua lavagem prévia para diminuir o teor em sais (cloretos e sulfatos). A presença de sais solúveis afeta a reação de geopolimerização e pode alterar as propriedades e comportamento do produto final. Logo, é de esperar que também influenciem o comportamento neste tipo de ensaio.

Segundo a literatura, os materiais geopoliméricos preparados com cinzas volantes da classe F, que contêm muito baixo teor em cálcio (3 a 4% de CaO), apresentam melhor desempenho e possuem elevada durabilidade em meio ácido [70].

Os resultados deste ensaio (Figura 4.56) mostram que o pH da solução de ácido acético (CH_3COOH) aumenta consideravelmente nos primeiros dias, estabilizando sensivelmente a partir do 5º dia.

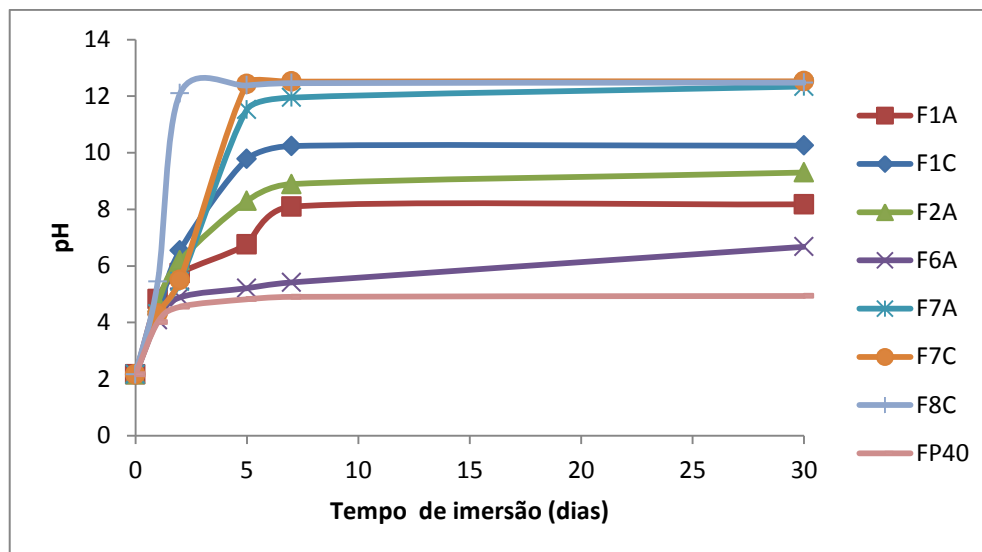


Figura 4.56 - Variação do pH do meio ácido durante o tempo de contacto com as amostras.

O valor do pH de equilíbrio da solução difere bastante de amostra para amostra. O menor valor (pH~5) é observado para a amostra FP40 e o maior (pH~12) no contacto com as amostras F7A, F7C e F8C. De entre as amostras preparadas com resíduos, a F6A é a que causa menor aumento de pH da solução ácida.

O aumento do valor de pH resulta da natureza (fortemente) alcalina destes materiais e da presença de sais solúveis (também básicos). As amostras FP40 e F6A são as que exibem maior grau de polimerização e mais resistentes mecanicamente, gerando menores aumentos do pH. Pelo contrário, as amostras F7A, F7C e F8C são as que mais aumentaram o valor do pH. Analisando a Tabela 3.10 relativa às razões molares concluiu-se que apresentam valores inferiores para a razão H_2O/Na_2O , e que são as que mais se afastam do limite (10-25), o que significa que têm teor superior em Na_2O . Logo, o excesso de sódio pode estar relacionado com os resultados obtidos para a variação do pH.

Apesar do fraco comportamento em meio ácido e da elevada perda de massa, as amostras mostraram uma certa estabilidade dimensional. Tendo em conta os resultados obtidos pode-se ponderar a sua aplicação como corretores de pH.

4.2.9 Testes de remoção de chumbo por filtração

Na Tabela 4.18 apresentam-se os resultados obtidos por espectroscopia de absorção atômica para o elemento chumbo (Pb) presente na fase líquida resultante da filtração. Para cada ensaio foi calculada a percentagem de remoção de Pb e medido o valor de pH das fases líquidas analisadas.

Tabela 4.18 - Percentagem de remoção de chumbo.

Amostra	Pb (ppm)	Remoção de Pb (%)	pH
Solução inicial	493,00	-	5,58
FP40	1,96	99,81	10,79
F1C	79,76	84,02	12,49
F1D	1,87	99,82	12,53
F1F	37,02	92,69	12,49
F2C	60,14	88,00	12,62
F2D	36,68	92,76	12,48
F2F	31,78	93,76	12,46
F2G	26,38	94,85	12,41
F7A	37,94	92,51	12,59
F7C	5,80	99,03	12,83
F8A	21,38	95,87	12,74
F8C	6,92	98,80	12,64
F9A	1,12	99,98	11,49
F9B	1,32	99,94	10,88
F9C	10,70	98,03	12,18
F9D	2,71	99,65	11,25

Como se pode constatar da análise da tabela anterior a amostra padrão (FP40) remove 99,8% de Pb, que se relaciona com a sua elevada porosidade (~48%). As amostras geopoliméricas preparadas à base de resíduos industriais promovem uma remoção de Pb entre 84% e 99%. No entanto, é de referir que 7 das 15 formulações de geopolímeros preparadas neste trabalho promovem uma remoção do Pb superior a 98%. Destacam-se as amostras F9A e F9B que removeram quase todo o chumbo (99,9%). Este comportamento está de acordo com o reportado na literatura pois Shaobin Wang et al. [71] referem o

geopolímero como um adsorvente poroso à base de aluminossilicatos, que possui elevada área superficial e elevado volume de poros e, por isso, elevada capacidade de adsorção.

Os resultados obtidos permitem constatar que as amostras curadas a temperatura mais elevada apresentam maior eficiência na remoção do Pb. Por exemplo a formulação F1C curada a 40°C e F1D curada a 60°C exibem remoções de 84,02% e 99,82%, respetivamente.

Hernandez-Ramirez e Holmes avaliaram o desempenho de diferentes classes de materiais para aplicações no tratamento e descontaminação de águas residuais. Entre eles, mencionam os zeólitos e os resíduos inorgânicos (cinzas volantes) como sendo adequados para a remoção de iões metálicos, corantes e compostos orgânicos perigosos [72].

O pH da solução inicial é 5,58 e após passar pelas amostras aumenta para cerca de 12. Assim, devido à natureza alcalina dos geopolímeros, estes poderão ser vistos como possíveis corretores de pH.

A amostra FP40 promoveu um aumento do pH maior neste ensaio do que nos ensaios de durabilidade em meio ácido. Isto deve-se ao facto de as condições do ensaio terem sido diferentes pois utilizou-se uma razão sólido/líquido superior. Salienta-se também o facto de neste ensaio o material se ter fragmentado ligeiramente, promovendo desta forma o aumento da área superficial e logo a área exposta.

Em geral, os ensaios de filtração permitiram concluir que os distintos geopolímeros desenvolvidos neste trabalho por ativação alcalina de resíduos industriais removem o chumbo de forma eficiente. Assim, a remoção de substâncias tóxicas, no tratamento de efluentes ou águas residuais, é uma aplicação com elevado potencial para os materiais desenvolvidos.

Gupta e Ali desenvolveram um adsorvente eficaz e económico a partir de cinzas volantes para a remoção de chumbo tendo obtido 96% de remoção [73].

4.2.10 Testes de lixiviação

Os provetes de algumas das formulações preparadas foram submetidos a testes de lixiviação. As concentrações de alguns metais pesados (Cd, Cr e Pb) nos eluatos estão indicadas na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Concentrações de espécies metálicas nos eluatos resultantes da lixiviação das amostras geopoliméricas preparadas.

Amostras	pH	Condutividade (mS/cm)	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Pb (ppm)
F1B	12,60	56,00	0,014	0,405	0,325
F1C	12,71	60,80	0,013	0,178	0,590
F1D	12,71	92,00	0,031	1,209	0,455
F1E	12,64	51,00	0,018	0,425	0,310
F1F	12,54	51,10	0,017	0,198	1,118
F1G	12,55	45,90	0,019	0,288	0,662
F2A	12,25	35,40	0,013	0,154	0,279
F2C	12,62	53,00	0,004	0,134	0,433
F2D	12,69	61,60	0,020	0,479	0,456
F2E	12,10	34,00	0,003	0,153	0,225
F2F	12,64	50,90	0,012	0,158	0,361
F2G	12,55	43,40	0,007	0,164	0,445
F6A	11,64	13,24	0,002	0,071	0,212
F7A	12,65	60,50	0,078	0,078	0,390
F7C	12,73	63,20	0,089	0,089	0,399
F7D	12,70	79,10	0,045	0,451	0,612
F8B	12,66	51,50	0,059	0,059	0,275
F9A	11,84	13,13	0,113	0,113	0,185
F9C	12,54	37,20	0,171	0,171	0,298

A Tabela 4.20 apresenta os resultados referentes à fixação de cádmio, crômio e chumbo nas amostras com melhores resultados da Tabela 4.19.

Tabela 4.20 - Crômio, cádmio e chumbo removido de amostras por lixiviação.

Amostra	Crômio inicial (mg)	Crômio removido (mg)	Fixação de crômio (% em peso)
F8B	0,759	0,0059	99,2
F6A	0,794	0,0071	99,1
F7A	0,731	0,0078	98,9
Amostra	Cádmio inicial (mg)	Cádmio removido (mg)	Fixação de cádmio (% em peso)
F6A	0,008	0,0002	97,4
F2E	0,008	0,0003	96,4
F2C	0,008	0,0004	95,2
Amostra	Chumbo inicial (mg)	Chumbo removido (mg)	Fixação de chumbo (% em peso)
F6A	0,570	0,0212	96,3
F9A	0,570	0,0225	96,3
F8B	0,690	0,0275	96,0

A análise dos valores obtidos permite concluir que as diversas formulações dos geopolímeros analisados fixam espécies tóxicas, entre elas, os elementos cádmio (Cd), crômio (Cr) e chumbo (Pb), pois as quantidades removidas foram baixas (Tabela 4.20).

No entanto, constata-se pelos resultados das amostras testadas que existe uma tendência de fixação superior com a diminuição da porosidade. A amostra F8B apresenta valores de 99,2 e 96% para a fixação de crômio e chumbo, respectivamente, sendo a amostra com menor volume de poros e a das mais resistentes mecanicamente (4,85 MPa à compressão).

Destaca-se F6A como a amostra que fixou maior percentagem de Cd e Pb (97 e 96%), fixando cerca de 99% de Cr. Apresenta-se com elevada eficiência na imobilização de metais pesados, constatando-se ser a amostra à base de resíduos com resistência mecânica superior e porosidade aparente na gama de 20%. Relembra-se que esta amostra foi obtida a partir da ativação com hidróxido e silicato de sódio.

Segundo a literatura, a imobilização de metais pesados pode ocorrer através da combinação do encapsulamento físico e da ligação química na fase amorfa da matriz geopolimérica [8].

A eficiência de imobilização está fortemente relacionada com a microestrutura, particularmente com a distribuição de tamanho de poros, forma dos poros e porosidade total [74]. Em geral, matrizes com maior eficiência em termos de imobilização têm menor porosidade, bem como maior resistência à compressão [8].

A imobilização de metais pesados em geopolímeros tem sido estudada. Por exemplo, Palomo et al. [75] investigaram a capacidade de fixação de elementos tóxicos (crômio e chumbo) através a ativação alcalina de cinzas volantes. Zhang et al. avaliaram a capacidade de imobilização de metais pesados em geopolímeros usando metacaulino e cinzas volantes e observaram, através de ensaios de lixiviação, que os geopolímeros podem imobilizar eficazmente os iões de Cu e Pb, atingindo uma eficiência de 90% [76].

Os resultados obtidos para geopolímeros preparados com diferentes tipos de resíduos são superiores aos valores que constam na literatura.

CAPÍTULO V

5. Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

5.1 Conclusões

Neste trabalho, foram desenvolvidos materiais à base de resíduos da indústria de celulose provenientes do grupo Portucel/Soporcel, nomeadamente cinzas volantes provenientes da instalação de cogeração de energia/vapor (CA5) e da central termoelétrica de biomassa (CTB), *dregs* resultantes do circuito de recuperação química, lamas primárias (LP) resultantes do tratamento primário de efluentes e efluente alcalino procedente da produção da pasta crua.

O principal objetivo consistiu na linha de valorização dos resíduos tal como são gerados na empresa, de forma a contribuir para a procura de soluções alternativas à deposição em aterro.

A geopolimerização ou ativação alcalina foi a técnica utilizada para processar materiais a partir dos resíduos em questão, sendo utilizado o hidróxido de sódio e, ocasionalmente, o silicato de sódio como ativadores.

Na primeira parte do trabalho (6ª fase) pretendeu-se sintetizar geopolímeros compostos essencialmente por resíduos, pelo que as razões molares não foram consideradas. O principal objetivo foi obter geopolímeros que garantissem o maior escoamento possível dos resíduos do gPS, em particular dos *dregs*, uma vez que é premente encontrar uma aplicação para este resíduo.

Na segunda parte do trabalho foram desenvolvidas formulações com cinzas volantes e metacaulino com razões molares coerentes com as referidas na literatura.

No trabalho efetuado concluiu-se que a ativação alcalina depende de inúmeros parâmetros, em particular das condições de cura, da razão sólido/líquido, da granulometria das matérias-primas e das razões molares entre os vários óxidos. O tempo e a ordem de mistura também são fatores a ter em conta. Um tempo de mistura mais longo, a adição dos sólidos ao líquido (e não o contrário), a secagem e moagem dos resíduos favorecem o grau de homogeneidade da mistura, promovendo uma maior extensão da reação de

geopolimerização. A crivagem, a 63 μm da CTB, permitiu obter materiais com melhores propriedades mecânicas dado que aumentou a sua reatividade dada a maior área superficial específica. A utilização das razões molares referidas na literatura permitiu obter materiais com melhores propriedades mecânicas (5,46 MPa à compressão e 5,26 MPa à flexão).

As amostras com maior percentagem de cinzas volantes CTB apresentam melhores resistências mecânicas, porque a nível composicional possuem maior percentagem de SiO_2 , maior alcalinidade e, por isso, apresentam maior aptidão para serem ativadas alcalinamente. No entanto, as cinzas volantes não apresentam o grau de amorfismo desejável, ao invés do metacaulino que devido à sua natureza química e estrutural asseguram elevada reatividade e, conseqüentemente, superior reforço estrutural.

O tipo e a concentração do ativador têm um papel determinante no desenvolvimento estrutural. A utilização do ativador composto (silicato de sódio e hidróxido de sódio) em conjunto com metacaulino gerou geopolímeros com maiores resistências à compressão e à flexão, 10,03 e 8,09 MPa respetivamente. A diferença dos valores das resistências mecânicas das amostras a partir apenas de resíduos e ativador simples (hidróxido de sódio) em relação às amostras desenvolvidas a partir de resíduos, metacaulino e ativador composto estará associada a uma reação de geopolimerização incompleta que poderá ser explicada pela falta de sílica reativa e pela insuficiência de alumina.

A razão sólido/líquido (S/L) tem uma grande influência nas propriedades dos materiais, verificada principalmente pelos resultados das propriedades físicas. Para uma menor razão S/L maior será a retração e a porosidade.

A impossibilidade de realizar a cura com controlo de humidade relativa pode também ter prejudicado quanto às propriedades mecânicas, principalmente para condições de cura à temperatura de 80°C.

No que se refere à utilização do efluente alcalino, constatou-se que não tem força iónica suficiente para ativar o material e, como tal, não promove o incremento das propriedades mecânicas. Por outro lado, como não se verificou a deterioração do comportamento mecânico, o uso do efluente cumpre essencialmente propósitos de natureza ambiental e

económica, dado que se pode escoar desta forma e evitam-se operações de tratamento antes do descarte no meio ambiente.

A introdução de lamas primárias não altera de forma acentuada as propriedades finais dos geopolímeros mas aumenta a resistência à flexão, apesar dos baixos valores obtidos. Isto deve-se à distribuição das fibras na matriz geopolimérica que promovem o reforço estrutural. Por outra parte, proporcionam materiais com retração inferior e com excelentes propriedades para isolamento térmico.

Em suma, este trabalho experimental contribuiu para o desenvolvimento de materiais sustentáveis que garantam a preservação das matérias-primas naturais utilizando resíduos para a preparação de geopolímeros. De entre as aplicações propostas salientam-se:

- (i) O isolamento térmico, pois as amostras apresentam baixa condutividade térmica, em particular as amostras com fibras introduzidas pelas lamas primárias. Por outro lado, para as amostras que apresentam inferiores propriedades isolantes sugere-se a aplicação como blocos;
- (ii) Sistemas de tratamento de águas residuais ou efluentes, uma vez que os materiais desenvolvidos possuem elevada capacidade de retenção de chumbo (99,9%), o que os torna excelentes absorventes e adequados para sistemas de filtração/descontaminação;
- (iii) Corretores de pH em sistemas de tratamento, como por exemplo, de águas residuais ou efluentes, uma vez que devido à elevada alcalinidade e libertação de sódio aumentam significativamente o valor do pH;
- (iv) Fixação de espécies tóxicas pois os ensaios de lixiviação permitiram verificar a sua excelente performance.

5.2 Sugestões de trabalhos futuros

Sugestões para desenvolvimentos futuros deste tema:

- Produção de geopolímeros recorrendo a outros ativadores alcalinos;
- Estudo de formulações que minimizem a tendência para formação de sais solúveis, estudando a sua natureza e atuando sobre as condições de preparação e cura das amostras;
- Lavagem dos resíduos, principalmente das cinzas volantes e dos *dregs*, de forma a eliminar os sais e tratamento térmico das cinzas volantes para aumentar o seu amorfismo e, logo, a sua reatividade;
- Estudo detalhado da influência das condições de cura nas propriedades dos materiais recorrendo à utilização de uma câmara climática (controlo da temperatura e da humidade relativa);
- Introdução de areias e estudo da influência da sua granulometria nas propriedades dos geopolímeros, em particular nas mecânicas;
- Avaliar o potencial dos geopolímeros para absorção acústica, de modo a verificar a sua aplicação para outros objetivos.

Referências Bibliográficas

1. Donatello, S., Fernández-Jimenez, A., and Palomo, A., *Very High Volume Fly Ash Cements. Early Age Hydration Study Using Na₂SO₄ as an Activator*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. 96(3): p. 900–906.
2. Lloyd, N., and Rangan, B.V., *Geopolymer Concrete: A review of development and opportunities*. 35th Conference on Our World in Concrete & Structures. 2010.
3. Kong, D.L.Y., Sanjayan, J.G., and Sagoe-Crentsil, K., *Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures*. Cement and Concrete Research, 2007. 37(12): p. 1583–1589.
4. Komnitsas, K., and Zaharaki, D., *Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry*. Minerals Engineering, 2007. 20(14): p. 1261–1277.
5. Habert, G., d’Espinose de Lacaillerie, J.B., and Roussel, N., *An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends*. Journal of Cleaner Production, 2011. 19(11): p. 1229–1238.
6. van Jaarsveld, J.G.S., van Deventer, J.S.J., and Schwartzman, A., *The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics*. Minerals Engineering, 1999. 12(1): p. 75–91.
7. Zhang, L., Ahmari, S., and Zhang, J., *Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers*. Construction and Building Materials, 2011. 25(9): p. 3773–3781.
8. Khale, D., and Chaudhary, R., *Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review*. Journal of Materials Science, 2007. 42(3): p. 729–746.
9. Xu, H., and van Deventer J.S.J., *Geopolymerisation of multiple minerals*. Minerals Engineering, 2002. 15(12): p. 1131–1139.
10. van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P., and Lukey, G.C., *Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products*. Journal of Hazardous Materials, 2007. 139(3): p. 506–513.
11. Cheng, T.W., and Chiu, J.P., *Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag*. Minerals Engineering, 2003. 16(3): p. 205–210.
12. Astutiningsih, S., and Liu, Y., *Geopolymerisation of Australian slag with effective dissolution by the alkali*. Proceedings of the World Congress Geopolymer. Saint Quentin, France; 2005. p. 69–73.

13. Yunsheng, Z., Wei, S., Qianli, C., and Lin, C., *Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer*. Journal of Hazardous Materials, 2007. 143(1–2): p. 206–213.
14. Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., and van Deventer, J.S.J., *Geopolymer technology: the current state of the art*. Journal of Materials Science, 2007. 42(9): p. 2917–2933.
15. Pinto, S.J.F., *Valorização de resíduos da indústria da celulose na produção de agregados leves*. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2005.
16. Santos, G.B., *Estudo da durabilidade de betão estrutural com resíduos industriais*. Tese de Mestrado, Universidade do Porto, 2012.
17. Monte, M.C., Fuente, E., Blanco, A., and Negro, C., *Waste management from pulp and paper production in the European Union*. Waste Management, 2009. 29(1): p. 293–308.
18. Ek, M., Gellerstedt, G., and Henriksson, G., *Pulp and Paper Chemistry and Technology*. 2009. p.335-382.
19. Castro, F., Vilarinho, C., Trancoso, D., Ferreira, P., Nunes, F., and Miragaia, A., *Utilisation of pulp and paper industry wastes as raw materials in cement clinker production*. International Journal of Materials Engineering Innovation, 2009. 1(1): p. 74–90.
20. Modolo, R.C.E., *Valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil*. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2006.
21. Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., and Jalali, S., *Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products*. Construction and Building Materials, 2008. 22(7): p. 1305–1314.
22. Davidovits, J., *30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs*. Geopolymer Conference, October 28-29. Melbourne, Australia, 2002.
23. Swanepoel, J.C., and Strydom, C.A., *Utilisation of fly ash in a geopolymeric material*. Applied Geochemistry, 2002. 17(8): p. 1143-1148.
24. Kumar, S., Kumar, R., Alex, T.C., and Brandopadhyay, A., *Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation*. Advances in Applied Ceramics, 2007. 106(3): p. 120-127.
25. Shi, C., Jiménez, A.F., and Palomo, A., *New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement*. Cement and Concrete Research, 2011. 41(7): p. 750–763.

26. Weng, L., Sagoe-Crentsil, K., *Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems*. Journal of Materials Science, 2007. 42(9): p. 2997–3006.
27. Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., and Jalali, S., *Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture*. Construction and Building Materials, 2008. 22(7): p. 1315–1322.
28. Brough, A.R., and Atkinson, A., *Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure*. Cement and Concrete Research, 2002. 32(6): p. 865–879.
29. Nazari, A., Khalaj, G., Riahi, S., Bohlooli, H., and Kaykha, M.M., *Prediction total specific pore volume of geopolymers produced from waste ashes by ANFIS*. Ceramics International, 2012. 38(4): p. 3111–3120.
30. Duxson, P., Mallicoat, S.W., Lukey, G.C., Kriven, W.M., and van Deventer, J.S.J., *The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. 292(1): p. 8–20.
31. Fernández-Jiménez, A., and Palomo, A., *Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator*. Cement and Concrete Research, 2005. 35(10): p. 1984–1992.
32. Fernández-Jiménez, A., Palomo, J.G., and Puertas, F., *Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour*. Cement and Concrete Research, 1999. 29(8): p. 1313–1321.
33. Puertas, F., and Fernández-Jiménez, A., *Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes*. Cement and Concrete Composites, 2003. 25(3): p. 287–292.
34. Pan, Z., Cheng, L., Lu, Y., and Yang, N., *Hydration products of alkali-activated slag–red mud cementitious material*. Cement and Concrete Research, 2002. 32(3): p. 357–362.
35. Pan, Z., Li, D., Yu, J., and Yang, N., *Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud–slag cementitious material*. Cement and Concrete Research, 2003. 33(9): p. 1437–1441.
36. Davidovits, J., *Geopolymer chemistry and applications.*, Institut Géopolymère, Saint-Quentin France, 2008.
37. Nazari, A., *Fuzzy logic for prediction water absorption of lightweight geopolymers produced from waste materials*. Ceramics International, 2012. 38(6): p. 4729–4736.

38. Papias D., and Giannopoulou I. P., *Development of inorganic polymeric materials based on fired coal fly ash*. Acta Metallurgica Slovaca, 2006. 12: p. 321–327.
39. Thakur, R.N., and Ghosh, S., *Effect of mix composition on compressive strength and microstructure of fly ash based geopolymer composites*. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 2009. 4(4): p. 68–74.
40. Heah, C.Y., Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A.M., Bnhussain, M., Luqman, M., Khairul Nizar, I., Ruzaidi, C.M., and Liew, Y.M., *Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers*. Construction and Building Materials, 2012. 35: p. 912–922.
41. Granizo, M.L., Alonso, S., Blanco-Varela, M., and Palomo, A., *Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. 85(1): p. 225–231.
42. Vargas, A.S., Dal Molin, D.C., Vilela, A.C.F., Jalali, S., and Gomes, J.P., *Ativação alcalina de cinzas volantes utilizando solução combinada de NaOH e Ca(OH)₂*. 2006. Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 61, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
43. Phair, J.W., and van Deventer, J.S.J., *Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers*. Minerals Engineering, 2001. 14(3): p. 289–304.
44. Bakharev, T., *Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions*. Cement and Concrete Research, 2005. 35(6): p. 1233–1246.
45. Rajamma, R., Ball, R.J., Tarelho, L.A.C., Allen, G.C., Labrincha, J.A., and Ferreira, V.M., *Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 172(2–3): p. 1049–1060.
46. Marques, J.S., *Geopolimerização de cinzas e dregs da indústria da pasta de papel*. Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, 2013.
47. Modolo, R., Benta, A., Ferreira, V.M., and Machado, L.M., *Pulp and paper plant wastes valorisation in bituminous mixes*. Waste Management, 2010. 30(4): p. 685–696.
48. Oliveira, V.F.S., *Valorização de resíduos da indústria da pasta e papel-compostagem e aplicação do composto no solo*. Tese de Mestrado, Universidade do Algarve, 2009.
49. Mankinen, K., Nurmesniemi, H., and Pöykiö, R., *Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill*. Chemical Engineering Journal, 2011. 166(3): p. 954–961.
50. Modolo, R., Ferreira, V.M., Machado, L.M., Rodrigues, M., and Coelho, I., *Construction materials as a waste management solution for cellulose sludge*. Waste Management, 2011. 31(2): p. 370–377.

51. Ahmaruzzaman, M., *A review on the utilization of fly ash*. Progress in Energy and Combustion Science, 2010. 36(3): p. 327–363.
52. Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Perämäki, P., and Kuokkanen, T., *The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill*. Chemosphere, 2005. 61(10): p. 1475–1484.
53. *Decreto-lei 152/2002 de 23 de Maio, Diário da República, I série A, n° 119, página 4680-4699, Maio de 2002.*
54. Rajamma, R., *Incorporação de cinzas volantes de biomassa em materiais cimentícios*, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 2011.
55. Vamvuka, D., and Kakaras, E., *Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends*. Fuel Processing Technology, 2011. 92(3): p. 570–581.
56. Taylor, K., and McGuffie, B., *Investigation of non-process element chemistry at Elk Falls Mill green liquor clarifier and lime cycle*. Pulp and Paper Canada, 2007. 108(2): p. 27.
57. Girón, RP., Ruiz, B., Fuente, E., Gil, RR., and Suárez-Ruiz, I., *Properties of fly ash from forest biomass combustion*. Fuel, 2013. 114(0): p. 71–77.
58. Zhao, M., Han, Z., Sheng, C., and Wu, H., *Characterization of Residual Carbon in Fly Ashes from Power Plants Firing Biomass*. Energy & Fuels, 2013. 27(2): p. 898–907.
59. Ridtirud, C., Chindapasirt, P., and Pimraksa, K., *Factors affecting the shrinkage of fly ash geopolymers*. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2011. 18(1): p. 100–104.
60. Chindapasirt, P., Homwuttiwong, S., and Sirivivatnanon, V., *Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar*. Cement and Concrete Research, 2004. 34(7): p. 1087–1092.
61. Hardjito, D., Wallah, S.E., Sumajouw, D.M., and Rangan, B., *Factors influencing the compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete*. Civil Engineering Dimension, 2004. 6(2): p. pp–88.
62. Kong, D.L.Y., and Sanjayan, J.G., *Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures*. Cement and Concrete Composites, 2008. 30(10): p. 986–991.
63. Memon, F.A., Nuruddin, M.F., Demie, S., and Shafiq, N., *Effect of curing conditions on strength of fly ash-based self-compacting geopolymer concrete*. World Academy of Science, Engineering and Technology, 2011. 5(8): p. 678–681.

64. Palomo, A., Grutzeck, M., and Blanco, M., *Alkali-activated fly ashes: a cement for the future*. Cement and Concrete Research, 1999. 29(8): p. 1323–1329.
65. Cătănescu, I., Georgescu, M., and Melinescu, A., *Synthesis and characterization of geopolymer binders from fly ash* 2012. 74(1).
66. Barbosa, V.F., MacKenzie, K.J., and Thaumaturgo, C., *Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers*. International Journal of Inorganic Materials, 2000. 2(4): p. 309–317.
67. Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Mallicoat, S.W., Kriven, W.M., and van Deventer, J.S.J., *Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. 269(1–3): p. 47–58.
68. Feng, J., Zhang, R., Gong, L., Li, Y., Cao, W., and Cheng, X., *Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity*. Materials & Design, 2015. 65(0): p. 529–533.
69. Zhou, X., Zheng, F., Li, H., and Lu, C., *An environment-friendly thermal insulation material from cotton stalk fibers*. Energy and Buildings, 2010. 42(7): p. 1070–1074.
70. Bakharev, T., *Resistance of geopolymer materials to acid attack*. Cement and Concrete Research, 2005. 35(4): p. 658–670.
71. Wang, S., Li, L., and Zhu, Z.H., *Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater*. Journal of Hazardous Materials, 2007. 139(2): p. 254–259.
72. Hernandez-Ramirez, O., and Holmes, S.M., *Novel and modified materials for wastewater treatment applications*. Journal of Materials Chemistry, 2008. 18(24): p. 2751–2761.
73. Gupta, V.K., and Ali, I., *Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. 271(2): p. 321 – 328.
74. Zhang, J., Provis, J.L., Feng, D., van Deventer, J.S.J., *Geopolymers for immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺*. Journal of Hazardous Materials, 2008. 157(2–3): p. 587–598.
75. Palomo, A., and Palacios, M., *Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part II. Stabilisation of chromium and lead*. Cement and Concrete Research, 2003. 33(2): p. 289–295.
76. Zhang, Y., Sun, W., She, W., and Sun, G., *Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of fly ash based geopolymer*. Journal of Wuhan University of Technology, 2009. 24(5): p. 819–825.