



**Leire
Hernando
Buruberri**

**Geopolimerização de resíduos industriais para
a obtenção de estruturas leves**



Universidade de
Aveiro
2021

**Leire
Hernando
Buruberri**

Geopolimerização de resíduos industriais para a obtenção de estruturas leves

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

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio através da atribuição de uma bolsa de doutoramento atribuída a Leire Hernando Buruberri (SFRH/BD/111243/2015).

Dedico aos meus pais e aos meus filhos

o júri

Presidente

Doutor António Luís Jesus Teixeira,
Professor Catedrática, Universidade de Aveiro.

Doutor Joaquim Manuel Vieira,
Professor Catedrático, Universidade de Aveiro;

Doutor João Paulo Pereira de Freitas Coroado,
Professor Coordenador, Instituto Politécnico de Tomar;

Doutor José Luís Barroso de Aguiar,
Professor Associado Com Agregação, Universidade do Minho;

Professor Doutor João António Labrincha Baptista (Orientador),
Professor Associado C/ Agregação, Universidade de Aveiro

Doutor António Santos Silva,
Investigador Auxiliar, Lnec - Laboratório Nacional de Engenharia Cívil

agradecimentos

Os meus agradecimentos vão para os meus orientadores, o Professor Doutor João António Labrincha e a Doutora Maria Paula da Silva Seabra, pela orientação e o apoio, tanto pessoal como no trabalho desenvolvido. De igual modo agradeço a confiança e a paciência que tiveram comigo, por nunca me cortarem as asas e deixarem-me desenvolver o trabalho que eu queria fazer.

Agradeço ao pessoal técnico do departamento de Cerâmica: Ana Ribeiro, Célia Miranda, Artur Sarabando e Luísa Costa. Aos técnicos Vítor Rodrigues e Maria Carlos Figueiredo do departamento de Engenharia Civil. Às técnicas Ana Caço, Celeste Azevedo e Paula Santos do departamento de Química. Às técnicas Cristina Sequeira, Cristina Pereira e Maria Manuela Jorge do departamento de Geociências.

Ao Nuno Almeida do CESAM e ao Tiago Galvão do SECOP pela ajuda e disponibilidade.

À Doutora Ana Fernández Jimenez do CSIC pela ajuda prestada, mesmo sem me conhecer. Muito obrigada pelas aulas online de RMN e FTIR.

Agradeço de forma especial a todos meus colegas/amigos do laboratório 9.2.7 do departamento de Materiais e Cerâmica, em especial à Marinélia Capela, Rui Novais, João Carvalheiras, Ana Caetano, Inês Vilarinho, Margarida Gonçalves e ao André Capitão.

Ao David Tobaldi e ao Manfredi Saeli pelos “cafés filosóficos” que tomamos juntos e ajudaram nos momentos complicados durante o doutoramento. Ao Rob Pullar pelo apoio pessoal e as correções ao meu inglês. Ao Luciano Senff por ter sempre uma palavra de apoio e ajudar na parte experimental.

Uma menção à FCT — Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo seu apoio financeiro com a bolsa de doutoramento com a referência SFRH/BD/111243/2015.

Finalmente agradeço de forma sentida aos meus pais por me terem dado sempre apoio e a oportunidade de estudar e de crescer como pessoa. Aos meus filhos peço desculpa por não ter estado tão presente e não brincar tanto como eles gostariam. À minha sogra Manuela, já que sem ela tinha sido todo muito mais complicado.

palavras-chave

Valorização de resíduos industriais, geopolimerização, geopolímeros porosos, estruturas leves, argamassas geopoliméricas.

resumo

O principal objetivo deste trabalho é a valorização de resíduos industriais, tais como lama de anodização de alumínio, cinzas da queima de biomassa florestal e de casca de arroz, na produção de geopolímeros com arquitetura porosa controlada e argamassas geopoliméricas que possam ser aplicadas em revestimentos exteriores, com a adequada durabilidade face à ação de agentes de degradação. Desta forma perspetivam-se formas viáveis de valorização de resíduos que são ainda maioritariamente depositados em aterro, contribuindo para o novo paradigma da economia circular.

Em primeiro lugar foi realizada a caracterização físico química dos resíduos e o estudo da sua reatividade em hidróxido de sódio, condições que simulam as da reação de geopolimerização. Utilizou-se metacaulino comercial como precursor sólido de referência e também para otimizar as misturas. O seu potencial, como precursor geopolimérico, foi avaliado através da libertação de espécies reativas (Si e/ou Al) no meio alcalino. As cinzas da queima de biomassa florestal demonstraram fraco desempenho na libertação destas espécies, 357 mg/L de Si e 337 mg/L de Al em 8 dias, enquanto o metacaulino forneceu 942 mg/L de Si e 931 mg/L de Al em 48 horas. A lama de anodização e as cinzas da queima da casca de arroz fornecem rapidamente quantidades elevadas de Al (1086 mg/L em 30 min) e de Si (3364 mg/L, 60 min), respetivamente.

A rápida libertação de Al por parte da lama de anodização não se traduziu em elevado potencial de endurecimento, mas foi utilizada para o controlo da arquitetura porosa na fabricação de geopolímeros porosos à base de metacaulino, devido à sua capacidade em aumentar a viscosidade das pastas. A incorporação de até 6 % (em massa) de lama permitiu obter materiais com porosidade total de 84 %, sendo 70 % a fração de poros abertos, com conseqüente reduzida densidade (339 kg/m³), baixa condutividade térmica (0,082 W/m.K) e resistência mecânica à compressão de 2 MPa, valor suficiente para permitir manuseio, transporte e aplicação.

As cinzas da queima da casca de arroz foram utilizadas como substituto parcial de silicato de sódio na formulação do ativador alcalino, com o intuito de reduzir a concentração deste reagente na mistura Na₂SiO₃/KOH e diminuir, desta forma, a pegada ecológica associada à preparação das formulações. A substituição parcial de silicato de sódio pela cinza (10, 20 % em massa), permitiu obter argamassas com menor permeabilidade ao vapor de água, coeficiente de capilaridade (< 0,4 kg/m²min^{0,5}), e índice de secagem (< 0,13 kg/m².h), do que as formuladas com ligantes comerciais, o que traduz melhor desempenho. A permeabilidade destas argamassas garante superior resistência à degradação perante mudanças de temperatura/humidade, simuladas em ensaios de gelo/degelo. A perda de massa das amostras após 25 ciclos de teste foi de 61, 27 e 23 % quando são utilizadas, na sua preparação, soluções de KOH 5, 7,5 e 10M e se promove a substituição de silicato de sódio por 20 % de cinza da queima da casca de arroz.

keywords

Valorization of industrial wastes, geopolymerization, porous geopolymers lightweight structures, geopolymer mortars.

abstract

The main objective of this work was the valorisation of several industrial wastes, such as the forest biomass fly ash, rice husk ash and aluminium anodizing sludge in the formulation of porous geopolymers with controlled porous architecture, and in the production of geopolymer mortars that can be applied as exterior coatings, since possess suitable durability against external agents. This way, viable recycling alternatives were achieved for wastes whose actual destination is still the landfilling, contributing to the circular economy new paradigm.

Firstly, the chemical and physical characterization of the wastes was performed, as well as their reactivity potential in the sodium hydroxide solution, attempting to simulate the geopolymerization reaction. Commercial metakaolin was also tested as the standard solid precursor and to compose the formulations. The potential as geopolymer precursor was measured by the release of reactive species (Si and/or Al) into the alkaline medium. The forest biomass fly ash showed poor performance in releasing such species, 357 mg/L of Si and 337 mg/L of Al after 8 days, when compared with the commercial metakaolin (942 mg/L of Si and 931 mg/L of Al in 48 hours). The aluminium anodizing waste and the rice husk ash provided high amounts of Al (1086 mg/L in 30 min) and Si (3364 mg/L, 60 min) respectively.

The rapid release of Al from the aluminium anodizing waste did not assure an expressive hardening potential but was used to control the pore architecture development of metakaolin-based geopolymers, since enhances the viscosity of the pastes. Formulations containing up to 6 wt.% sludge generate materials having total porosity = 84 % (70 % corresponding to open pores), which are lightweight (339 kg/m³), thermal insulating (conductivity = 0.082 W/m.K), and show compressive strength = 2 MPa, enough to enable handling, transportation and application.

The rice husk ash was used as substitute for sodium silicate in the alkaline solution formulation (Na₂SiO₃/KOH), then contributing to reduce the ecological footprint of the formulations. The partial substitution of sodium silicate by the rice husk ash (10, 20 wt.%), allowed to obtain mortars with lower values of water vapour permeability, capillarity coefficient (< 0.4 kg/m²min^{0.5}), and drying coefficient (< 0.13 kg/m².h), than those achieved for mortars prepared with commercial reagents. This assures higher resistance to degradation against temperature/humidity changes, simulated by freeze thaw cycles. The mass loss of the samples after 25 cycles was 61, 27 and 23 % when KOH 5, 7.5 and 10M solutions were used in their preparation and rice husk ash replaced 20 wt.% of Na₂SiO₃.

ÍNDICE

Lista de Tabelas	vi
Lista de Figuras	viii
Lista de Acrónimos	xvi
Lista de Símbolos	xvii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objetivo	2
1.3 Estrutura do trabalho	3
CAPÍTULO 2: ESTADO DA ARTE	5
2.1 Resíduos utilizados	5
2.1.1 Cinzas da queima de biomassa florestal.....	5
2.1.1.1 Sistemas de geração	5
2.1.1.2 Características das cinzas de queima de biomassa florestal.....	7
2.1.1.3 Características das cinzas da queima de casca de arroz.....	10
2.1.2 Lama de anodização de alumínio.....	14
2.1.2.1 Processo de geração	14
2.1.2.2 Características da lama de anodização.....	15
2.2 Geopolímeros	18
2.2.1 Reação de geopolimerização.....	18
2.2.1.1 Etapa de destruição-coagulação	19
2.2.1.2 Etapa de coagulação-condensação	20
2.2.1.3 Etapa de condensação-cristalização	21
2.2.2 Microestrutura	22
2.3 Geopolímeros porosos	23
2.3.1 Técnicas de fabrico de geopolímeros porosos	23
2.3.1.1 Produção direta de espumas (direct foaming).....	23
2.3.1.2 Réplica por emulsão (Emulsion Templating)	29
2.3.1.3 Outras metodologias.....	31
2.3.2 Aplicações	34

2.4 Argamassas geopoliméricas.....	34
2.4.1 Propriedades no estado fresco	35
2.4.2 Propriedades físicas no estado endurecido.....	37
2.4.3 Durabilidade.....	40
CAPÍTULO 3: Caracterização físico/química dos resíduos e avaliação da sua reatividade em meio alcalino	49
3.1 Enquadramento.....	49
3.2 Procedimento experimental.....	49
3.2.1 Matérias-primas.....	49
3.2.2 Métodos de caracterização	50
3.2.2.1 Distribuição granulométrica.....	51
3.2.2.2 Área superficial específica	51
3.2.2.3 Composição mineralógica.....	52
3.2.2.4 Composição química.....	52
3.2.2.5 Microestrutura	53
3.2.2.6 Estudo da reatividade das matérias-primas	53
3.2.2.6.1 Métodos colorimétricos	54
3.2.2.6.1.1 Método colorimétrico do azul de molibdénio - determinação do Si lixiviado	54
3.2.2.6.1.2 Método colorimétrico de ericromocianina R - determinação do Al lixiviado	57
3.2.2.6.2 Espectrofotometria de absorção atómica com chama.....	59
3.3 Resultados da caracterização das matérias-primas.....	60
3.3.1 Composição química.....	60
3.3.2 Composição mineralógica.....	62
3.3.3 Morfologia e distribuição de tamanho das partículas.....	65
3.3.4 Reatividade em meio alcalino	70
CAPÍTULO 4: Preparação e caracterização de pastas geopoliméricas ..	77
4.1 Enquadramento.....	77
4.2 Procedimento experimental.....	77
4.2.1 Materiais	77

4.2.2	Processamento dos geopolímeros	78
4.2.3	Métodos de caracterização	81
4.2.3.1	Estado fresco	81
4.2.3.1.1	Tempo de presa.....	81
4.2.3.1.2	Consistência	82
4.2.3.1.3	Ensaio de calorimetria semi-adiabática	83
4.2.3.1.4	Ensaio reológico.....	83
4.2.3.2	Estado endurecido	84
4.2.3.2.1	Determinação do rendimento da reação de geopolimerização	84
4.2.3.2.2	Composição mineralógica	85
4.2.3.2.3	Densidade aparente e porosidade total	85
4.2.3.2.4	Resistência à compressão	85
4.2.3.2.5	Análise da estrutura	85
4.3	Resultados e discussão	86
4.3.1	Trabalho 1: precursores geopoliméricos mistos.....	86
4.3.2	Trabalho 2: LA como fonte de Al e modificador de viscosidade das pastas geopoliméricas	91
4.3.2.1	Propriedades no estado fresco.....	91
4.3.2.1.1	Calorimetria semi-adiabática.....	91
4.3.2.1.2	Reologia, tempo de presa e consistência	92
4.3.2.2	Propriedades no estado endurecido.....	96
4.3.2.2.1	Composição mineralógica	96
4.3.2.2.2	Espectroscopia de Infravermelhos.....	97
4.3.2.2.3	Espectroscopia de RMN	101
4.3.2.2.4	Propriedades físicas	106
4.3.3	Trabalho 3: As CQCA fonte de Si, como substituto parcial da mistura de ativadores alcalinos	107
4.3.3.1	Calorimetria semi-adiabática	107
4.3.3.2	Propriedades físicas.....	109
	CAPÍTULO 5: Preparação e caracterização de geopolímeros porosos. 111	
5.1	Enquadramento.....	111
5.2	Procedimento experimental.....	111

5.2.1 Materiais.....	111
5.2.2 Processamento de geopolímeros porosos.....	112
5.2.3 Métodos de caracterização dos materiais.....	113
5.2.4 Caracterização dos geopolímeros porosos.....	113
5.2.4.1 Estado fresco.....	114
5.2.4.2 Estado endurecido.....	114
5.2.4.2.1 Densidade aparente e porosidade total.....	114
5.2.4.2.2 Porosidade aberta e absorção de água.....	115
5.2.4.2.3 Análise da arquitetura porosa.....	116
5.2.4.2.4 Permeabilidade ao vapor de água.....	117
5.2.4.2.5 Condutividade térmica.....	118
5.2.4.2.6 Resistência mecânica à compressão.....	118
5.3 Resultados e discussão.....	118
5.3.1 Morfologia e distribuição de tamanho das partículas do pó de Al.....	118
5.3.2 Caracterização dos geopolímeros porosos.....	122
5.3.2.1 Volume de expansão.....	122
5.3.2.2 Análise da arquitetura porosa.....	126
5.3.2.3 Propriedades físicas.....	134
5.3.2.4 Propriedades dos GP porosos selecionados.....	138
5.3.2.4.1 Condutividade térmica.....	138
5.3.2.4.2 Permeabilidade ao vapor de água.....	138
5.3.2.4.3 Resistência à compressão.....	140
CAPÍTULO 6: Preparação e caracterização de argamassas geopoliméricas	143
6.1 Enquadramento.....	143
6.2 Procedimento experimental.....	144
6.2.1 Materiais e composições das argamassas geopoliméricas.....	144
6.2.2 Obtenção das argamassas geopoliméricas.....	145
6.2.3 Métodos de caracterização.....	146
6.2.3.1 Ensaio de absorção de água por capilaridade.....	146
6.2.3.2 Ensaios de secagem.....	147

6.2.3.3 Ensaio de resistência aos ciclos gelo/degelo	148
6.3 Resultados e discussão	149
6.3.1 Consistência das argamassas geopoliméricas	149
6.3.2 Desempenho das AGPs face à ação da água.....	150
6.3.3 Resistência aos ciclos de gelo/degelo	155
CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	179
7.1 Conclusões.....	179
7.2 Trabalhos futuros.....	182
REFERÊNCIAS	183
ANEXO I.....	207

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Composição química e PR das CVQBF reportadas na literatura.	8
Tabela 2.2: Composição mineralógica típica das CVQBF, referida na literatura.	9
Tabela 2.3: Propriedades físico-químicas de algumas CQCA reportadas na literatura.....	12
Tabela 2.4: Composição química e perda ao rubro (PR) das lamas de anodização.	16
Tabela 2.5: Propriedades de materiais utilizados como isolantes térmicos no setor da construção civil.....	27
Tabela 3.1: Composição química das matérias-primas determinada por FRX e PR.....	62
Tabela 3.2: Fatores de ajuste do Rietveld, composição mineralógica e teor de fase amorfa.	62
Tabela 3.3: Quantidades Al_2O_3 , CaO e SiO_2 máximas lixiviadas numa solução de $NaOH$	75
Tabela 4.1: Materiais utilizados no desenvolvimento dos trabalhos.	77
Tabela 4.2: Composições das formulações de GPs preparadas no trabalho 1.....	78
Tabela 4.3: Composições dos distintos GPs preparados no trabalho 2.	79
Tabela 4.4: Composições dos distintos GPs preparados no trabalho 3.	80
Tabela 4.5: Métodos de caracterização dos GPs obtidos.....	81
Tabela 4.6: Rendimento da reação de geopolimerização para os dois precursores após distintos tempos de cura.	88
Tabela 4.7: Bandas dos espectros de RMN de ^{27}Al e respetivas áreas relativas das amostras geopoliméricas com 28 dias de cura.....	103
Tabela 4.8: Bandas dos espectros de RMN de ^{29}Si e respetivas áreas relativas nas amostras preparadas com distintos teores de lama de anodização e após 28 dias de cura.	106
Tabela 4.9: Propriedades físicas das distintas amostras de GPs com 28 dias de cura.....	107
Tabela 4.10: Densidade aparente e porosidade total das amostras preparadas após 28 dias de cura.	110
Tabela 5.1: Composição das formulações dos GP porosos preparados.	112
Tabela 5.2: Resultados da caracterização, recorrendo à microscopia ótica, dos GP porosos preparados.....	126
Tabela 5.3: Resistência mecânica à compressão e condutividade térmica das amostras de GP porosos e respetivas referências.	141
Tabela 5.4: Resultados reportados na literatura para GP porosos.	141

Tabela 6.1: Composição das AGPs preparadas.....	145
Tabela 6.2: Resultados da permeabilidade ao vapor de água e do coeficiente de resistência à difusão de vapor de água.	151
Tabela 6.3: Valores de porosidade aparente, coeficiente de capilaridade, absorção de água e índice de secagem.	154
Tabela 6.4: Resistência mecânica à compressão das amostras de referência com distintos tempos de cura e das amostras submetidas aos ciclos de gelo/degelo.....	177
Tabela 6.5: Densidade aparente das amostras de referência com distintos tempos de cura e das amostras submetidas aos ciclos de gelo/degelo.	177
Tabela 6.6: Absorção de água das amostras de referência e das amostras submetidas aos ciclos de gelo/degelo.	178
Tabela A1: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Si lixiviado das CVQBF na solução NaOH 5M.	207
Tabela A2: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Si lixiviado das CVQBF na solução NaOH 10M.	207
Tabela A3: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Si lixiviado do MK na solução NaOH 5M.	208
Tabela A4: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Si lixiviado do MK na solução NaOH 10M.	208
Tabela A5: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Si lixiviado das CQCA na solução NaOH 5M.	209
Tabela A6: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Si lixiviado das CQCA na solução NaOH 10M.	209
Tabela A7: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Al lixiviado das CVQBF na solução NaOH 5M.	210
Tabela A8: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Al lixiviado das CVQBF na solução NaOH 10M.	210
Tabela A9: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Al lixiviado do MK na solução NaOH 5M.	211
Tabela A10: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Al lixiviado do MK na solução NaOH 10M.	211

Tabela A11: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Al lixiviado da LA na solução NaOH 5M.	212
Tabela A12: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Al lixiviado da LA na solução NaOH 10M.	212
Tabela A13: Dados utilizados para o cálculo das quantidades máximas de SiO ₂ lixiviado para cada matéria-prima na solução de NaOH.	213
Tabela A14: Dados utilizados para o cálculo das quantidades máximas de Al ₂ O ₃ lixiviado para cada matéria-prima na solução de NaOH.	213

Lista de Figuras

Figura 2.1: Esquema simplificado de forno de leito fluidizado borbulhante [30].....	6
Figura 2.2: Distribuição do tamanho das partículas dos distintos fluxos de cinzas [30].....	9
Figura 2.3: Micrografias MEV de partículas de CVQBF [17,30].	10
Figura 2.4: Micrografias MEV de partículas de CVQC [40,41].	10
Figura 2.5: Espectros de DRX das amostras de CQCA obtidas a distintas temperaturas de combustão [44].	11
Figura 2.6: Amostras de CQCA geradas em diferentes combustores: (a) leito fluidizado borbulhante; (b) grelha; (c) mufla elétrica [52].	13
Figura 2.7: Micrografias MEV das CQCA: a) seção transversal e b) camada interna [55].	14
Figura 2.8: Fluxograma do processo de anodização de alumínio [56].	15
Figura 2.9: Espectro de DRX da lama de anodização [56].	16
Figura 2.10: Representação 3D da estrutura cristalina da gibbsite [63].	17
Figura 2.11: Espectro de ATR-FTIR da lama de anodização [56].	17
Figura 2.12: Mecanismo de reação de geopolimerização [1].	18
Figura 2.13: Influência do teor de água (a) e do conteúdo em H ₂ O ₂ (b) na reação de geopolimerização [73].	20
Figura 2.14: Resultados da análises termogravimétricas de várias amostras de GPs [75]. ..	21
Figura 2.15: Possíveis unidades (monómeros) constituintes das estruturas geopoliméricas [76].	22
Figura 2.16: Processo geral de obtenção de geopolímeros porosos por direct foaming [79].	23
Figura 2.17: Colapso da arquitetura porosa devido à reduzida razão H ₂ O/cinza volante (a) e à elevada razão H ₂ O/cinza volante (b). Arquitetura porosa estabilizada (c) [87].	25
Figura 2.18: Micrografias MEV de: (a) fibras de carbono, (b) amido de arroz e (c) fibras de celulose [88].	26
Figura 2.19: Micrografias MEV de geopolímeros porosos preparados com: (a) pó de Al e (b) H ₂ O ₂ [94].	28
Figura 2.20: Esquema das vias de síntese de polímeros através da utilização de emulsões [96].	29

Figura 2.21: Esquema do processo de fabrico de GP porosos utilizando a metodologia “emulsion templating” [97].	30
Figura 2.22: Micrografias MEV dos GP porosos obtidos por distintos métodos de processamento [98].	31
Figura 2.23: Processo de fabrico de um geopolímero celular utilizando como modelo uma espuma de poliuretano [99].	32
Figura 2.24: Provetes (a); micrografias MEV da superfície lamelar (b, c) [100].	32
Figura 2.25: Imagem do scaffold (a), parte superior (b), e vistas laterais (c, d) [102].	33
Figura 2.26: Processo de fabrico de GP porosos recorrendo à impressão 3D [103].	34
Figura 2.27: Influência da concentração de NaOH nos tempos de presa de AGPs preparadas com CVQC, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1$, e uma razão ponderal areia/cinzas de 2,75 [111].	36
Figura 2.28: Efeito da quantidade de nano- SiO_2 adicionada (0, 4, 6, 8 e 10 %) nos tempos de presa das AGPs produzidas com NaOH 12M [112].	37
Figura 2.29: Aspecto do provete produzido com 50 % de CQCA e 50 % de CVQC após tratamento térmico a 800 °C numa mufla [115].	38
Figura 2.30: Efeito da composição das AGPs na sua resistência à compressão após: (a) 7 e (b) 1, 3 e 7 dias de cura [121].	40
Figura 2.31: Efeito do ácido nítrico na superfície das amostras de AGPs [123].	41
Figura 2.32: Aspeto visual da superfície das amostras (5 % de Na_2O) após distintos tempos de imersão na solução de H_2SO_4 (10 % em volume) [134].	41
Figura 2.33: Superfície das amostras (8 % de Na_2O) após distintos tempos de imersão numa solução de H_2SO_4 (10 % em volume) [134].	42
Figura 2.34: Aspeto dos provetes após 120 dias de imersão na solução de H_2SO_4 (3 % em volume) [135].	43
Figura 2.35: Micrografias de MEV das argamassas preparadas após 270 dias de imersão na solução Na_2SiO_4 [135].	43
Figura 2.36: Aparência das amostras após 12 semanas de imersão em distintas soluções ácidas [127].	44
Figura 2.37: AGPs com um zeólito natural e expostas a distintas temperaturas [133].	45
Figura 2.38: AGPs preparadas a partir de escórias e expostas a distintas temperaturas [133].	46
Figura 3.1: Matérias primas utilizadas a) MK, b) CQCA, c) CVQBF e d) LA.	50

Figura 3.2: Soluções de calibração preparadas para a determinação do conteúdo de SiO ₂ .	55
Figura 3.3: Espectros das distintas soluções de calibração tituladas pelo método colorimétrico do azul de molibdénio.	55
Figura 3.4: Curva de calibração para a determinação da concentração de SiO ₂ .	56
Figura 3.5: Soluções de calibração preparadas para a determinação do Al.	57
Figura 3.6: Curva de calibração para a determinação da concentração de Al.	58
Figura 3.7: Curva de calibração para a determinação da quantidade de Ca.	59
Figura 3.8: Espectro de DRX do metacaulino.	63
Figura 3.9: Espectro de DRX das cinzas volantes da queima de biomassa florestal.	63
Figura 3.10: Espectro de DRX das cinzas da queima da casca de arroz.	64
Figura 3.11: Espectro de DRX da lama de anodização.	64
Figura 3.12: Micrografias MEV e respetivos espectros de EDS das partículas de metacaulino.	65
Figura 3.13: Micrografias MEV e respetivos espectros de EDS das partículas das cinzas volantes da queima de biomassa florestal.	66
Figura 3.14: Micrografias MEV e respetivos espectros de EDS das partículas de cinza da queima da casca de arroz.	67
Figura 3.15: Micrografias MEV e respetivos espectros de EDS das partículas de lama de anodização.	68
Figura 3.16: Distribuição do tamanho das partículas das distintas matérias primas.	70
Figura 3.17: Concentração de Si lixiviado numa solução de NaOH 10M.	71
Figura 3.18: Concentração de Al lixiviado numa solução de NaOH 10M.	72
Figura 3.19: Concentração máxima de Si lixiviado e velocidade média de lixiviação nas soluções de NaOH.	74
Figura 3.20: Concentração máxima de Al lixiviado e velocidade média de lixiviação nas soluções de NaOH.	75
Figura 4.1: Protocolo experimental para a preparação dos GPs seguido no trabalho 1.	78
Figura 4.2: Protocolo experimental seguido na preparação das distintas composições de GPs do trabalho 2.	79
Figura 4.3: Protocolo experimental seguido na preparação das composições de GPs do trabalho 3.	80
Figura 4.4: Aparelho VICAT manual [110].	82

Figura 4.5: Mesa de espalhamento utilizada no ensaio de consistência das pastas.....	82
Figura 4.6: Conjunto (copos+caixa) utilizado no ensaio de calorimetria semi-adiabática..	83
Figura 4.7: Valores de resistência à compressão das amostras preparadas após distintos tempos de cura.....	87
Figura 4.8: Rendimento da reação de geopolimerização em função da resistência à compressão das amostras obtidas a partir das CVQBF após diferentes tempos de cura.....	89
Figura 4.9: Espectros de ATR-FTIR do metacaulino e do GP preparado com este precursor, após 28 dias de cura.....	89
Figura 4.10: Espectro de ATR-FTIR das cinzas volantes da queima de biomassa floretal e do GP preparado com este precursor, após 28 dias de cura.	90
Figura 4.11: Efeito do teor de LA na evolução da temperatura das pastas geopoliméricas nas 20 horas iniciais.....	91
Figura 4.12: Variação temporal da viscosidade das pastas com diversos teores de lama de anodização.	92
Figura 4.13: Aumento da viscosidade, relativamente à composição de referência, com o teor de LA em função do tempo.	93
Figura 4.14: Relação entre a viscosidade e a consistência das pastas contendo lama de anodização.	94
Figura 4.15: : Deslocamento da agulha de VICAT no interior das pastas geopoliméricas com distintos teores de lama de anodização em função do tempo.....	95
Figura 4.16: Efeito do teor de lama de anodização nos tempos de presa das pastas GPs. ..	96
Figura 4.17: Espectros de DRX das pastas com distintos teores de lama de anodização e após 28 dias de cura.....	97
Figura 4.18: Espectros de ATR-FTIR das amostras de GPs com distintos teores de lama de anodização.	98
Figura 4.19: Espectro de Raman da lama de anodização.	99
Figura 4.20: Espectro Raman do geopolímero sem adição de lama de anodização e após 28 dias de cura.	100
Figura 4.21: Espectro Raman do geopolímero preparado com lama de anodização e após 28 dias de cura.	101

Figura 4.22: Espectros de RMN de ^{27}Al das composições com distintos teores de lama de anodização (a) e efeito do teor de lama de anodização na banda correspondente ao AlO_6 (b).	102
Figura 4.23: Espectros de RMN de ^{27}Al das matérias primas (LA e MK).....	103
Figura 4.24: Deconvolução dos espectros de RMN de ^{29}Si e respectivas relações molares Si/Al nas amostras com distintos teores de lama de anodização e após 28 dias de cura..	105
Figura 4.25: Efeito da quantidade de CQCA, natureza do ativador e da concentração de hidróxido alcalino na evolução temporal da temperatura.....	107
Figura 4.26: Resistência à compressão das distintas amostras com 28 dias de cura.....	109
Figura 5.1: Pós de Al utilizados na preparação dos GP porosos	112
Figura 5.2: Ensaio de caracterização realizados.	114
Figura 5.3: Exsiccador ao vácuo com amostras dos GP porosos.	115
Figura 5.4: Montagem para realização da pesagem hidrostática.....	115
Figura 5.5: Dimensões utilizadas para o cálculo do diâmetro médio de Feret.....	116
Figura 5.6: Amostras de GP porosos utilizadas para a medição da condutividade térmica.	118
Figura 5.7: Micrografias MEV das partículas do pó de Al tipo I.....	119
Figura 5.8: Micrografias MEV das partículas do pó de Al tipo II.....	119
Figura 5.9: Micrografias MEV das partículas do pó de Al tipo III.	120
Figura 5.10: Distribuição do tamanho das partículas dos pós de Al utilizados.....	121
Figura 5.11: Volume máximo atingido pelas pastas de GP porosos (pó de Al tipo I).	122
Figura 5.12: Volume máximo atingido pelas pastas de GP porosos (pó de Al tipo II).	122
Figura 5.13: Volume máximo atingido pelas pastas de GP porosos (pó de Al tipo III)....	123
Figura 5.14: Amostras de GP porosos fabricadas com o pó de Al tipo I e sem adição de LA.	124
Figura 5.15: Expansão relativa e velocidade de expansão das pastas de GP porosos preparadas com distintos tipos de pó de Al.	124
Figura 5.16: Imagens de microscopia ótica das seções transversais representativas e distribuição da área dos poros das amostras com o pó de Al tipo I.....	128
Figura 5.17: Imagens de microscopia ótica das seções transversais representativas e distribuição da área dos poros das amostras com o pó de Al tipo I (<i>cont.</i>).	129

Figura 5:18: Imagens de microscopia ótica das seções transversais representativas e distribuição da área dos poros das amostras com o pó de Al tipo II.	130
Figura 5:19: Imagens de microscopia ótica das seções transversais representativas e distribuição da área dos poros das amostras com o pó de Al tipo II (<i>cont.</i>).....	131
Figura 5:20: Imagens de microscopia ótica das seções transversais representativas e distribuição da área dos poros das amostras com o pó de Al tipo III.....	132
Figura 5:21: Imagens de microscopia ótica das seções transversais representativas e distribuição da área de poro das amostras com o pó de Al tipo III (<i>cont.</i>).....	133
Figura 5.22: Imagens obtidas por micro-tomografia de raios X dos GP porosos selecionados.	134
Figura 5.23: Efeito da quantidade de LA e da granulometria do pó de Al na porosidade aberta e na absorção de água dos GP porosos.	135
Figura 5.24: Efeito da quantidade de LA e da granulometria do pó de Al na porosidade total e na densidade aparente dos GP porosos.	136
Figura 5.25: Massa de vapor de água que se passa através da amostra <i>versus</i> tempo de ensaio e coeficiente de resistência à difusão de vapor de água (μ).	139
Figura 5.26: Efeito da porosidade aberta no coeficiente de resistência à difusão de vapor de água.....	140
Figura 6.1: Areia normalizada utilizada na preparação das AGPs.....	144
Figura 6.2: Distribuição granulométrica da areia utilizada.	144
Figura 6.3: Protocolo experimental seguido na preparação das AGPs.....	145
Figura 6.4: Métodos utilizados na caracterização das AGPs preparadas.	146
Figura 6.5: Provetes de AGPs usados no ensaio de absorção de água por capilaridade. ..	147
Figura 6.6: Pastas de AGPs após o ensaio de espalhamento e respectivo valor de espalhamento.	149
Figura 6.7: Efeito da concentração do KOH e da substituição de silicato de sódio por CQCA na consistência das pastas de AGPs.....	150
Figura 6.8: Absorção de água por capilaridade das formulações preparadas com distintas soluções de KOH.	152
Figura 6.9: Correlação entre a porosidade aparente e o índice de secagem das AGPs preparadas.....	154

Figura 6.10: Evolução da perda de massa das formulações de AGPs preparadas com soluções de KOH distintas.	155
Figura 6.11: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 1: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.	157
Figura 6.12: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 2: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.	158
Figura 6.13: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 3: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.	159
Figura 6.14: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 4: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.	160
Figura 6.15: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 5: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.	161
Figura 6.16: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 6: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.	162
Figura 6.17: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 7: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.	163
Figura 6.18: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 8: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.	164
Figura 6.19: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 9: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.	165
Figura 6.20: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 1: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.	166

Figura 6.21: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 2: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.	167
Figura 6.22: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 3: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.	168
Figura 6.23: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 4: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.	169
Figura 6.24: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 5: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.	170
Figura 6.25: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 6: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.	171
Figura 6.26: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 7: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.	172
Figura 6.27 Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 8: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.	173
Figura 6.28: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 9: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.	174
Figura 6.29: Evolução do fator de degradação das distintas propriedades após os ciclos de gelo/degelo.	176

Lista de Acrónimos

AGPs	Argamassas geopoliméricas
ATG	Análise termogravimétrica
ATR-FTIR	Espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier e reflexão total atenuada
CVQC	Cinzas volantes da queima de carvão
CVBF	Cinzas volantes da queima de biomassa florestal
CQCA	Cinzas da queima da casca de arroz
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
FRX	Fluorescência de raios X
GPs	Geopolímeros
LA	Lama de anodização
MEV	Microscopia eletrônica de varrimento
MK	Metacaulino
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
RMN de ²⁷Al	Ressonância magnética nuclear de alumínio
RMN de ²⁹Si	Ressonância magnética nuclear de silício

Lista de Símbolos

A	Absorbância (%)
A_g	Área da seção transversal de uma molécula de gás (m ²)
b	Espessura da cuvete (2 cm)
C	Coefficiente de capilaridade (kg/m ² min ^{0,5})
F_d	Fator de degradação (%)
I₀	Intensidade da radiação incidente (W/m ²)
I	Intensidade da radiação que atravessa a cuvete (W/m ²)
I_s	Índice de secagem (kg/m ² h ¹)
J	Joule
N_A	Constante de Avogadro (6,22 x 10 ²³ mol ⁻¹)
M(Al)	Massa molar do Al (26,98 g/mol)
M(Al₂O₃)	Massa molar do Al ₂ O ₃ (101,96 g/mol)
M(CaO)	Massa molar do CaO (56,08 g/mol)
M(Ca)	Massa molar do Ca (40,08 g/mol)
m	Massa de amostra (mg)
M_v	Volume ocupado por 1 mol de azoto gasoso (22,41 m ³ /mol)
P_a	Quantidade de material amorfo
P_i	Fração mássica real de uma fase cristalina
P_{pi}	Fração ponderal do padrão interno
P_{pir}	Fração mássica refinada do padrão interno adicionado
S	Área superficial específica (m ² /g)
T	Transmitância (%)
V_i	Volume da amostra (L)
V_m	Volume de gás adsorvido (m ³)
ε	Coefficiente de absorbtividade molar (L/mol.cm)
α	Rendimento da reação de geopolimerização (%)
μ	Coefficiente de resistência à difusão de vapor de água
δ	Permeabilidade (kg/m.s.Pa)
Λ	Permeância ao vapor de água (kg/s.m ² Pa)

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

Davidovits, em 1970, foi quem primeiro utilizou o termo “geopolímero” (GP) para denominar o material que se obtém da reação, a temperaturas relativamente baixas (40 - 80°C), entre um aluminossilicato sólido (precursor) e um meio aquoso fortemente alcalino. Nesta reação ocorre a dissolução parcial do precursor sólido (SiO_2 e Al_2O_3), por reação com o meio aquoso fortemente alcalino (soluções de hidróxido e/ou silicato alcalino). Em seguida ocorre a etapa de policondensação e reorganização das espécies numa rede 3D, que pode ser amorfa ou semi-cristalina.

Os GPs são conhecidos pela sua elevada resistência mecânica, resistência a ciclos de gelo-degelo, estabilidade química e térmica até 1200°C. Estas características excepcionais fazem dos GPs excelentes substitutos do cimento Portland e, portanto, uma alternativa aos materiais normalmente utilizados no setor da construção civil. Por outro lado, os GPs ajudam a atenuar o enorme impacto ambiental da indústria cimenteira pois a produção do clínquer, o componente maioritário do cimento Portland, consome muita energia (3,8 GJ/tonelada de clínquer), devido às elevadas temperaturas necessárias para a sua obtenção ($\approx 1450^\circ\text{C}$). Além disso, é responsável pela geração de cerca de 6 % do CO_2 antropogénico total [1,2]. Assim, a substituição do cimento Portland por GPs permite reduzir o consumo de energia e de emissões de CO_2 .

Na produção dos GPs a matéria-prima (fonte de alumínio e silício) normalmente utilizada é o metacaulino (MK), o qual resulta da calcinação do caulino a temperaturas entre 600°C e 750°C. Neste processo térmico a estrutura cristalina do caulino é destruída dando origem a um aluminossilicato amorfo [3]. No entanto, a necessidade de reduzir o consumo de energia, de matérias-primas virgens e de resíduos depositados em aterro tem sido a força motriz para a substituição, ainda que parcial, do MK por resíduos industriais.

As matérias primas secundárias mais estudadas no desenvolvimento de GPs são: as cinzas volantes da queima de carvão (CVQC), as escórias de alto-forno [4–9], a lama vermelha [10,11] e, mais recentemente, os resíduos de construção e demolição [12,13].

Por outro lado, os reagentes químicos utilizados como ativadores alcalinos da reação de geopolimerização penalizam a sustentabilidade dos GPs. Isto porque a produção do silicato de sódio envolve a calcinação de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e quartzo (SiO_2) a

temperaturas elevadas (1400 e 1500°C). Neste processo, o consumo energético é elevado (5,4 GJ/tonelada de silicato de sódio) e as emissões de CO₂ também (1,2 toneladas de CO₂/tonelada de silicato de sódio) [14–16]. No caso do hidróxido de sódio, a sua obtenção dá-se em simultâneo com a produção de cloro, através do eletrólise de cloreto de sódio, sendo emitidas 1,9 toneladas de CO₂/tonelada de hidróxido de sódio [14].

Nos últimos anos, o estudo dos GP porosos ganhou um forte impulso, uma vez que apresentam propriedades interessantes como elevada área superficial específica, baixa condutividade térmica e acústica [17], capacidade de absorver e imobilizar metais tóxicos [18]. O leque de potenciais aplicações alargou-se, tendo sido estudados para membranas e suportes para catálise [19], filtros e adsorventes moleculares [18], materiais isolantes/estruturas leves na construção civil [20], e tamponização do pH na produção de biogás [21].

A criação de porosidade é conseguida pela adição de agentes porogénicos, como pós metálicos (de alumínio) ou peróxido de hidrogénio, na etapa de consolidação do material. Estes, quando em contacto com o meio aquoso fortemente alcalino, geram moléculas de gás que ficam aprisionadas na pasta entretanto endurecida [22]. A principal limitação desta técnica é a obtenção de estruturas constituídas, essencialmente, por porosidade fechada, o que inviabiliza a aplicação como filtros ou adsorventes moleculares, e o difícil controlo da distribuição do tamanho dos poros [23,24].

No sector da construção civil tem vindo a ser ponderada a utilização de argamassas geopoliméricas (AGPs) mais sustentáveis [25,26], pois promovem, quando comparadas com as argamassas tradicionais, uma redução das emissões de CO₂ entre 80 e 90% [27,28].

1.2 Objetivo

Um dos principais objetivos deste trabalho é valorizar resíduos provenientes de diversos setores industriais, nomeadamente cinzas volantes resultantes da queima de biomassa florestal, cinzas da queima de casca de arroz, e lama de anodização de alumínio. Estes resíduos provêm de diferentes setores industriais, alguns deles com grande impacto no modelo socioeconómico português, como é o caso do setor da produção de pasta e papel, e da produção de componentes em alumínio.

O outro objetivo, não menos importante, é o desenvolvimento de materiais com propriedades ajustadas à função a desempenhar. Isto é, geopolímeros porosos com uma arquitetura porosa

controlada, e argamassas geopoliméricas que possam ser aplicadas em revestimentos de exterior, com adequada durabilidade face à ação dos agentes de degradação.

1.3 Estrutura do trabalho

A dissertação está dividida nos seguintes capítulos:

- ✓ Capítulo 1: Enquadramento e objetivos.
- ✓ Capítulo 2: Estado da arte.
- ✓ Capítulo 3: Caracterização físico/química dos resíduos e avaliação da sua reatividade em meio alcalino.
- ✓ Capítulo 4: Preparação e caracterização de pastas geopoliméricas.
- ✓ Capítulo 5: Preparação e caracterização de geopolímeros porosos.
- ✓ Capítulo 6: Preparação e caracterização de argamassas geopoliméricas.
- ✓ Capítulo 7: Conclusões e trabalhos futuros.

Os artigos científicos publicados foram os seguintes:

- ✓ L.H. Buruberry, D.M. Tobaldi, A. Caetano, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, *Evaluation of reactive Si and Al amounts in various geopolymer precursors by a simple method*, J. Build. Eng. 22 (2019) 48–55 <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2018.11.017> **(Capítulos 3 e 4)**.
- ✓ L.H. Buruberry, L. Senff, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, *Effect of Al anodizing waste on the final properties of porous geopolymers*, Constr. Build. Mater., 263 (2020) 120–160. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120160> **(Capítulo 5)**.

CAPÍTULO 2: ESTADO DA ARTE

2.1 Resíduos utilizados

A valorização de resíduos industriais é vital para minimizar a pegada ecológica do ser humano, para tal, é necessário encontrar soluções economicamente mais viáveis do que a sua deposição em aterro. Nesta seção será abordado o processo de obtenção e as características mais relevantes dos diversos resíduos em estudo, nomeadamente, a cinza volante da queima de biomassa florestal, a cinza da queima de casca de arroz e a lama de anodização do alumínio.

2.1.1 Cinzas da queima de biomassa florestal

O aumento da utilização da biomassa, como combustível, na cogeração de energia implicou um incremento da quantidade de cinzas geradas. Atualmente, cerca de 98% da bioenergia mundial é produzida por combustão direta de biomassa originando, a nível global, por ano, aproximadamente 480 milhões de toneladas de cinzas. O aumento contínuo do volume de cinzas geradas é uma das principais preocupações, não só do ponto de vista ambiental, mas também económico (custos de manuseamento, transporte, aterro).

2.1.1.1 Sistemas de geração

A combustão de biomassa é utilizada comumente para a produção de calor e energia em centrais termoelétricas, onde o processo de combustão ocorre em caldeiras de leito fixo (de grelha), de leito fluidizado ou de combustível pulverizado [29].

Nos sistemas de combustão de leito fixo, o ar primário passa através de um leito no qual ocorre a secagem, gaseificação e combustão do carvão. O combustível é queimado após a adição do ar secundário. Os fornos de leito fixo (grelha) requerem, geralmente, um menor investimento e têm custos de exploração inferiores, pelo que são utilizados, principalmente, em centrais elétricas de pequena dimensão.

As caldeiras de leito fluidizado exibem diversas vantagens como, elevada flexibilidade no tipo de combustível utilizado, melhor controlo da temperatura, alta eficiência de conversão e menores emissões poluentes. Estes sistemas de combustão que têm sido utilizados, desde

os anos sessenta, para a combustão de resíduos municipais e industriais recorrem a duas tecnologias: leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado contínuo.

As caldeiras de leito fluidizado borbulhante são adequadas para estações de cogeração de energia com uma capacidade nominal superior a 20MW. Neste caso, o leito é constituído por um recipiente cilíndrico com uma placa perfurada no fundo cheia de material quente, inerte e granular. Os materiais normalmente utilizados no leito são areias e representam cerca de 90-98% da mistura de combustível. As partículas de areia possuem tamanhos entre 0,35 e 1,40 mm, sendo o diâmetro médio das mesmas de cerca de 0,75mm.

A função principal das areias do leito é melhorar a transferência de calor e reduzir os gradientes de temperatura, garantindo, assim, uma combustão equilibrada da biomassa a uma temperatura relativamente baixa (entre 650 e 900°C). Esta tecnologia de combustão permite reduzir as emissões de SO_x e NO_x devido a dois fatores: utilização de temperaturas de combustão mais baixas e captura, *in situ*, de SO₂, por reação com o CaO presente na areia, de acordo com as reações [29]:

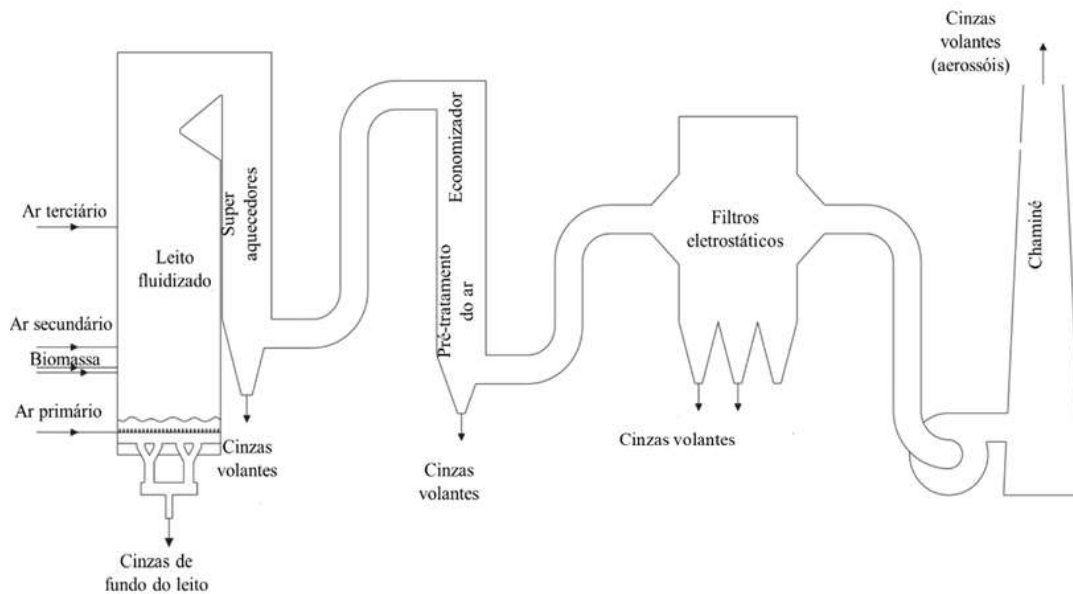
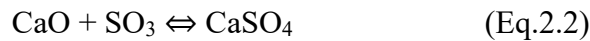
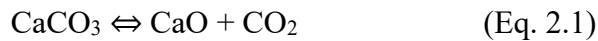


Figura 2.1: Esquema simplificado de forno de leito fluidizado borbulhante [30].

Nas estações de cogeração de energia equipadas com caldeiras de leito fluidizado contínuo as partículas de areia utilizadas têm um menor diâmetro médio (0,2 a 0,4 mm), pelo que são arrastadas pelo gás de combustão e, posteriormente, separadas, num ciclone ou num separador, para voltarem a ser reintroduzidas na câmara de combustão.

A temperatura do leito situa-se entre 750 e 900°C e é controlada por permutadores de calor externos que arrefecem a areia reciclada. As desvantagens das caldeiras de leito fluidizado contínuo são a sua maior dimensão e capacidade (30MW) e, naturalmente, custo. Além disso, a necessidade de utilizar partículas de combustível de menor dimensão (0,1- 40 mm de diâmetro) pode aportar custos adicionais no seu pré-tratamento [31].

A combustão nas caldeiras de combustível pulverizado é adequada para combustíveis com tamanho médio de partícula inferior a 2 mm. Neste tipo de sistemas uma mistura de combustível e ar primário de combustão é injetada na câmara de combustão. A combustão ocorre enquanto o combustível está em suspensão após adição de ar secundário. Um exemplo deste tipo de sistemas de combustão são os queimadores de ciclones [31].

2.1.1.2 Características das cinzas de queima de biomassa florestal

A composição química das cinzas geradas depende do tipo de biomassa utilizada (espécies, parte e idade das plantas, transporte, armazenamento e contaminação), do processo de combustão (preparação do combustível, tecnologia e condições) e do transporte e armazenamento da cinza [32].

As cinzas estudadas neste trabalho foram produzidas em centrais térmicas com caldeiras de leito fluidizado borbulhante que utilizam biomassa florestal. Esta resulta de operações de limpeza florestal, atividades de exploração madeireira, entre outras. Esta biomassa é constituída, essencialmente, por eucalipto e pinho, mas pode conter outras espécies (acácia, choupo e salgueiro) e pode conter pedras e terra, resultantes de procedimentos de colheita inadequados. As cinzas são recolhidas em distintos locais da instalação, como mostra a figura 2.1. As cinzas de fundo resultam da descarga do leito inferior, e as cinzas volantes são recolhidas nos super-aquecedores, no economizador, nos dispositivos de controlo da poluição e no precipitador eletrostático. As amostras de cinzas volantes recolhidas nos diversos locais são misturadas e depositadas num silo sem qualquer homogeneização [31,33,34].

A quantidade de cada tipo de cinza gerada (cinza volante e de fundo) depende da tecnologia de combustão utilizada. Geralmente, nas caldeiras equipadas com leito fluidizado borbulhante são geradas (% em massa) entre 75-80 % de cinzas volantes e 20-25 % de cinzas de fundo [35], mas esta relação pode variar com a qualidade da biomassa utilizada como combustível e a presença de material exógeno, como solo florestal.

As cinzas de fundo resultam de descargas periódicas do leito, o que explica o fato de serem compostas principalmente por areia ($\text{SiO}_2 \approx 90$ % em massa). Normalmente, contêm também elementos químicos típicos da parte inorgânica da biomassa (incluindo metais pesados como Cr, Cd, Zn, Pb) [31].

A tabela 2.1 mostra a composição química, em óxidos maioritários, de diversas CVQBF encontradas na literatura [18,36–39]. A sua perda ao rubro (PR), que varia entre 3,62 e 20 % (em massa), resulta, essencialmente, da presença de materiais orgânicos e carbonatos [30].

Tabela 2.1: Composição química e PR das CVQBF reportadas na literatura.

Óxidos (% em massa)	Novais et al. 2016 [18]	Rajamma et al. 2009 [36]	Liang et al. 2020 [37]	Novais et al. 2019 [38]	Berra et al. 2015 [39]
SiO₂	25,3	28,0	44,4	34,0	36,4
CaO	36,8	25,4	23,8	16,5	23,8
Al₂O₃	6,1	6,2	10,8	13,5	9,0
Fe₂O₃	4,2	2,2	3,6	5,0	6,4
KO₂	5,8	3,2	4,0	5,5	6,7
MgO	3,6	5,0	3,8	3,1	3,5
Na₂O	1,0	3,3	1,3	1,5	1,5
P₂O₅	4,8	0,9	2,0	1,1	1,9
TiO₂	0,6	0,3	1,1	0,7	-
Cl	-	-	-	-	1,9
SO₃	3,8	-	-	2,8	4,7
MnO	0,4	0,7	-	0,5	0,6
PR	5,1	20,0	5,2	14,3	3,6

Na composição mineralógica das CVQBF são normalmente encontrados, por ordem decrescente de abundância: silicatos > óxidos e hidróxidos > sulfatos > fosfatos > carbonatos > cloretos > nitratos. Quartzo, calcite, sylvite, arcanite, anidrite, cal, periclase e hematite são as fases mineralógicas mais comuns. Portlandite, cristobalite, hidroxilapatite, larnite, albite, fosfatos de cálcio, carbonatos de potássio, feldspatos de potássio, halite e silicatos de potássio e/ou cálcio são outras fases cristalinas que podem estar presentes, mas em quantidades bastante menores [32]. Na tabela 2.2 estão sumariadas as fases cristalinas, reportadas por diversos autores [18,36–39], presentes em distintas CVQBF.

De acordo com Tarelho *et al.* [30], estas cinzas apresentam distribuições de tamanhos de partícula bimodais (ver figura 2.2) devido à existência de: (i) fração de partículas relacionada com o teor inorgânico não volatilizado da biomassa, (ii) fração resultante de processos de nucleação e condensação de compostos metálicos previamente volatilizados, e (iii) material exógeno, como solo florestal. Assim, o tamanho médio das partículas é muito heterogéneo (entre 42 e 404 μm) [18,36–39].

Tabela 2.2: Composição mineralógica típica das CVQBF, referida na literatura.

Fases mineralógicas	Novais et al. 2016 [18]	Rajamma et al 2009 [36]	Liang et al. 2020 [37]	Novais et al. 2019 [38]	Berra et al. 2015 [39]
Quartzo (SiO_2)	x	x	x	x	x
Cristobalite (SiO_2)	-	-	x	-	-
Tridimite (SiO_2)	-	-	x	-	x
Calcite (CaCO_3)	x	x	x	x	-
Cal (CaO)	-	-	-	-	x
Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)	-	-	-	-	x
Whewellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	-	-	x	-	-
Microcline (KAlSi_3O_8)	x	-	-	x	-
Anatase (TiO_2)	x	-	-	x	-
Mica	x	x	-	x	-
Hematite (Fe_2O_3)	-	-	-	-	x
Goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$)	-	-	-	-	x
Minamiite ($\text{Na,Ca,K})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	-	-	-	-	x

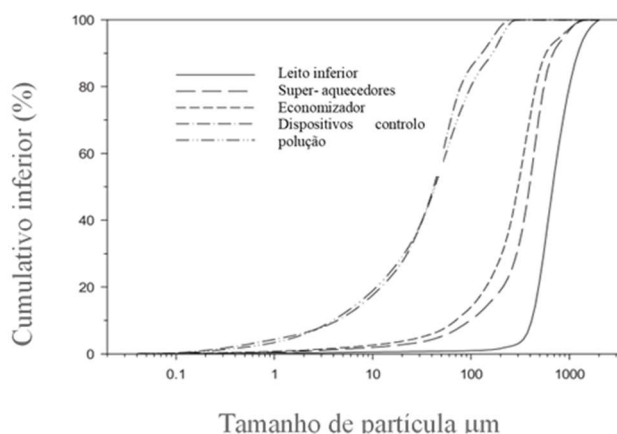


Figura 2.2: Distribuição do tamanho das partículas dos distintos fluxos de cinzas [30].

As CVQBF são maioritariamente constituídas por partículas de morfologia muito irregular e, em menor quantidade, por partículas com morfologia esférica (ver figura 2.3) [17,30]. Pelo contrário, as CVQC são, maioritariamente, esféricas como se pode observar na figura 2.4 [40,41]. Esta diferença morfológica entre as duas tipologias de cinzas deve-se ao fato de a temperatura de funcionamento das caldeiras equipadas com a tecnologia de leito fluidizado borbulhante ser bastante inferior (700-900°C) à utilizada nas caldeiras de queima de carvão (1300-1700°C) [35].

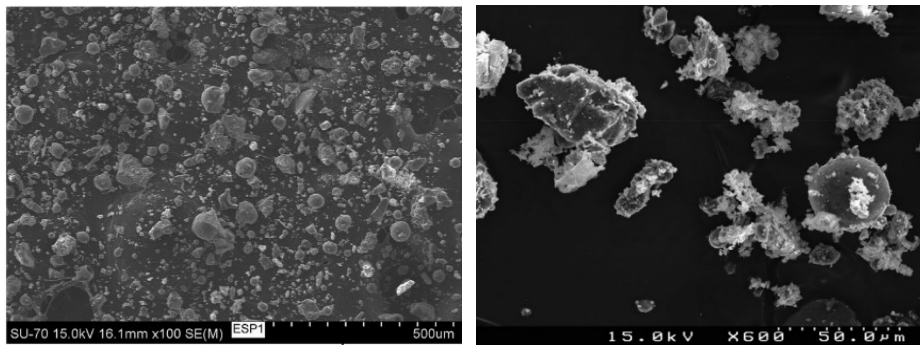


Figura 2.3: Micrografias MEV de partículas de CVQBF [17,30].

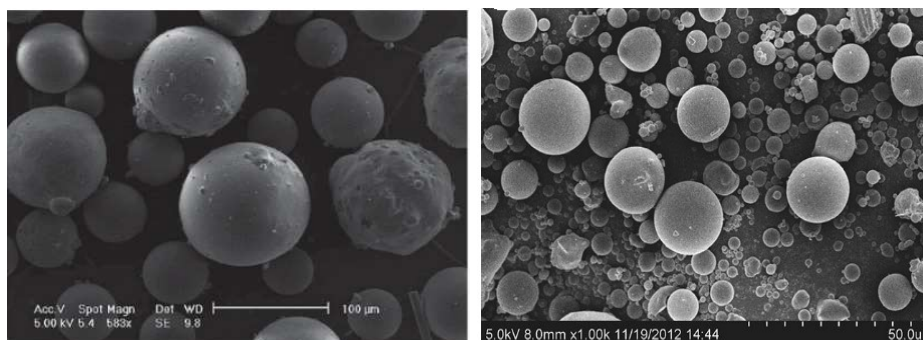


Figura 2.4: Micrografias MEV de partículas de CVQC [40,41].

2.1.1.3 Características das cinzas da queima de casca de arroz

O arroz cobre 1% da superfície da Terra e é um alimento essencial para biliões de pessoas. Em 2014, a produção global anual de arroz foi de cerca de 700 milhões de toneladas, das quais cerca de 20 % (em massa) é casca [42].

No processo da moagem do arroz, a casca gerada é utilizada como combustível nas caldeiras das instalações de cogeração de energia e nas caldeiras utilizadas no processamento de arroz com casca (denominado *paddy*).

A casca de arroz é composta (% em massa) por 50 % de celulose, 25-30 % de lenhina e 15-20 % de sílica, sendo utilizada como combustível nos moinhos de arroz para gerar vapor. Na queima, a fração orgânica (celulose e lenhina) volatiliza e obtêm-se as CQCA, como subproduto deste processo. Estas, que representam cerca do 25 % da massa total, têm como componente maioritário a sílica amorfa (85-95 % em massa) e possuem uma densidade entre 180 e 200 kg/m³ [43].

As condições de combustão (temperatura, duração do ciclo de queima, taxa de aquecimento e tipo de caldeira), o tipo de pré-tratamento, a localização geográfica, a variedade de arroz e uso ou não de fertilizantes, têm um grande impacto nas características finais das CQCA (cor, teor de SiO₂ e impurezas). Dependendo das condições de combustão, a sílica pode ser cristalina ou amorfa. Geralmente, para temperaturas inferiores a 800°C obtêm-se sílica amorfa e para temperaturas superiores a 900°C sílica cristalina.

Os espectros de DRX de amostras de cinza resultantes da queima de casca de arroz a distintas temperaturas de combustão (300, 500, 700 e 900°C), mas usando o mesmo ciclo de queima (10h), são apresentados na figura 2.5 [44]. Como se pode observar, existe uma banda centrada entre 15° e 35° (2θ) característica da sílica amorfa, que aumenta de intensidade com o incremento da temperatura (de 500 para 700°C). O aumento da temperatura para 900°C promove o quase total desaparecimento da fase amorfa e a formação de duas fases cristalinas: tridimite e cristobalite [45].

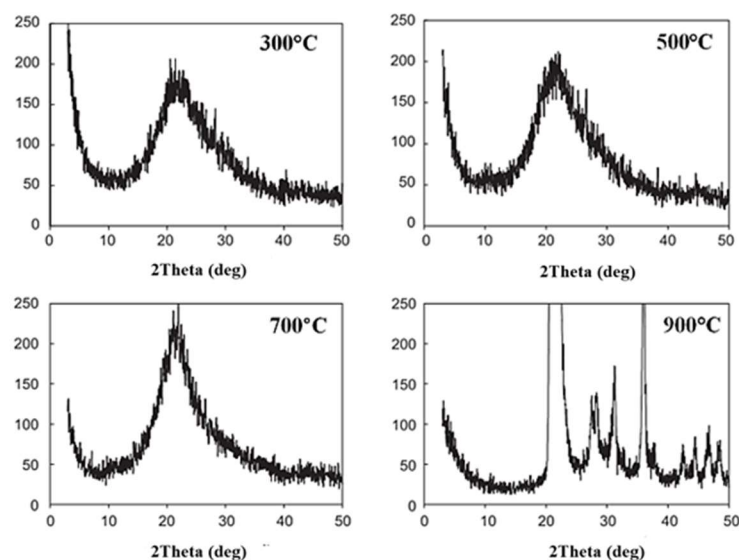


Figura 2.5: Espectros de DRX das amostras de CQCA obtidas a distintas temperaturas de combustão [44].

As propriedades físico-químicas, a localização geográfica, o tipo de caldeira e as temperaturas de queima das CQCA utilizadas em diversos estudos [46–50] estão sumariadas na tabela 2.3. Todas as CQCA apresentadas são compostas maioritariamente por SiO₂ (86,5-99,58 % em massa) e os principais óxidos minoritários são os óxidos de potássio e sódio. O tipo de solo e a quantidade de fertilizante utilizado durante o processo de crescimento das plantas condiciona estes teores [51]. A sua perda ao rubro é relativamente baixa (< 3,21%).

Tabela 2.3: Propriedades físico-químicas de algumas CQCA reportadas na literatura.

	Armesto et al. 2002 [46]	Nehdi et al. 2003 [47]	Zain et al. 2011 [48]	Vayghan et al. 2013 [49]	Bakar et al. 2016 [50]
Localização geográfica	Espanha	Egipto	Malásia	China	Malásia
Temperatura e tipo de caldeira	834°C/leito fluidizado borbulhante	750°C/leito fluidizado borbulhante	Forno a chama (500-700°C)	700°C/Mufla	500-900°C/Mufla
Pré-tratamento	Não	Não	Não	Ácido	Ácido
Composição química em óxidos (% em massa)					
SiO ₂	95,9	94,60	86,5	97,89	99,58
Al ₂ O ₃	1,7	0,30	0,01	0,02	0,17
Fe ₂ O ₃	0,77	0,23	0,91	0,16	0,03
KO ₂	0,35	2,7	0,05	0,18	0,02
CaO	0,24	0,50	0,56	0,27	0,04
MgO	0,13	0,13	0,09	0,09	0,02
Na ₂ O	0,05	-	-	0,18	-
P ₂ O ₅	0,17	0,69	0,45	0,13	0,11
Propriedades físicas mais relevantes					
PR	-	1,80	3,21	1,23	-
D ₅₀ (µm)	-	7,15	-	1,14	0,52
Carbono total (%)	0,06	1,0	8,45	-	-
Área superficial específica (m ² /g)	-	142	-	284,3	218

Vayghan *et al.* [49] e Bakar *et al.* [50] procederam a um tratamento prévio da casca de arroz com ácido, o que permitiu obter CQCA com teores de SiO₂ superiores (> 97 %), menor quantidade de contaminantes metálicos, elevadas áreas superficiais específicas e, portanto, tamanhos médios de partícula menores.

As CQCA (sem pré-tratamento), produzidas pela tecnologia de leito fluidizado borbulhante, exibem valores mais elevados para a perda ao rubro, teor de carbono total e teor de SiO₂ do que as obtidas recorrendo a outras tecnologias. Além disso, as cinzas obtidas por processos de queima sem controlo de temperatura, como é o caso das CQCA preparadas por Zain *et al.* [48], exibem valores de perda ao rubro mais elevados do que as obtidas por processos de queima controlada.

O estudo realizado por Fernandes *et al.* [52], onde foram preparadas amostras CQCA utilizando diferentes tipos de caldeiras (leito fluidizado, grelha e mufla), mostra que as condições de combustão afetam, principalmente, os valores da perda ao rubro, área superficial específica, teor de carbono total e tipo de sílica (amorfa ou cristalina). Ao invés, a morfologia e a composição química são pouco alteradas.

A figura 2.6 [52] mostra cinzas da queima de casca de arroz obtidas em diferentes caldeiras. As CQCA obtidas na caldeira equipada com leito fluidizado borbulhante são as que apresentam os menores valores da perda ao rubro e do teor de carbono total (2,96 e 2,18 %, respetivamente). As cinzas obtidas em caldeira tipo grelha e em mufla exibem valores bastante superiores de PR (9,88 e 6,73 respetivamente) e de teor total de carbono (8,66 e 5,14 respetivamente).

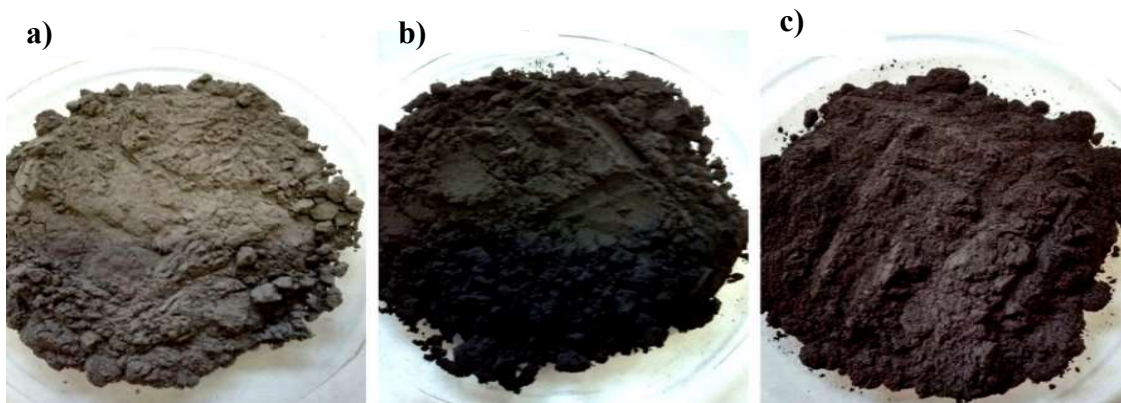


Figura 2.6: Amostras de CQCA geradas em diferentes combustores: (a) leito fluidizado borbulhante; (b) grelha; (c) mufla elétrica [52].

Xiong *et al.* [53] prepararam amostras de CQCA recorrendo a várias temperaturas de combustão (400-900°C) e observaram uma diminuição da área superficial específica das partículas de cinza com o aumento da temperatura, sendo o valor máximo de área superficial específica (210 m²/g) obtido a 400°C. Bie *et al.* [54] associaram a presença de óxido de potássio ao aumento da área superficial específica.

Na figura 2.7 apresentam-se imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento de amostras de CQCA obtidas num forno elétrico (600°C e 2 h). Observa-se que estas exibem uma camada exterior (figura 2.7 a) e camadas interiores mais finas e intercaladas (figura 2.7 b). As camadas mais finas possuem uma grande quantidade de nano e microporos o que

explica a sua elevada área superficial específica ($77,2 \text{ m}^2/\text{g}$) e, portanto, a elevada reatividade das CQCA.

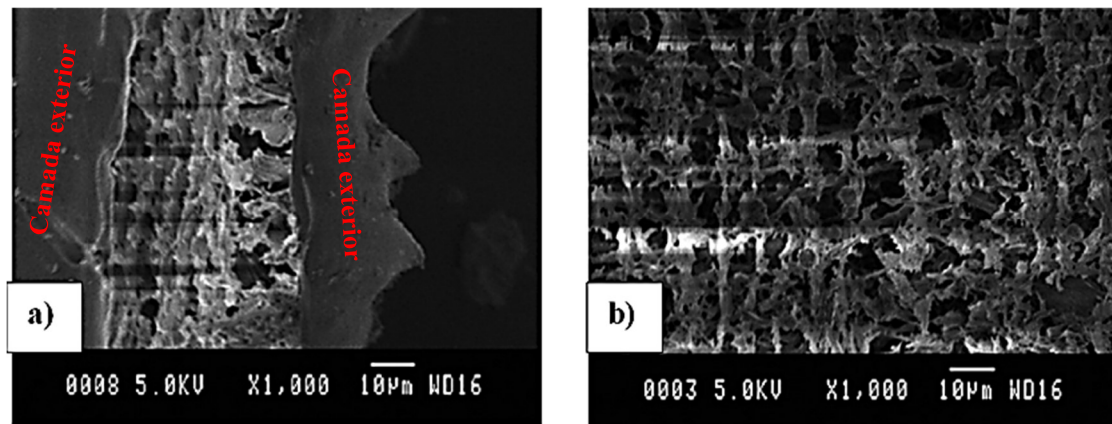


Figura 2.7: Micrografias MEV das CQCA: a) seção transversal e b) camada interna [55].

2.1.2 Lama de anodização de alumínio

2.1.2.1 Processo de geração

A anodização é um processo eletroquímico pelo qual se forma uma camada de óxido na superfície de peças de alumínio para garantir elevada resistência à abrasão e, sobretudo, à corrosão. Esta camada protetora também elimina possíveis irregularidades superficiais resultantes do processo de conformação das peças de alumínio, melhorando assim o seu aspeto [56].

As principais etapas do processo de anodização estão sumariadas no fluxograma apresentado na figura 2.8, e incluem:

- ✓ Enxaguamento ou “*rinsing*”: etapa utilizada para eliminar resíduos (ex. gorduras) da superfície das peças, recorrendo a um solvente ácido (H_2SO_4) ou básico (NaOH).
- ✓ Ataque ou “*etching*”: tratamento químico numa solução alcalina (normalmente NaOH) que remove a camada de óxido existente (de formação espontânea) e garante a obtenção de uma superfície virgem para anodizar. Nesta etapa podem ser gerados compostos intermetálicos, como hidróxidos ou óxidos de alumínio complexos, insolúveis na solução alcalina e que se depositam na superfície das peças.
- ✓ Etapa denominada “*desmutting*”: as peças são submersas numa solução de ácido nítrico para remover os complexos insolúveis gerados na etapa anterior.

- ✓ Etapa de anodização: dependendo do acabamento da superfície de alumínio, podem ser utilizados distintos tipos de eletrólitos como ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácido clorídrico em diferentes condições. O ácido sulfúrico é o mais económico e mais amplamente utilizado [57].

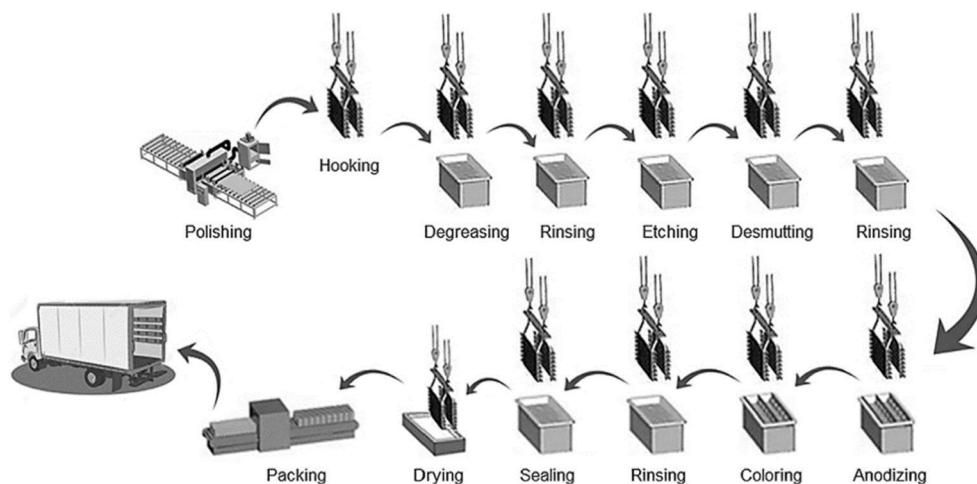


Figura 2.8: Fluxograma do processo de anodização de alumínio [56].

A anodização do alumínio produz grandes quantidades de efluentes líquidos procedentes da etapa de lavagem, após o processo de anodização, os quais sofrem uma série de tratamentos como: neutralização do pH, floculação, sedimentação e filtro-prensagem. Gera-se, então, uma lama de anodização (LA), com um elevado teor de humidade ($> 80\%$). No caso da Extrusal S.A., a fábrica que forneceu a LA utilizada neste trabalho, esta lama é seca obtendo-se um material com cerca de 20% de humidade relativa.

Na União Europeia são geradas, anualmente, cerca de 100.000 toneladas de LA. Em Portugal estima-se que este valor seja de 6.000 toneladas/ano [58].

2.1.2.2 Características da lama de anodização

A composição química das lamas de anodização secas encontradas na literatura [59–62] está patente na tabela 2.4. Os óxidos de Al, S, Na e Ca são maioritários nas distintas amostras. Estas exibem valores elevados ($> 25,7\%$ em massa) para a perda ao rubro que resultam das reações de decomposição dos hidróxidos e dos sulfatos. A maioria das amostras contém teores de SO_3 superiores a 10 % (em massa), que resultam da utilização de ácido sulfúrico

(H₂SO₄) na etapa de “*etching*”. A presença de sódio e cálcio está associada à utilização de NaOH ou Ca(OH)₂ na etapa de “*rinsing*” e na neutralização de pH do efluente [57].

Tabela 2.4: Composição química e perda ao rubro (PR) das lamas de anodização.

Óxidos (% em massa)	Pereira et al. 2008 [59]	Pace et al. 2011 [60]	Colonetti et al. 2014 [61]	Buruberry et al. 2020 [62]
SiO ₂	1,2	2,6	0,6	0,6
CaO	3,0	15,4	0,2	0,2
Al ₂ O ₃	35,3	41,4	65,1	49,6
SO ₃	16,7	12,7	-	10,4
MgO	0,1	1,3	0,1	0,3
Na ₂ O	0,4	-	4,8	1,1
P ₂ O ₅	-	-	-	0,2
Fe ₂ O ₃	1,4	0,7	0,1	0,1
Outros	1,9	0,3	1,5	0,3
PR	40,0	25,7	27,7	37,2

Souza *et al.* [56] reportaram que a estrutura da lama de anodização é, maioritariamente, amorfa, com picos discretos atribuídos ao hidróxido de alumínio (Al(OH)₃) na forma da gibbsite como se pode observar no espectro de DRX patente na figura 2.9.

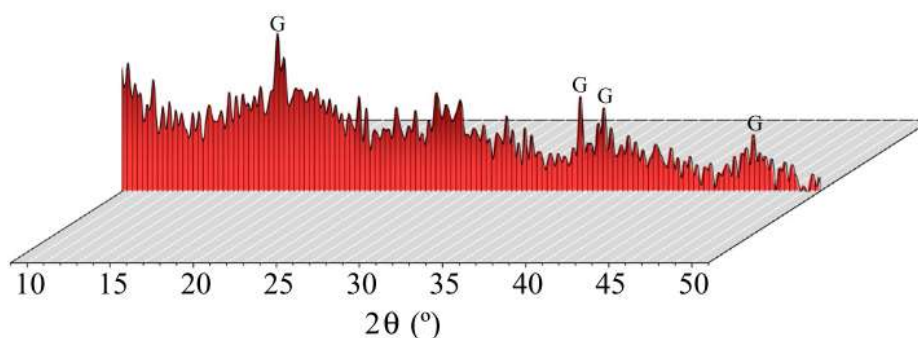


Figura 2.9: Espectro de DRX da lama de anodização [56].

O hidróxido de alumínio tem quatro polimorfos: gibbsite, bayerite, doymeleite e nordstrandite. No entanto, todos os polimorfos são constituídos por camadas de unidades octaédricas de hidróxido de alumínio. A conexão entre as diferentes camadas é feita por ligações de hidrogénio entre os grupos hidroxilo (ver figura 2.10). Apenas o tipo de empilhamento das camadas pode distinguir os polimorfos, sendo possível a transformação de um polimorfo noutra por alteração do pH ou pela presença de distintos iões [63].

Schoen e Roberson [64] estudaram o efeito do pH na estrutura cristalina do hidróxido de alumínio tendo demonstrado que o $\text{Al}(\text{OH})_3$ se encontra na forma de gibbsite a pH inferiores a 5,8, sendo a bayerite estável em ambientes neutros e básicos. Souza *et al.* [56], com base no trabalho de Schoen e Roberson [64] propuseram que o $\text{Al}(\text{OH})_3$ presente na lama de anodização deveria ser uma mistura de gibbsite e bayerite, pois a gibbsite presente nos tanques ácidos pode converter-se, parcialmente, em bayerite após a etapa de neutralização.

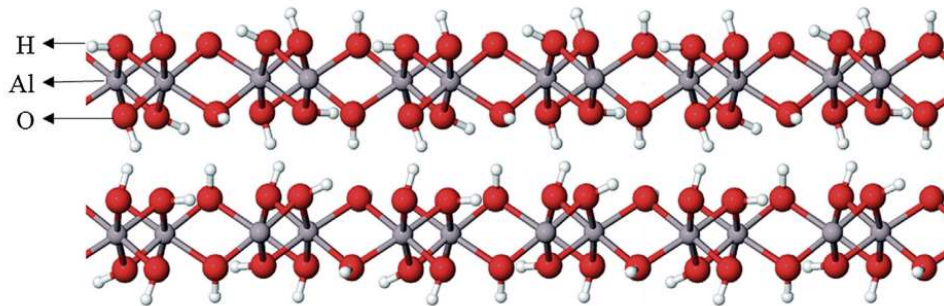


Figura 2.10: Representação 3D da estrutura cristalina da gibbsite [63].

Souza *et al.* [56] e outros [65,66] caracterizaram a estrutura da lama de anodização recorrendo à espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier e reflexão total atenuada (ATR-FTIR) (figura 2.11).

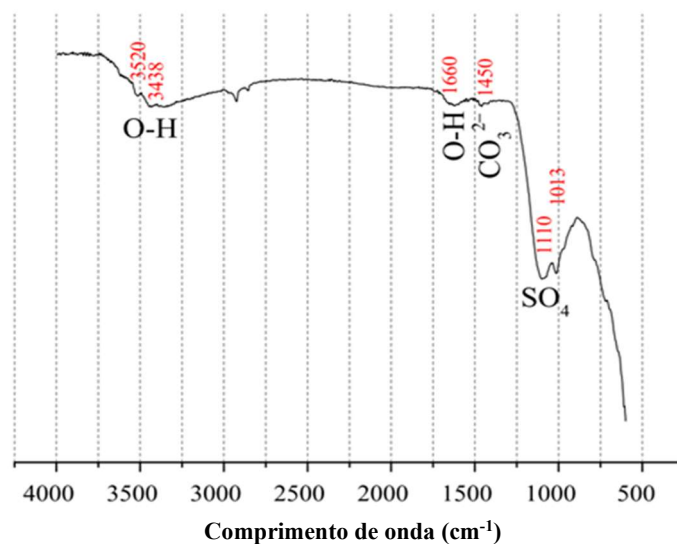


Figura 2.11: Espectro de ATR-FTIR da lama de anodização [56].

Os picos observados por volta de 1660 cm^{-1} e de $3400\text{-}3520\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos a vibrações de extensão (*stretching*) e angular (*bending*) características dos grupos hidroxilo (OH^-). O pico observado a cerca de 1110 cm^{-1} é atribuído ao grupo sulfato (SO_4^{2-}). A banda vibracional registada a cerca de 1450 cm^{-1} está relacionada com o grupo carbonato (CO_3^{2-}).

2.2 Geopolímeros

2.2.1 Reação de geopolimerização

Segundo Duxson *et al.* [1] Glukhowsky, em 1950, foi o primeiro investigador a propor um mecanismo para a reação de geopolimerização em meio aquoso alcalino. Esta reação decorre em três etapas: (a) destruição-coagulação; (b) coagulação-condensação e (c) condensação-cristalização. Segundo estes autores [1] o modelo do mecanismo de reação concebido por Glukhowsky poderá ser descrito pelo seguinte fluxograma apresentado na figura 2.12.

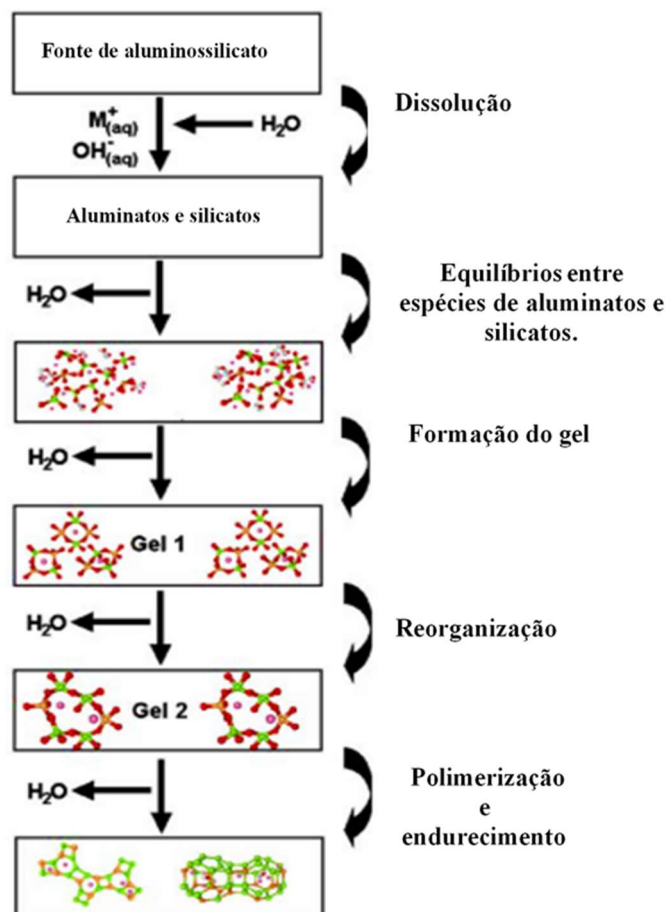


Figura 2.12: Mecanismo de reação de geopolimerização [1].

2.2.1.1 Etapa de destruição-coagulação

Nesta etapa ocorre a dissolução parcial (hidrólise alcalina) e a libertação, no meio fortemente alcalino, das espécies reativas (Si e Al) procedentes dos aluminossilicatos sólidos (precursores).

O aumento da concentração de Al e Si no meio alcalino promove a ocorrência de reações de condensação entre os aluminatos e os monómeros de silicato, ou entre os monómeros de silicato (os primeiros compostos reativos formados na solução), até que se atinge um equilíbrio com os produtos da condensação (gel).

A velocidade com que se atingem estes equilíbrios depende, principalmente, da quantidade de Al e Si disponível. A sua libertação é controlada pela concentração das espécies solúveis resultantes da hidrólise alcalina, pela área superficial específica das partículas precursoras e pelo pH do meio aquoso [67].

Existem diversos estudos [67–70] que avaliam a cinética da reação de dissolução dos precursores geopoliméricos. Hajimohammadi *et al.* [69] estudaram o efeito do tipo de precursor geopolimérico (MK, CVQC, escórias de alto forno, CQCA e sílica geotermal), e da sua granulometria no processo de libertação/dissolução de Si e Al. A sua quantificação foi efetuada por ICP (Inductively Coupled Plasma) que é a técnica mais utilizada na determinação do teor de elementos químicos em meio aquoso. Através deste estudo, Hajimohammadi *et al.* [69] mostraram que os silicatos (CQCA e sílica geotermal) apresentam uma taxa de libertação do silício muito superior à dos aluminossilicatos (MK, CVQC e escórias de alto forno). A granulometria também afeta, significativamente, as taxas de libertação de Al e Si no caso das CVQC e das escórias de alto-forno. Estes autores [69] constataram que quanto menor a granulometria maior são as taxas de libertação.

No caso CVQC, observaram que a taxa de dissolução da sílica era maior que a de alumina, enquanto, no caso do material não moído, o Al era libertado mais rapidamente. Por outro lado, as partículas de escórias de alto-forno não moídas exibiam taxas de libertação de Si e Al similares. No caso das escórias de alto-forno moídas a taxa de dissolução do Al era superior à do Si [69].

O conhecimento da cinética da libertação inicial de Si e Al dos precursores geopoliméricos é vital para que se possam “desenhar” corretamente as misturas geopoliméricas, de modo a obter materiais com as propriedades pretendidas.

2.2.1.2 Etapa de coagulação-condensação

Na segunda fase da reação de geopolimerização ocorre a saturação do meio, com a subsequente geração de moléculas de água (fase de gelificação), as quais se vão depositar nos poros do gel em formação.

A velocidade com que ocorre esta fase da reação depende fortemente das condições de processamento (razão sólido/líquido, razão molar Si/Al, pH do meio) [1]. A sua otimização é vital para maximizar as propriedades finais dos GPs. Isto ainda é mais importante quando se substituem, ainda que parcialmente, precursores tradicionais (MK) por resíduos industriais.

Na literatura existem estudos [71,72] que atestam a idoneidade da seleção das condições de processamento recorrendo a técnicas calorimétricas, já que o uso desta técnica permite avaliar a velocidade/extensão da reação de geopolimerização (etapas de dissolução-gelificação). Estudos, como o realizado por Novais *et al.* [73], usaram esta técnica para prever as melhores condições de processamento (*e.g.* razão sólido/líquido, teor de H₂O₂ como agente porogénico) e o seu efeito na velocidade de geopolimerização de GPs porosos. Através da evolução da temperatura com o tempo (figura 2.13a e 2.13b) estes autores [73] observaram que elevadas razões sólido/líquido e concentrações de ativador (NaOH) favoreciam uma reação de geopolimerização mais rápida (máximas temperaturas atingidas). Pelo contrário, a incorporação do agente porogénico induzia apenas pequenas variações da temperatura da mistura.

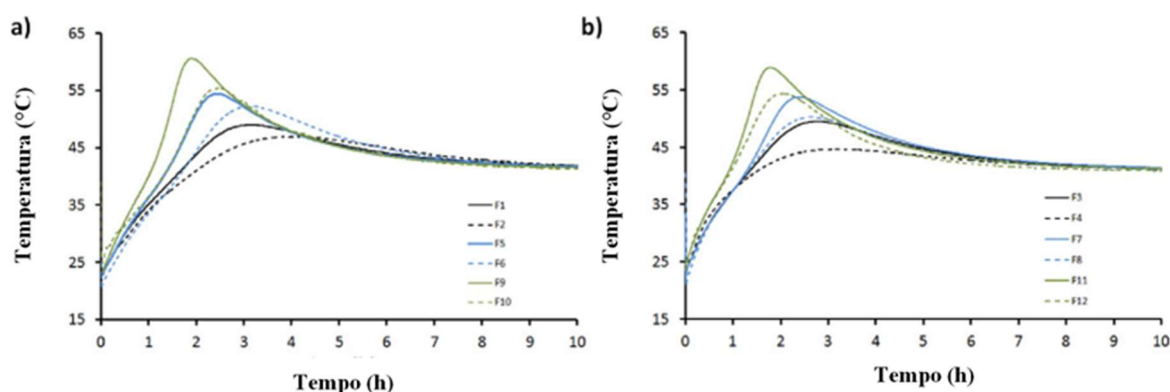


Figura 2.13: Influência do teor de água (a) e do conteúdo em H₂O₂ (b) na reação de geopolimerização [73].

2.2.1.3 Etapa de condensação-cristalização

Após a etapa de gelificação, o sistema continua a reorganizar-se, aumentando, assim, a conectividade da rede do gel, resultando numa rede de aluminossilicato alcalino tridimensional. Este último estágio apresenta duas etapas com as subseqüentes perdas de água (superficial e estrutural), responsáveis pelo endurecimento do material (cura). É esta última fase da reação que determina a microestrutura e a distribuição da porosidade do produto final [74].

As técnicas calorimétricas usadas na determinação da extensão da reação nas etapas iniciais também podem ser utilizadas para avaliar a perda de água na etapa final da reação - análise termo-gravimétrica (ATG). Esta técnica permite estimar o grau da extensão da reação global de geopolimerização [8,75].

Como evidenciado na figura 2.14 [75], a perda de massa dos GPs durante o endurecimento pode ser dividida em duas regiões principais:

(i) 25-300 °C - perda de massa devida à evaporação da água superficial e da água fracamente ligada, que facilmente evapora através dos poros do gel.

(ii) 300-890 °C - perda da água estrutural presente no gel na forma de grupos hidroxilo. A quantidade de água perdida nesta fase depende do grau de extensão da reação de geopolimerização.

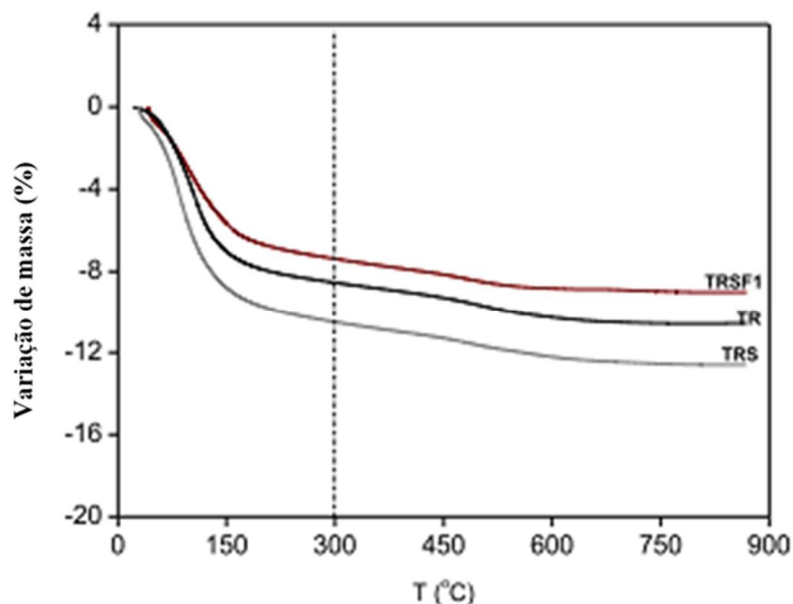


Figura 2.14: Resultados da análises termogravimétricas de várias amostras de GPs [75].

2.2.2 Microestrutura

De um modo geral, a estrutura química de um GP é constituída por catiões de Si^{4+} e de Al^{3+} em coordenação tetraédrica e ligados entre si por pontes de oxigénio. A carga negativa do alumínio tetra-coordenado (AlO_4^-) pode ser compensada por catiões monovalentes (Na^+ ou K^+) e, em alguns casos, por catiões divalentes (Ca^{2+} ou Mg^{2+}), dependendo da composição química das matérias-primas utilizadas.

Do ponto de vista estrutural, esta estrutura tridimensional é constituída por ligações do tipo Si-O-Al-O , Si-O-Al-O-Si-O ou $\text{Si-O-Al-O-Si-O-Si-O}$ (polissialatos ou aluminossilicatos), sendo sua composição química análoga à de um zeólito (figura 2.15) [76].

A fórmula empírica destes materiais pode ser descrita como:

$$M_n[-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2]_n, w\text{H}_2\text{O} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Onde M é o catião, n é o grau de policondensação e z pode variar entre 1 e 3.

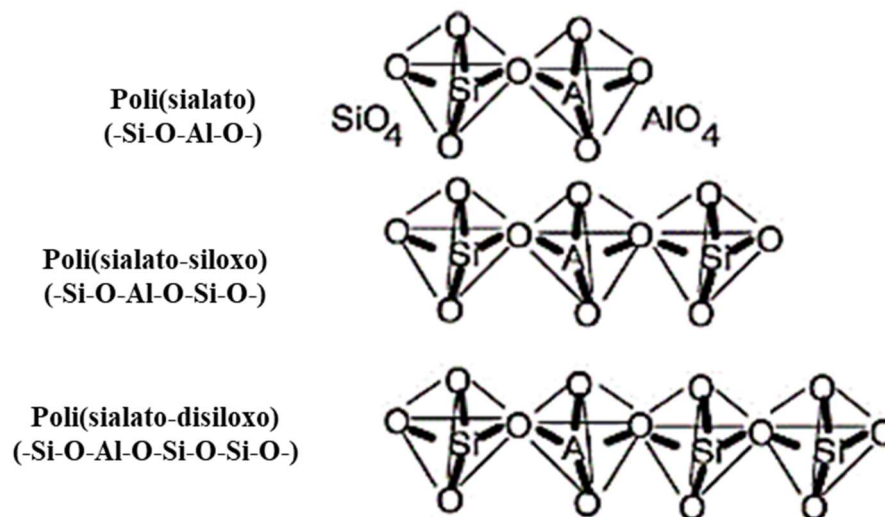


Figura 2.15: Possíveis unidades (monómeros) constituintes das estruturas geopoliméricas [76].

A microestrutura destes materiais pode ser estudada através de várias técnicas, tais como: a difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varrimento (MEV) equipada com espectrómetro de dispersão de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de silício (RMN de ^{29}Si) e de alumínio (RMN de ^{27}Al), espectroscopia Raman, análise termo-gravimétrica (ATG) ou análise tomográfica computacional (ATC), entre outras [77].

2.3 Geopolímeros porosos

2.3.1 Técnicas de fabrico de geopolímeros porosos

2.3.1.1 Produção direta de espumas (direct foaming)

O corpo de um geopolímero (sem aditivos) denso é constituído por micro e meso poros (3-20 nm), sendo esta arquitetura dependente, principalmente, das razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}$). A obtenção de poros de maiores dimensões consegue-se através da adição de agentes formadores de poros ou pela criação de ar no geopolímero ainda no estado fresco - *direct foaming* [78].

Podem-se utilizar (figura 2.16) [79]: (i) agentes porogénicos com ou sem agente estabilizante; (ii) agentes surfactantes ou (iii) introdução mecânica de ar.

Os agentes porogénicos podem ser classificados como físicos ou químicos. Os agentes porogénicos físicos geram porosidade através da promoção de uma mudança de fase do sistema em estudo (*e.g.* volatilização de um gás). Os estudos que utilizam este tipo de aditivos para produzir GPs porosos são escassos comparativamente aos que utilizam agentes porogénicos químicos e, portanto, não vão ser referidos nesta revisão bibliográfica.

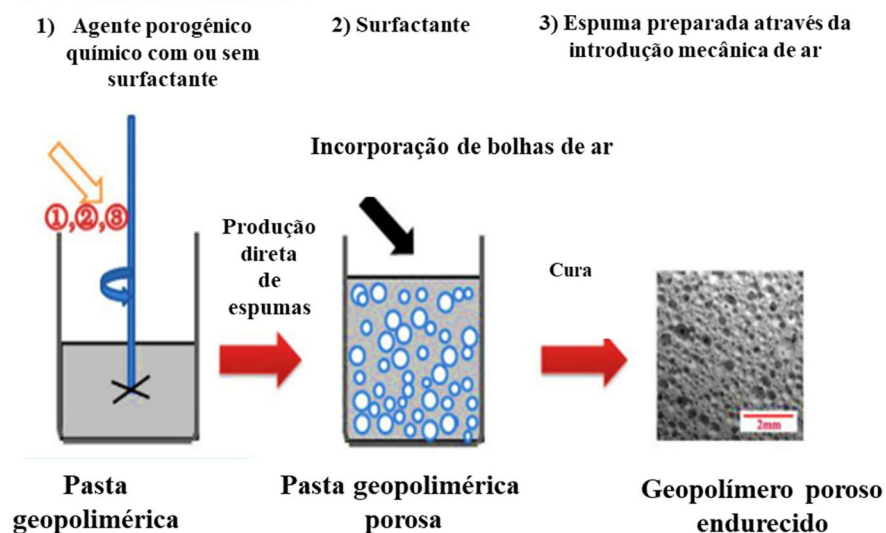
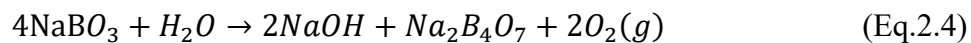
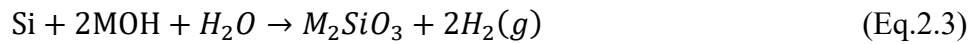
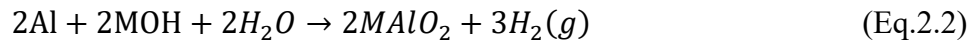


Figura 2.16: Processo geral de obtenção de geopolímeros porosos por direct foaming [79].

Os agentes porogénicos químicos geram gás (H_2 ou O_2) ou outros compostos não gasosos através de uma reação química, nomeadamente de decomposição térmica. Os agentes

porogénicos químicos mais comumente utilizados para obter GPs porosos são: pós metálicos de Al ou Si [23,80], compostos que contêm silício, como fumo de sílica [81], perboratos alcalinos (NaBO_3) [82] e peróxido de hidrogénio (H_2O_2) [83]. As reações que ocorrem são as seguintes:



A alcalinidade do meio, a qual depende muito do tipo de ativador utilizado no processamento dos GPs, é crucial para a geração de gás (H_2 ou O_2). Os hidróxidos alcalinos são uma fonte de aniões OH^- , os quais atuam com catalisadores gerando, rapidamente, moléculas de gás com a conseqüente rápida expansão da pasta geopolimérica [84,85].

A incorporação de bolhas de ar na rede inorgânica 3D (fase contínua) é um processo termodinamicamente instável. O incremento da quantidade de gás provoca um aumento descontrolado do tamanho das bolhas de ar geradas e pode causar o colapso da interfase gás/líquido resultante do aumento da tensão superficial. Esta diferença de tamanhos das bolhas de ar induz gradientes nas concentrações de gás na fase líquida. Para compensar esta instabilidade o sistema tende a reduzir a energia livre de Gibbs na interfase gás/líquido, dando lugar ao fenómeno denominado de coalescência. Este fenómeno gera poros de grandes dimensões ($> 100 \mu\text{m}$) e distribuições do tamanho dos poros muito heterogéneas.

Para evitar o fenómeno da coalescência e tentar controlar o tamanho dos poros é muito comum a adição, à mistura geopolimérica, de agentes estabilizantes ou aditivos, tais como surfactantes, fibras ou partículas.

Os agentes surfactantes são moléculas constituídas por um grupo hidrofílico (em contacto com o meio aquoso) e por uma longa cadeia hidrofóbica (adsorvida na superfície da bolha de gás). Estes agentes estabilizam a interface gás/líquido através da diminuição da tensão superficial, o que evita que as bolhas de ar coalesçam, obtendo-se um material com uma distribuição do tamanho dos poros mais homogénea [79].

Dependendo do grupo funcional da parte hidrofílica, os agentes surfactantes podem ser classificados como aniónicos, não-iónicos e catiónicos. O tipo de agente surfactante

selecionado influencia enormemente a distribuição, o grau de interconexão (razão poros fechados/poros abertos) e o tamanho/morfologia dos poros.

Cilla *et al.* [86] estudaram o efeito de dois tipos de agente surfactante não iônicos comerciais - Triton X 100 e Tween 80 - na morfologia e no tipo de porosidade obtida. Os resultados obtidos demonstraram que agentes surfactantes com estruturas químicas distintas geram arquiteturas porosas diferentes: distintos tamanhos de poros e porosidade aberta. O Tween 80 é mais eficiente na diminuição da tensão superficial, estabilizando uma maior quantidade de bolhas de ar e, portanto, gera uma matriz porosa com poros de menores dimensões e mais interligados.

A adição de partículas ou fibras modifica a reologia das pastas e impede o colapso da arquitetura porosa dos GPs, alterando a dimensão e volume total de poros.

Skvára *et al.* [87] prepararam GP porosos a partir de cinzas volantes e MK tendo utilizado dois agentes porogênicos químicos: pó de Al e fumo de sílica. A coalescência de poros foi evitada através da adição de uma mistura de cimento Portland e cal (CaO) como partículas estabilizantes, conjuntamente com a modificação da razão água/cinzas volantes (figura 2.17).

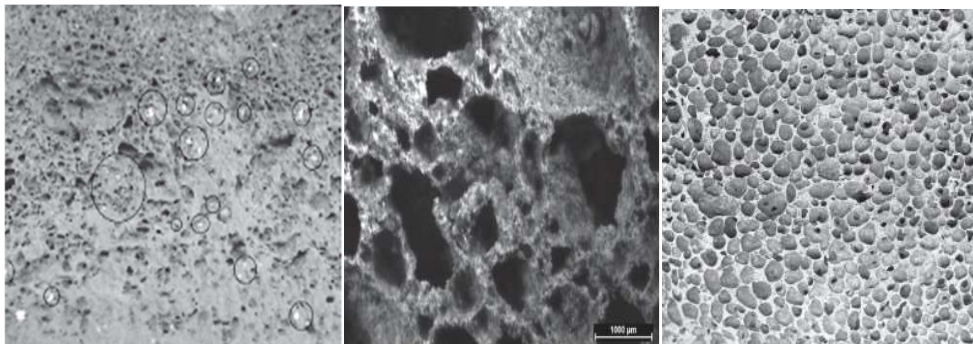


Figura 2.17: Colapso da arquitetura porosa devido à reduzida razão H₂O/cinza volante (a) e à elevada razão H₂O/cinza volante (b). Arquitetura porosa estabilizada (c) [87].

Prud'homme *et al.* [88] investigaram o controlo da porosidade através da introdução de diversos aditivos como fibras (celulose e carbono) e amido de arroz (figura 2.18) ou através do aumento da viscosidade das pastas. O amido de arroz mostrou ser o mais eficaz para inibir a coalescência das bolhas de ar, sendo possível obter GP porosos com uma densidade de 0,27 g/cm³ e uma condutividade térmica de 75 mW/m.K.

Estes estudos demonstram que o uso de pequenas quantidades de partículas ou fibras é benéfico, pois para além de evitar o colapso da arquitetura porosa dos materiais, permite diminuir a sua condutividade térmica.

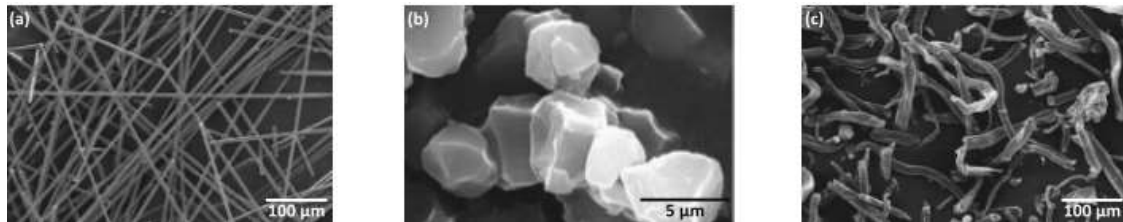


Figura 2.18: Micrografias MEV de: (a) fibras de carbono, (b) amido de arroz e (c) fibras de celulose [88].

Outra das metodologias utilizada no fabrico de GP porosos, que pode ser considerada como *direct foaming*, é a introdução física de grandes quantidades de ar nas pastas através da utilização de misturadoras especiais ou através de tanques geradores de espumas - *mechanical frothing* [89,90].

Na literatura existe uma grande variedade de estudos que utilizam a técnica *direct foaming* (agente porogénico químico com ou sem agente estabilizante) na obtenção de GP porosos [91]. Na maior parte dos trabalhos publicados o MK e as cinzas volantes são as fontes de aluminossilicatos. A temperatura de cura mais comum nas primeiras 24 horas situa-se entre 60 e 80°C e os agentes porogénicos químicos mais usados são pó de Al, de Si e H₂O₂. Nos trabalhos onde é utilizada a via combinada (agente porogénico químico e agente estabilizante) os surfactantes mais utilizados são iónicos, aniónicos e proteicos.

No estudo desenvolvido por Sanjayan [92] foram produzidos GP porosos a partir de cinzas volantes, com distintas razões molares entre os ativadores alcalinos (silicato de sódio/hidróxido de sódio - 1 e 2,5) e diferentes teores de pó de Al (1,5; 3 e 5 % em massa, em substituição de cinzas volantes) como aditivo porogénico. Estes investigadores obtiveram, para a composição com 5 % (em massa) de pó de Al e uma razão entre ativadores de 2,5, materiais com densidade inferior a 400 kg/m³, distribuição de poros heterogénea e uma resistência mecânica à compressão de 0,9 MPa. Segundo este estudo, a efetividade deste formador de poros (pó de Al) depende, principalmente, da concentração usada e do tipo de ativador alcalino, pois ambos afetam a cinética da reação de geração de H₂ e de geopolimerização. A combinação de uma densidade diminuta com uma distribuição

heterogénea do tamanho de poros torna estes materiais porosos potenciais substitutos dos materiais leves utilizados na construção civil [93].

Novais *et al.* [73] estudaram o efeito do teor de H₂O₂ incorporado (0,16 e 0,32 g), a concentração de NaOH (8, 10 e 12 M) e o teor de H₂O (1,44 e 2,88 g) nas propriedades dos GP porosos no estado fresco e endurecido. Este estudo demonstrou que o fator que mais influência tem na reologia das pastas é a concentração do ativador – a tensão de corte aumenta com o incremento da concentração do ativador. Pelo contrário, o aumento do teor de H₂O₂ diminui a tensão de corte da pasta e o aumenta o tempo em que a pasta é trabalhável. O comportamento térmico dos GP porosos também foi avaliado neste estudo [73] tendo a formulação com maior teor de H₂O₂ (0,32 g) e menor concentração do ativador (8 M) sido a que exibiu a menor condutividade térmica ($\approx 0,08$ W/mK).

Num outro trabalho dos mesmos autores [17], foram produzidas GP porosos a partir de MK e cinzas volantes resultantes da queima de biomassa. Foram obtidos materiais com valores para a condutividade térmica inferiores a 0,107 W/mK, os quais evidenciam o potencial desta metodologia para a produção de GP porosos que podem substituir os materiais leves atualmente utilizados no setor da construção civil (ver Tabela 2.5).

Tabela 2.5: Propriedades de materiais utilizados como isolantes térmicos no setor da construção civil.

Material	Densidade aparente (kg/m ³)	Condutividade térmica (W/mK)	Resistência à compressão (MPa)
Betão celular	400-700	0,093-0,6	≥ 4
Vermiculite	300-500	0,076-0,105	0,2-1,0
Placas de cortiça	150-350	0,052-0,70	0,15-2,5
Argila expandida	260-500	0,085-0,160	-
Poliestireno extrudido	20-80	0,025-0,035	-
Lã de vidro	13-100	0,03-0,045	-
Placas de gesso	900	0,25	-
Lã mineral	10-400	0,032-0,050	-

Ducman *et al.* [94] estudaram o processo de obtenção de GP porosos a partir da adição de distintos teores de pó de Al (0,07; 0,13 e 0,2 % em massa) e de H₂O₂ (0,5; 1; 1,5 e 2 % em massa). Adicionando 0,2 % (em massa) de pó de Al obtiveram materiais com uma densidade de 0,74 g/cm³ e uma resistência à compressão de 4,3 MPa. A adição de 2 % (em massa) de H₂O₂ originou materiais com densidade de 1 g/cm³ e uma resistência à compressão de 9,3

MPa. Estes autores [94] observaram ainda que a adição de pó de Al originava estruturas mais porosas ($\approx 58\%$ de porosidade total para $0,2\%$ em massa de Al) do que a adição de H_2O_2 ($\approx 49\%$ porosidade total para 1% em massa de H_2O_2). A adição de teores superiores de H_2O_2 (2% em massa) provocava um decréscimo na porosidade total ($\sim 45\%$ em massa). Os poros exibiam uma forma irregular e tamanhos inferiores a 2 mm , quando se utiliza Al. Pelo contrário, eram esféricos e de menor tamanho ($< 1\text{ mm}$) quando é utilizado o H_2O_2 (ver figura 2.19).

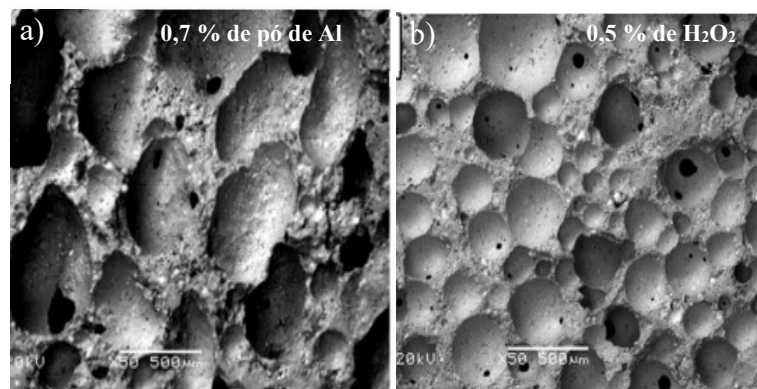


Figura 2.19: Micrografias MEV de geopolímeros porosos preparados com: (a) pó de Al e (b) H_2O_2 [94].

Bai e Colombo [95] produziram GP porosos tendo utilizado H_2O_2 , como agente porogênico químico, e pó de albumina como agente estabilizante. Estes autores avaliaram o efeito destes aditivos e do processo de cura: 24h a 75°C ou 24h à temperatura ambiente seguida de 24h a 75°C , na resistência mecânica à compressão, porosidade e distribuição do tamanho dos poros dos materiais obtidos. Neste estudo as amostras curadas foram ainda submetidas a diferentes tratamentos térmicos ($T= 600, 800$ e 1000°C). Estes autores concluíram que a combinação de H_2O_2 e albumina, permitia obter GP porosos com uma porosidade aberta de cerca de 65% e uma resistência mecânica à compressão de $\approx 4,47\text{ MPa}$. Segundo os autores, as condições de cura mais favoráveis para a obtenção de poros mais homogêneos é a cura em duas etapas, obtendo-se poros com tamanhos entre $100\ \mu\text{m}$ e $600\ \mu\text{m}$. Por outro lado, os resultados obtidos mostraram que o tratamento térmico efetuado aos espécimes curados favorece a interconexão da estrutura porosa, obtendo-se porosidades abertas de $72,6$ e $73,6\%$ para as amostras tratadas a 600°C e 800°C , respetivamente. As amostras tratadas a 1000°C

exibiram uma acentuada diminuição da porosidade total ($\approx 52\%$) e da porosidade aberta ($\approx 24\%$), com o consequente aumento da resistência mecânica à compressão (20,4 MPa). Assim, pode-se concluir que a via combinada, agente porogénico químico e agente estabilizante, é adequada para o fabrico de GP porosos com estruturas porosas altamente interligadas e estáveis sob o ponto de vista térmico e químico. Estas são as características desejáveis para diversas aplicações, tais como, suporte de membranas para catálise, filtros moleculares para processos de filtração a quente ou para tratamento de efluentes.

2.3.1.2 Réplica por emulsão (Emulsion Templating)

Uma emulsão é uma mistura heterogénea de gotículas de um líquido, por exemplo um óleo (fase dispersada, O) noutra líquido imiscível (fase contínua, W), por exemplo uma solução aquosa. Estas misturas são estabilizadas pela ação de surfactantes.

Durante décadas esta metodologia tem sido utilizada na produção de polímeros como “*template*” na fabricação de materiais. Dependendo do local onde ocorre a polimerização obtêm-se materiais diferentes: coloides (na fase dispersada), porosos (na fase contínua) ou compósitos (em ambas fases) (figura 2.20) [96].

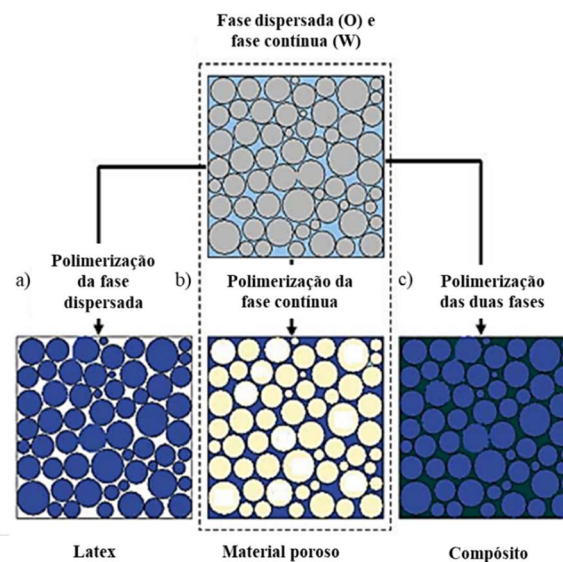


Figura 2.20: Esquema das vias de síntese de polímeros através da utilização de emulsões [96].

Medpelli *et al.* [97] adaptaram esta metodologia para a produção de GP porosos, tendo obtido materiais com áreas superficiais específicas de $124\text{ m}^2/\text{g}$ e uma estrutura constituída principalmente por macroporos esféricos ($10\text{-}50\mu\text{m}$).

Na figura 2.21 está esquematizado o processo de fabrico destes materiais. A primeira etapa é a mistura da pasta geopolimérica com um óleo de origem vegetal (*e.g.* canola, parafina ou resíduos de óleos usados). A mistura é, em seguida, curada a 60°C ocorrendo uma reação de saponificação, entre os ácidos gordos do óleo vegetal e o meio alcalino da pasta, obtendo-se glicerina e carboxilatos alcalinos (sabões).

Após a reação de saponificação, estas moléculas solúveis são eliminadas através de uma lavagem com água quente, deixando o “template” dos produtos da saponificação e obtendo-se uma estrutura porosa.

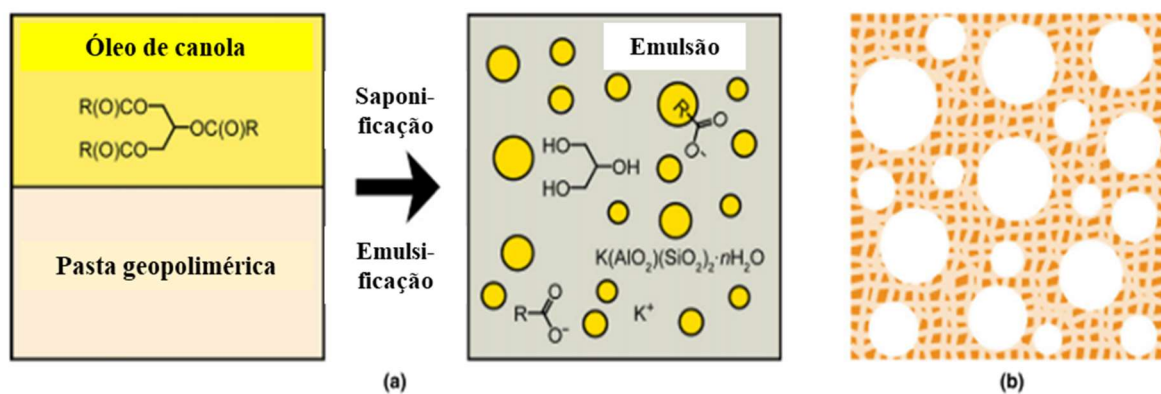


Figura 2.21: Esquema do processo de fabrico de GP porosos utilizando a metodologia “emulsion templating” [97].

Baseando-se no estudo de Medpelli [97], Cilla *et al.* [98] estudaram as propriedades finais de estruturas porosas fabricadas por três vias distintas: *direct foaming* (H_2O_2); *emulsion templating* (óleo de girassol) e a combinação destas duas (H_2O_2 /óleo de girassol). Como se pode observar na figura 2.22, os geopolímeros porosos obtidos através da via combinada (Fig. 2.22a) exibe as vantagens de ambas as vias, ou seja, grande interconexão entre os poros e elevada porosidade aberta ($\approx 70\%$). As porosidades das amostras preparadas com óleo de girassol (Fig. 2.22b) e com H_2O_2 (Fig. 2.22c) são inferiores (60 e 50 %, respetivamente), devido à formação de carboxilatos alcalinos que atuam como surfactantes (reação de saponificação) e à obtenção de poros esféricos e regulares (adição de H_2O_2).

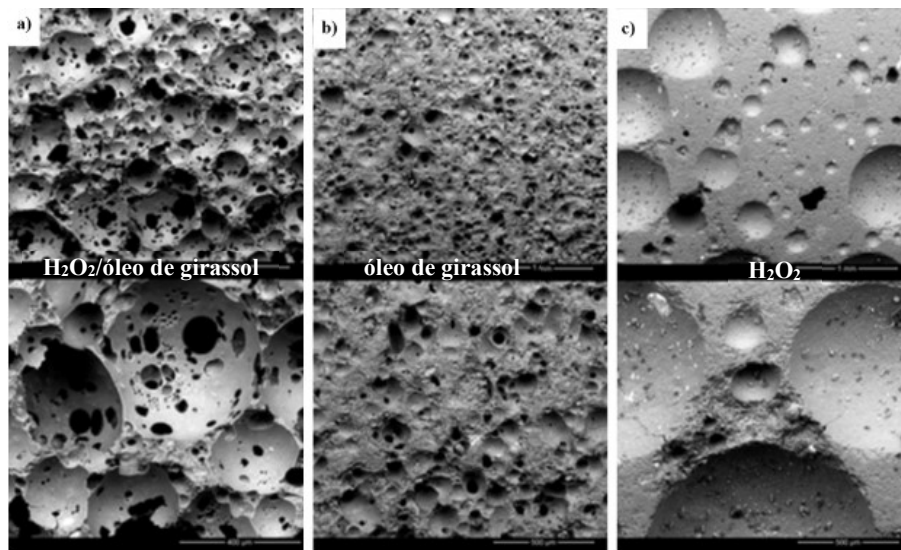


Figura 2.22: Micrografias MEV dos GP porosos obtidos por distintos métodos de processamento [98].

2.3.1.3 Outras metodologias

A “*replica method*”, que data de 1960, baseia-se na retenção da estrutura celular de um modelo polimérico. Esta técnica é muito utilizada na produção de espumas cerâmicas devido ao seu baixo custo de fabrico e versatilidade, pois permite produzir espumas cerâmicas com uma larga gama de tamanho de poros. Pelo contrário, esta metodologia não é muito comum para fabricar GP porosos, sendo poucos os estudos que abordam a sua utilização.

Kovárik *et al.* [99] utilizaram esta técnica para produzir GP porosos com porosidades abertas de $\approx 80\%$. Para tal, usaram, como template, uma espuma de poliuretano com porosidade entre 3-6 poros/cm, estando patente na figura 2.23 o seu processo de fabrico. A espuma de poliuretano é impregnada com a pasta geopolimérica, obtendo-se assim o compósito (geopolímero/poliuretano), este então é seco a 60°C para acelerar o processo de cura, para depois ser submetido a um tratamento térmico ($1100\text{-}1300^{\circ}\text{C}$, durante 4h) para eliminar a espuma e obter o GP poroso.

Na metodologia *sacrificial filler* obtém-se estruturas celulares pela extração do “filler” (dissolução, decomposição térmica ou fusão) de um compósito, constituído por uma fase contínua e densa (matriz geopolimérica) e uma fase dispersa (interconectada ou não).

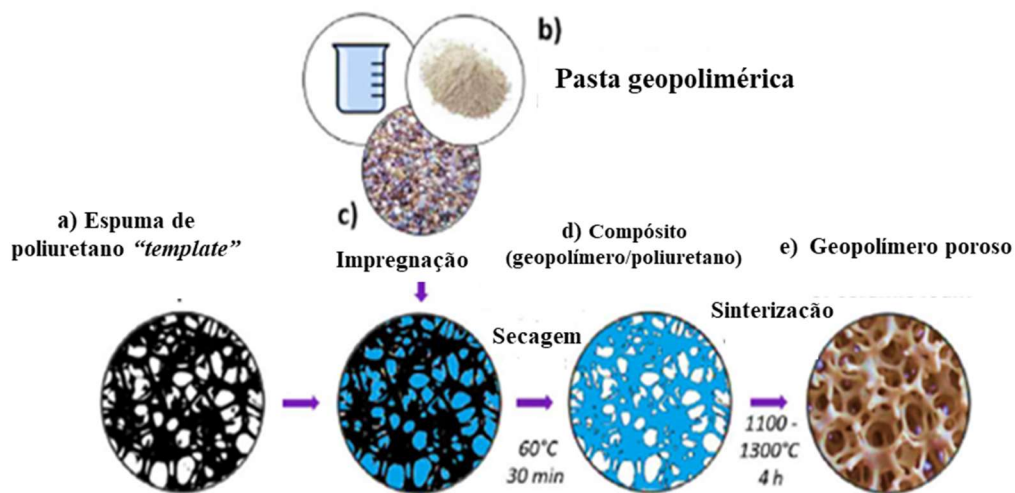


Figura 2.23: Processo de fabrico de um geopolímero celular utilizando como modelo uma espuma de poliuretano [99].

Papa *et al.* [100] produziram GPs, com uma matriz mesoporosa e com macro porosidade lamelar, através da técnica ice-templating (freeze-casting). Os provetes obtidos (figura 2.24a) exibem uma estrutura com porosidade total entre 53-83 %, a qual depende da quantidade de água adicionada (fase dispersa). As micrografias de MEV (figura 2.24b e 2.24c) mostram as distintas orientações lamelares com espessuras de cerca de 50 μm , que resultam das diferentes velocidades de sublimação da fase dispersa.

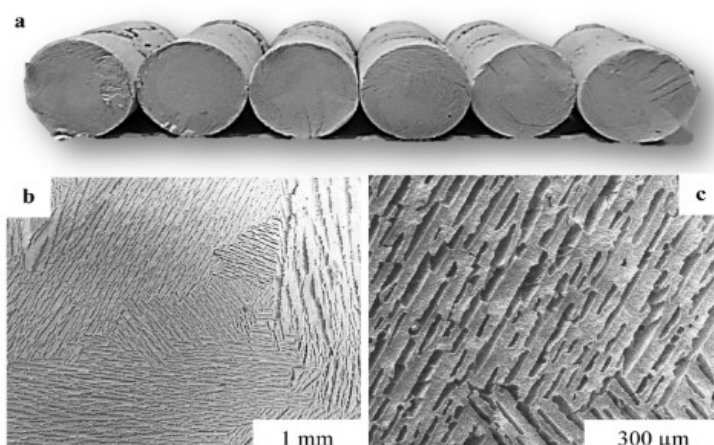


Figura 2.24: Provetes (a); micrografias MEV da superfície lamelar (b, c) [100].

A impressão 3D ou *additive manufacturing* tem ganho, nos últimos anos, uma grande aceitação para o fabrico de materiais porosos para aplicações na área dos biomateriais (scaffolds), materiais leves para a aviação/aeronáutica e filtros moleculares. Esta técnica inovadora permite produzir estruturas porosas, impossíveis de obter recorrendo às técnicas tradicionais, com formas complexas e elevado controlo da morfologia e tamanho dos poros [101].

Franchin *et al.* [102], recorrendo à impressão 3D, desenvolveram scaffolds (figura 2.25) com porosidades totais entre 50-70 % e elevada resistência mecânica à compressão (2-12 MPa). Uma vez que as pastas geopoliméricas são muito alcalinas, exibem uma elevada viscosidade e tempos de presa por vezes curtos, é necessário otimizar o processo.

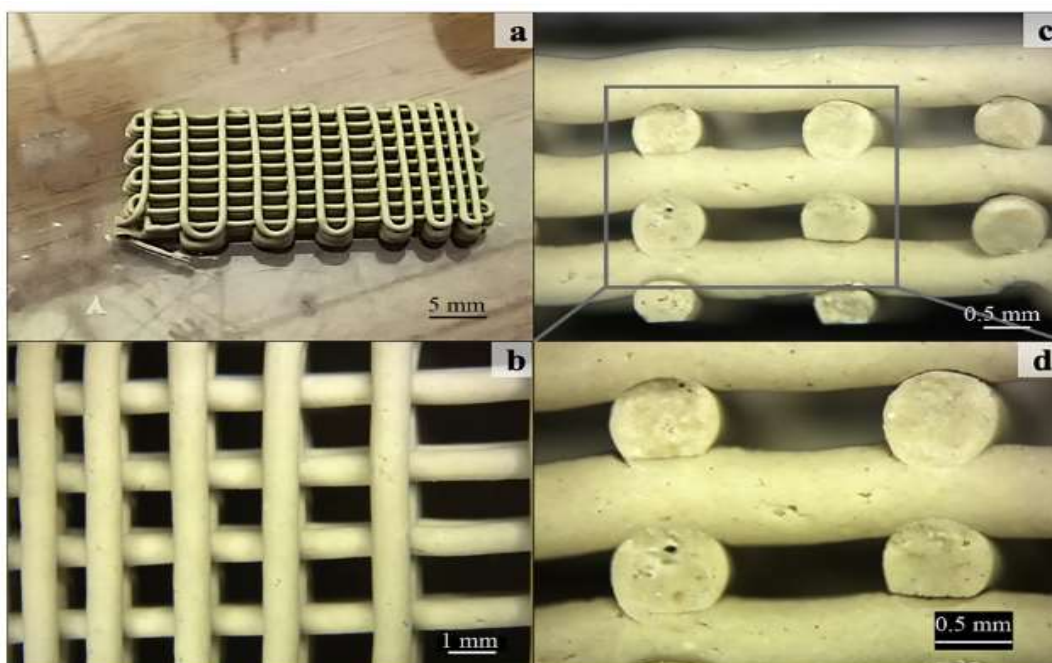


Figura 2.25: Imagem do scaffold (a), parte superior (b), e vistas laterais (c, d) [102].

Xia e Sanjayan [103] fabricaram, recorrendo à impressão 3D, estruturas porosas (porosidade total $\approx 57\%$) para aplicação na construção de edifícios. Estas estruturas porosas foram obtidas (ver figura 2.26) recorrendo à união seletiva das partículas de GP com um aglutinante orgânico, o qual foi pulverizado recorrendo a uma impressora 3D. Desta forma, a porosidade, que resulta dos espaços entre as partículas de GP, fica distribuída, de forma aleatória, por todo o corpo.

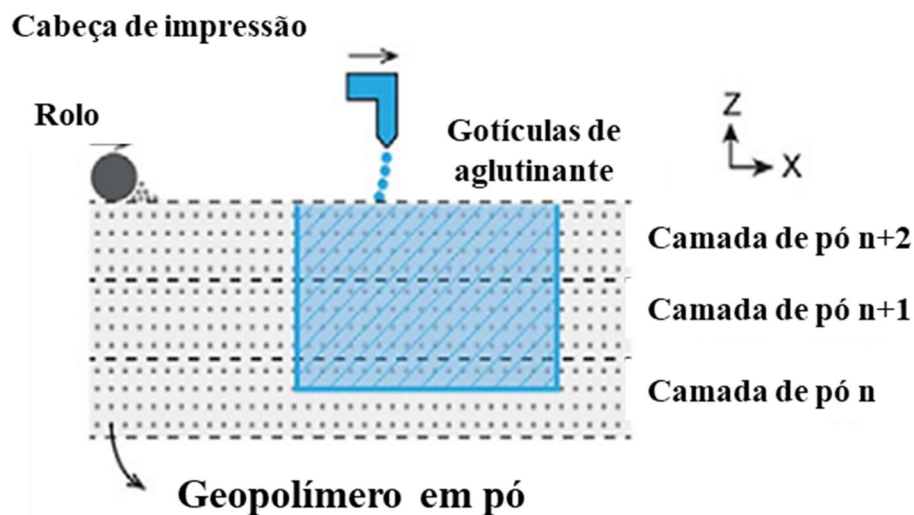


Figura 2.26: Processo de fabrico de GP porosos recorrendo à impressão 3D [103].

2.3.2 Aplicações

A introdução, nos geopolímeros, de macroporos permite obter materiais com uma porosidade hierárquica - tamanho de poro entre os nanómetros e os milímetros. Como foi descrito anteriormente, além desta arquitetura porosa estes materiais podem exibir uma elevada área superficial específica ($\approx 124 \text{ m}^2/\text{g}$) e porosidade aberta ($\approx 80 \%$). Estas características permitem a sua utilização numa ampla gama de aplicações, nomeadamente: catálise, arrefecimento evaporativo, adsorção de gases, purificação de água e doseamento de medicamentos. Podem também ter aplicação em domínios mais tradicionais como, por exemplo, no isolamento de edifícios devido à sua baixa condutividade térmica ($0,03 - 0,2 \text{ W/mK}$) e boa resistência mecânica à compressão ($0,4 - 20 \text{ MPa}$) [79].

2.4 Argamassas geopoliméricas

As argamassas geopoliméricas (AGPs) podem ser consideradas potenciais soluções mais sustentáveis às argamassas tradicionais (à base de cimento Portland), uma vez que geram menos (até 80-90 %) emissões de CO_2 [27]. Assim, será apresentada uma revisão bibliográfica das propriedades no estado fresco (trabalhabilidade e tempo de presa) e no estado endurecido (resistência à compressão, durabilidade, resistência térmica, a ciclos de gelo/degelo e ao ataque ácido e aos sulfatos).

2.4.1 Propriedades no estado fresco

A trabalhabilidade é uma propriedade que avalia a facilidade de aplicação (espalhamento, bombeamento) das argamassas e que se relaciona com a fluidez/viscosidade da mistura. É expressa em valores de consistência por espalhamento (mm) [104].

Jumrat *et al.* [105] prepararam composições de argamassas geopoliméricas, à base de CVQC e com uma solução ativadora mista (silicato e hidróxido de sódio), e estudaram o efeito da composição do ativador ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 0,5, 1 \text{ e } 1,5$) e da razão ponderal precursor/ativador (2 e 2,5). Estes autores verificaram que a consistência diminuía com o aumento da razão precursor/ativador e com a razão $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, o que implicava que, para garantir uma trabalhabilidade adequada, era necessário adicionar uma maior quantidade de água. O fato de se utilizar uma maior quantidade de água induz a diminuição da resistência mecânica das amostras endurecidas dado que a sua porosidade aumenta.

Bhowmick e Ghosh [106] produziram argamassas a partir de CVQC como fase ligante, usando areia como agregado e investigaram a influência, na trabalhabilidade das misturas, de distintos parâmetros, nomeadamente a razão: i) cinza/areia (2, 1,5, 1 e 0,5); ii) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (0,5, 1, 1,5 e 1,8); e iii) cinza/ H_2O (0,33, 0,37, 0,4 e 0,42). O aumento da razão cinza/areia promove um incremento da trabalhabilidade e uma diminuição da coesão das AGPs. Pelo contrário, o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ no ativador favorece a obtenção de misturas mais coesas e de menor trabalhabilidade.

Malkawi *et al.* [107] estudaram o efeito da concentração do NaOH (8, 10 e 12M) e o efeito da razão ponderal entre ativadores alcalinos, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, (1; 1,5; 2 e 2,5) na trabalhabilidade das AGPs contendo CVQC. Estes autores [107] observaram que o aumento da concentração de NaOH promove a diminuição da trabalhabilidade pois os valores do espalhamento diminuem de 250 mm para 150 mm com o incremento da concentração de NaOH de 8M para 12M.

Kabir *et al.* [108] prepararam diversas composições de AGPs a partir de escórias, cinzas resultantes da queima de óleo de palma e MK. O aumento do teor de cinza, de 30 para 60 % (em massa) faz diminuir a trabalhabilidade das amostras de AGPs de 79 % até 60 %, devido à microestrutura porosa das partículas de cinza e finura das partículas de MK ($D_{50} \sim 2\mu\text{m}$). O tempo de presa das argamassas é uma característica importante pois determina o tempo disponível para aplicação das misturas após a sua preparação, sendo determinado através do ensaio de Vicat [109].

Malkawi *et al.* [107] concluíram que a concentração de hidróxido sódio é um dos parâmetros que mais influencia o tempo de presa das misturas. Por outra parte, a presença de cálcio nos precursores sólidos tende a diminuir os tempos iniciais e finais de presa, devido à formação de géis de silicato de cálcio hidratado e aluminato de cálcio hidratado pela reação entre os iões de silício, alumínio e cálcio disponíveis no meio alcalino [110].

Saloma *et al.* [111] produziram AGPs a partir de CVQC, uma solução ativadora $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1$, e uma razão ponderal areia/cinzas de 2,75. Estes autores [111] testaram várias concentrações de NaOH (8, 12, 14 e 16M) tendo observado uma significativa diminuição nos tempos iniciais ($\approx 45\%$) e finais ($\approx 36\%$) de presa com o aumento da concentração de NaOH de 8 para 16M (figura 2.27).

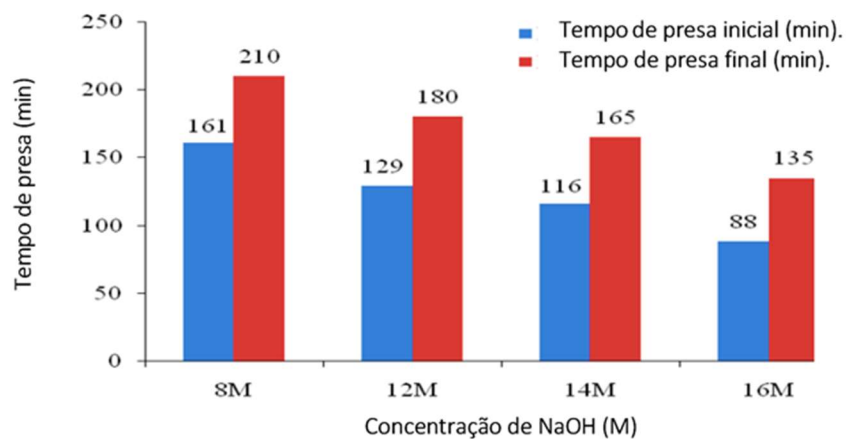


Figura 2.27: Influência da concentração de NaOH nos tempos de presa de AGPs preparadas com CVQC, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1$, e uma razão ponderal areia/cinzas de 2,75 [111].

A adição de nano-sílica às misturas tem também uma grande influência no tempo presa como demonstrado por Adak *et al.* [112]. A incorporação de 4% (em massa) de nanopartículas de SiO_2 reduz significativamente os tempos de presa inicial ($\sim 43\%$) e final ($\sim 41\%$). No entanto, a introdução de maiores teores deste aditivo (6, 8 e 10% em massa), apesar de promover uma diminuição do tempo de presa relativamente ao padrão, o seu efeito é tanto menor quanto maior o teor do aditivo, como pode ser observado na figura 2.28.

O aumento da concentração de NaOH na solução ativadora promove uma diminuição dos tempos de presa [112]. No caso das soluções alcalinas mistas ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) o tempo

de presa aumenta com a diminuição da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. O uso de escórias tende a diminuir o tempo de presa [113].

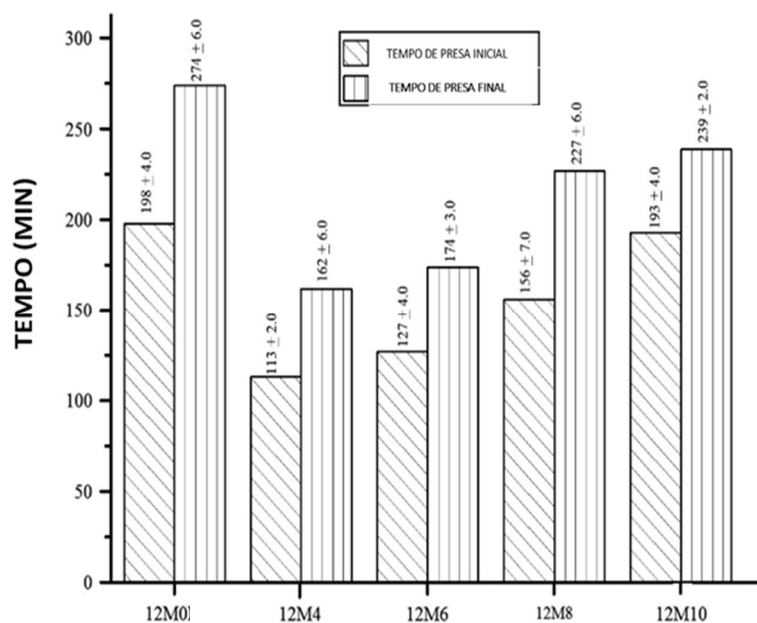


Figura 2.28: Efeito da quantidade de nano-SiO₂ adicionada (0, 4, 6, 8 e 10 %) nos tempos de presa das AGPs produzidas com NaOH 12M [112].

2.4.2 Propriedades físicas no estado endurecido

Detphan e Chindaprasirt [114] foram dos primeiros investigadores a preparar argamassas geopoliméricas a partir de CVQC e CQCA, tendo usado, como ativador, soluções de Na_2SiO_3 e NaOH. Estes autores [114] estudaram a influência das razões CVQC/CQCA, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ (1,9-5,5), $\text{H}_2\text{O}/\text{cinzas}$ e da concentração de NaOH na resistência mecânica à compressão das amostras endurecidas. Constataram que o aumento do teor de CQCA, da razão $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ (entre 4 e 5,5) e a diminuição da razão CVQC/CQCA, promove uma diminuição da resistência mecânica à compressão dos materiais obtidos que resulta da necessidade de aumentar o teor de água. O maior valor de resistência à compressão (56 MPa) foi atingido pelas amostras preparadas com uma razão $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 4.

Mahdi *et al* [115] prepararam AGPs a partir CVQC e CQCA e de uma solução ativadora mista (NaOH 10M + Na_2SiO_3). Estudaram o efeito da proporção de CQCV/CQCA na consistência, na resistência mecânica à compressão (3, 7, 28 e 56 dias de cura) e na resistência ao calor (a 200, 400, 600 e 800°C de amostras com 56 dias de cura). As misturas

preparadas com 30 % (em massa) de CQCA foram as que exibiram melhor desempenho mecânico (39,1 MPa) após 56 dias de cura.

Em termos de resistência térmica, as amostras produzidas com 90 % CVQC + 10 % CQCA (% em massa) apresentavam resistências à compressão semelhantes às produzidas com 100 % CVQC, sendo o efeito da temperatura pouco significativo no seu desempenho mecânico (39-41 MPa).

Amostras preparadas com teores superiores de CQCA (30 e 50 %) verificou-se degradação por ação do calor, devida ao surgimento de fissuras causadas pela superior variação de volume dos provetes, como se ilustra na figura 2.29.



Figura 2.29: Aspecto do provete produzido com 50 % de CQCA e 50 % de CVQC após tratamento térmico a 800 °C numa mufla [115].

Steinerova [116] estudou o efeito do teor de areia (14-93 % em massa) nas propriedades finais de argamassas geopoliméricas. As amostras com valores de densidade mais elevados (2,08 g/cm³) e menor porosidade (16,3 %) contêm elevados teores de areia (74 % em massa). O melhor desempenho mecânico (70 e 11,7 MPa, respetivamente para a resistência mecânica à compressão e à flexão) foi observado para as amostras preparadas com teores de areia entre 74 e 78 % e após 28 dias de cura.

Gorhan *et al.* [117] estudaram o efeito da concentração de NaOH (3, 6 e 9 M) e da temperatura de cura (65 e 85 °C) nas primeiras 24 horas. A densidade aparente das amostras, independentemente da temperatura de cura nas primeiras 24 h, diminui com o aumento da concentração de NaOH. A temperatura de cura (65 e 85 °C) não afeta significativamente os valores da densidade aparente das amostras (varia entre cerca de 2155 e 2230 kg/m³). As

amostras ativadas com NaOH 6M são as que exibem maiores valores para a resistência mecânica à compressão (21,3 e 22 MPa com cura a 65 °C e 85 °C, respectivamente).

Majidi *et al.* [118] investigaram o efeito do teor de escória de alto forno (10-50 % em massa) na densidade aparente, porosidade e desempenho mecânico dos materiais após distintos tempos de cura (3, 7, 14 e 28 dias). O aumento do teor de escória promove um incremento do desempenho mecânico das amostras, independentemente do tempo de cura. As resistências mecânicas mais elevadas (compressão \approx 50 MPa e flexão \approx 6MPa) foram observadas para as amostras com 50 % (em massa) de escórias curadas durante 28 dias.

Adak *et al.* [112] estudaram o efeito da substituição de CVQC por nano-SiO₂ (0, 4, 6 e 8 % em massa) e da concentração de NaOH (8, 10 e 12M) no desempenho mecânico e na absorção de água das amostras. A incorporação de 6 % de nano-SiO₂ reduz os valores da absorção de água para todas as concentrações de NaOH avaliadas, o que se deve ao aumento da compactidade [119]. As amostras preparadas com NaOH 12M e 6% de nano-SiO₂ são as que apresentam o melhor desempenho mecânico: 42,8 MPa para a resistência à compressão e 7,28 MPa para a resistência à flexão.

Ismail *et al.* [120] estudaram o efeito da substituição do MK por cinzas de óleo de palma (0-80 % em massa) no desempenho mecânico das AGPs com 3 e 7 dias de cura. As amostras com 40 % (em massa) de cinzas de óleo de palma são as que exibem os valores máximos para a resistência à compressão, \approx 66 MPa e \approx 69MPa ao fim de 3 e 7 dias de cura, respectivamente.

Kotwal *et al.* [121] usaram CVQC e estudaram o efeito na resistência mecânica dos materiais curados da razão: i) NaOH/CVQC (0,05-0,1), ii) Na₂SiO₃/CVQC (0,025-0,1) e da iii) areia/CVQC (1; 1,5; 2 e 3). Os resultados obtidos neste estudo (figura 2.30) mostram que o aumento da razão areia/CVQC, da razão Na₂SiO₃/CVQC ou da razão NaOH/CVQC tendem a promover um incremento da resistência mecânica do material.

A resistência mecânica à compressão mais elevada (40MPa) foi obtida para a amostra preparada com areia/CVQC, NaOH/CVQC e Na₂SiO₃/CVQC de 2, 0,1 e 0,1 respectivamente, após 7 dias de cura.

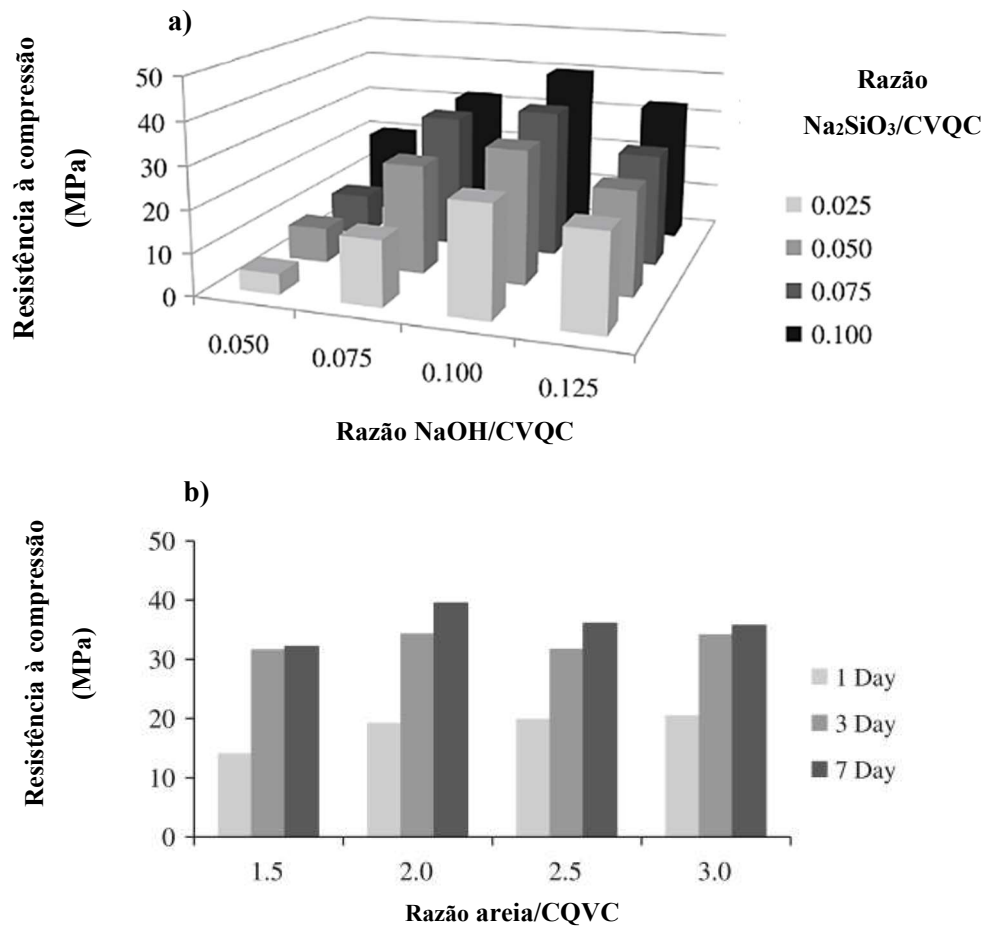


Figura 2.30: Efeito da composição das AGPs na sua resistência à compressão após: (a) 7 e (b) 1, 3 e 7 dias de cura [121].

2.4.3 Durabilidade

A durabilidade de uma AGPs traduz a manutenção do seu desempenho ao longo da sua vida útil considerando as condições de exposição comuns. A grande maioria de estudos de durabilidade das AGPs encontrados na literatura [113,122–132] reportam que são resistentes a ambientes ácidos, ao ataque de sulfatos e à temperatura. No entanto, o seu desempenho quando sujeitos a ciclos de gelo/degelo é reportado apenas em dois estudos [116,133].

Thokchom *et al.*[123] investigaram o efeito do teor de alcalis, Na_2O (5; 6,5 e 8 % em massa) no desempenho de AGPs à base de CVQC após imersão numa solução de ácido nítrico (concentração 10% em volume) durante 24 semanas. Como se pode observar na figura 2.31, os efeitos do ácido nítrico na superfície das amostras, após 3 e 9 semanas, são evidentes. As

amostras com maior teor de Na_2O (5 e 6,5 % em massa) perdem mais massa (0,54 e 1,42 %, respectivamente) e exibem uma diminuição mais acentuada da resistência mecânica à compressão (60-70 %) nos primeiros 12 dias, mas permaneceram estáveis para tempos mais longos. As amostras com maior teor de alcalis (8 % em massa) exibem uma diminuição da resistência mecânica de cerca de 40 % após 24 semanas na solução ácida. A perda de massa ocorrida foi atribuída à lixiviação de Na e Ca.



Figura 2.31: Efeito do ácido nítrico na superfície das amostras de AGPs [123].

Thokchom *et al.* [134] avaliaram a degradação de amostras com distintos teores de álcalis (5-8 % em massa), após cura a 85°C durante 48 horas e depois em condições ambiente, através da sua imersão numa solução de ácido sulfúrico (10 % em volume). As figuras 2.32 e 2.33 mostram a evolução da superfície das amostras com o tempo de imersão na solução ácida (3, 6, 12, 15 e 18 semanas).

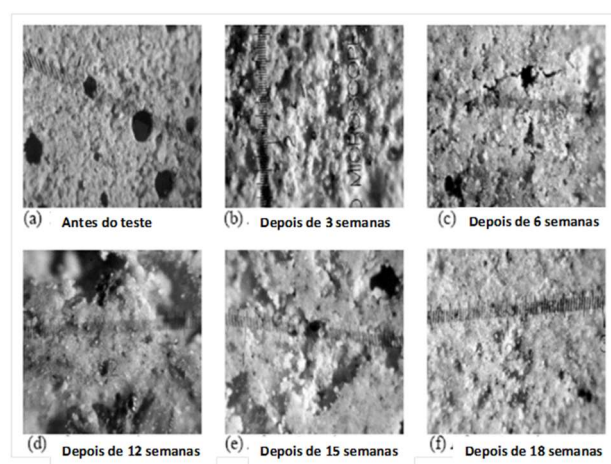


Figura 2.32: Aspeto visual da superfície das amostras (5 % de Na_2O) após distintos tempos de imersão na solução de H_2SO_4 (10 % em volume) [134].

Estes autores [134] verificaram um aumento do grau de corrosão com o incremento do tempo de exposição. A perda de massa foi maior nas amostras com o maior teor de Na₂O (8 % em massa): 1,23 % em massa versus 0,41 % em massa na amostra contendo 5 % em massa Na₂O. Em termos de resistência mecânica à compressão, constataram uma perda de 52 e 28% nas amostras com 5 e 8% de Na₂O, respectivamente.

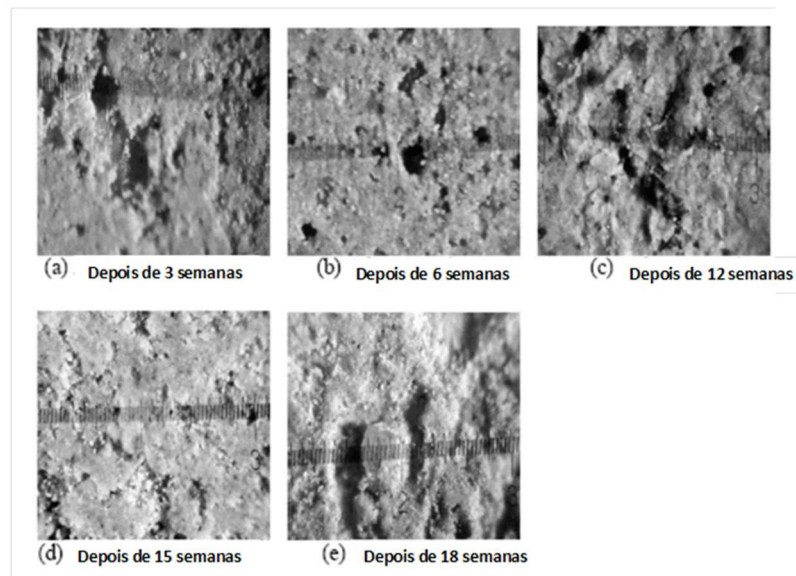


Figura 2.33: Superfície das amostras (8 % de Na₂O) após distintos tempos de imersão numa solução de H₂SO₄ (10 % em volume) [134].

Sata *et al.* [135] prepararam argamassas onde o ligante era uma mistura de cimento Portland (60% em massa) e CVQC (40 % em massa) ou mistura de cimento Portland (60 % em massa) com cinzas volantes da queima de biomassa (40 % em massa). Também foram preparadas AGPs apenas de cinzas volantes da queima de biomassa com distintos tamanhos médios de partícula (15,7, 24,5 e 32,2 μm). Os autores [135] avaliaram a resistência ao ataque ácido (solução de H₂SO₄, 3 % em volume) e aos sulfatos (solução de Na₂SiO₄, 3 % em volume) das amostras obtidas e compararam os resultados com os obtidos para amostras de argamassas preparadas apenas com cimento Portland. As condições de cura foram idênticas para todas as amostras: 75°C durante 48 horas e depois em condições ambiente. Na figura 2.34 estão patentes os provetes após 120 dias de permanência na solução H₂SO₄ (3 % em volume). Como se pode observar nesta figura as amostras preparadas com cimento Portland foram severamente danificadas, enquanto as geopoliméricas apresentam alterações menores

e superficiais. O uso de cinza resultante da queima de biomassa de menor granulometria promove o aumento da resistência mecânica: 55,5, 39,5 e 36,5 MPa para D_{50} de 15,7, 24,5 e 32,2 μm , respetivamente. Além disto, todas as amostras preparadas com cinza resultante da queima de biomassa apresentaram perdas de massa inferiores a 3,6 % no final do ensaio as quais são menores do que as registadas para as amostras com CVQC e cimento Portland.



Figura 2.34: Aspeto dos provetes após 120 dias de imersão na solução de H_2SO_4 (3 % em volume) [135].

As micrografias de MEV (figura 2.35) revelaram que a matriz geopolimérica é menos alterada pelo contacto com os sulfatos do que os produtos de hidratação do cimento.

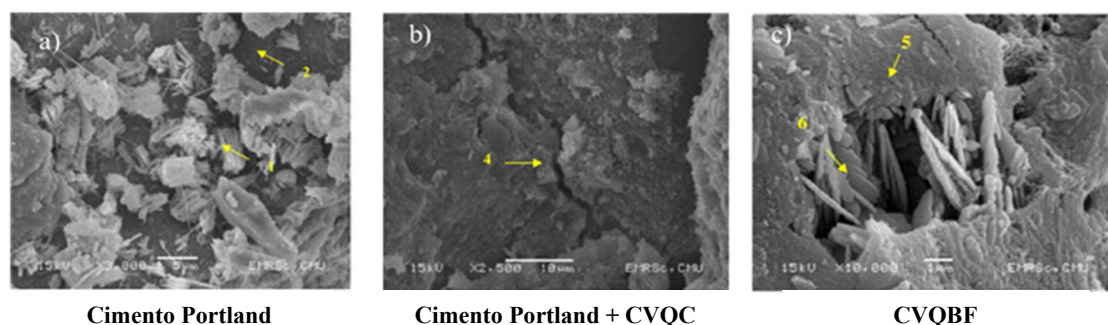


Figura 2.35: Micrografias de MEV das argamassas preparadas após 270 dias de imersão na solução H_2SiO_4 [135].

Segundo os autores [135] as amostras preparadas com cimento Portland exibiam fissuras e a formação de compostos de etringite e gesso, reveladora de sulfatação (figura 2.35a e 2.35b). Por outro lado, as amostras geopoliméricas preparadas com cinza da queima de biomassa não sofreram alterações significativas.

Sreevidya *et al.* [127] estudaram o efeito da razão (0,376-0,416) solução ativadora mista ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$)/CVQC na durabilidade das amostras após imersão em soluções ácidas (HCl 5 % em volume e HNO_3 5 % em volume) durante 12 semanas. Estes autores observaram que as amostras não apresentaram alterações visuais notórias (figura 2.36), com exceção da alteração da cor após imersão em ácido nítrico. A maior perda de massa foi registrada nas amostras que foram imersas em HCl (0,35-0,4 %), sendo que este valor diminuiu com o aumento da razão ativador/CVQC (sendo inferior a 0,3 % para a razão de 0,416). A resistência mecânica das amostras manteve-se constante e com valores de cerca de 60 MPa para as amostras preparadas com razão ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$)/CVQC de 0,416.

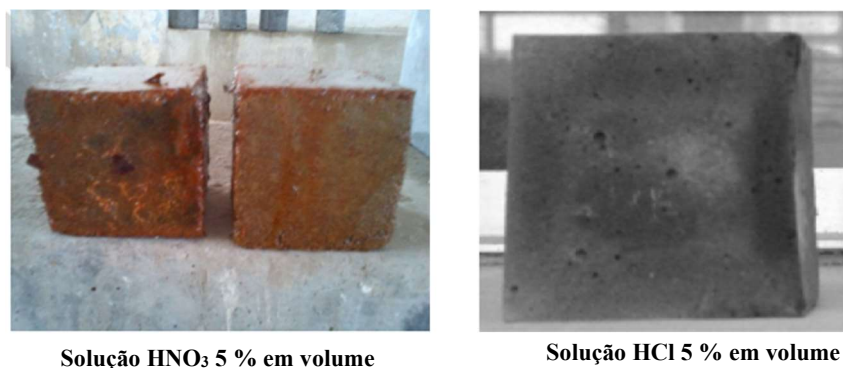


Figura 2.36: Aparência das amostras após 12 semanas de imersão em distintas soluções ácidas [127].

Erdogan *et al.* [126] produziram amostras à base de perlite e com soluções ativadoras de um só componente (NaOH 8M ou Na_2SiO_3) ou mistas ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$) e comparam o desempenho mecânico das amostras obtidas após cura em condições laboratoriais e depois de serem submetidas a um tratamento térmico a 1000°C . As amostras preparadas com a solução NaOH 8M apresentavam menor resistência a temperatura elevada, com perda de até 80% em massa.

A resistência aos ciclos de gelo-degelo pode ser usada para avaliar a durabilidade dos materiais a variações significativas da temperatura. A água livre que penetra e ocupa a estrutura microporosa aumenta de volume (9 %) quando congela. Este fenómeno cria tensões

que, em casos extremos, originam microfissuras no interior do material podendo diminuir a sua resistência mecânica e a integridade das estruturas, com a conseqüente diminuição da sua vida útil [136].

Steinerova *et al.* [116] expuseram amostras de AGPs, contendo distintos teores de areia (14-93 % em massa), a 25 ciclos de gelo-degelo (1 ciclo: -18°C a 20°C em 24 horas) e avaliaram a degradação da resistência mecânica à compressão. Os resultados mostraram que existia um teor crítico de areia (34 % em massa), abaixo do qual as amostras não suportavam todos os ciclos.

Degirmenci *et al.* [133] investigaram a evolução da resistência mecânica de amostras preparadas a partir de cinzas volantes de queima de carvão, escória de alto forno e um zeólito natural (clinoptilolite), em distintas proporções, após serem sujeitas a temperaturas elevadas (300, 600 e 900°C) e a 25 ciclos de gelo-degelo (1 ciclo: -20°C durante 4 h e 4 h em água em condições laboratoriais). Investigaram também o efeito da composição do ativador (razão $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$) na sua durabilidade. Após 25 ciclos de gelo-degelo, as perdas de massa foram de 22,9, 8,46 e 5,16% ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=1$) e de 15,34, 5,30 e 4,11 % ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=3$) em amostras preparadas com o zeólito natural, cinzas e escórias, respetivamente. A resistência à compressão após os testes de gelo-degelo era inferior nas amostras preparadas com o zeólito natural do que nas obtidas a partir dos outros precursores. As amostras obtidas a partir do zeólito e das escórias (figuras 2.37 e 2.38) exibem mudanças notórias de cor e o aumento da fissuração acima de 600°C. As mudanças de cor foram atribuídas à desidratação gradual das amostras, causadora simultânea de porosidade.



Figura 2.37: AGPs com um zeólito natural e expostas a distintas temperaturas [133].

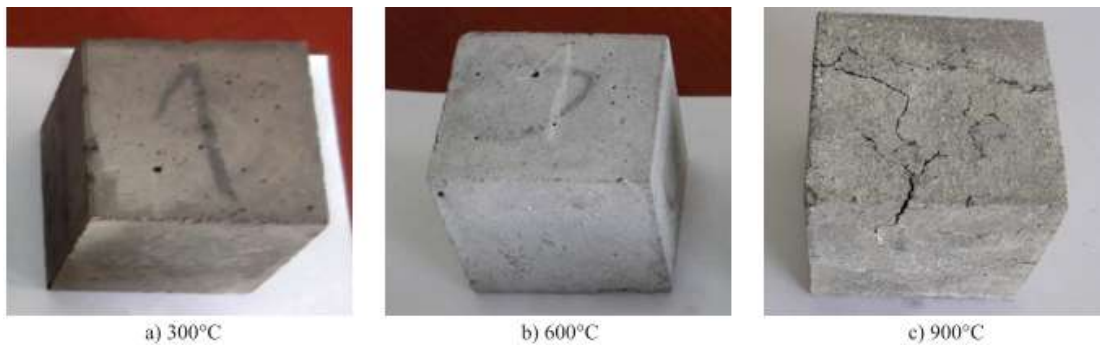


Figura 2.38: AGPs preparadas a partir de escórias e expostas a distintas temperaturas [133].

As maiores perdas de massa ($> 7\%$) observadas com o incremento da temperatura de exposição foram registadas nas amostras preparadas com escória. A resistência à compressão diminuiu significativamente com o aumento da temperatura; após exposição a 900°C é apenas 20-32 % do valor inicial (cura ao ar ambiente). Ainda assim, as amostras de zeólito revelaram menor degradação.

A absorção de água e, por conseguinte, a permeabilidade do material, condiciona também a sua durabilidade [137–141]. A permeabilidade à água depende principalmente da matriz porosa, ou seja, da porosidade aparente e distribuição de tamanhos dos poros [142].

Mermerdas *et al.* [139] estudaram a influência do tipo de agregados (areia de rio, calcário e mistura das duas) e da sua distribuição granulométrica (0-4, 2-4, 1-2 e 0-1 mm) na capilaridade, absorção de água e resistência à compressão de AGPs preparadas com CVQC curadas durante 28 dias. As amostras preparadas com a mistura de calcário (50 % em massa) e areia de rio (50 % em massa) apresentavam menores absorções de água (8-9 %) e menores coeficientes de absorção de água por capilaridade ($< 0,024 \text{ mm}/\text{min}^{0,5}$). O uso da fração mais fina de areia, independentemente da sua natureza, garante menores valores de absorção de água (sempre inferiores a 10 %).

Saeli *et al.* [141] prepararam AGPs a partir da mistura de MK (30 % em massa) com cinza volante da queima de biomassa florestal (CVQBF, 70 % em massa). Como agregados utilizaram grits (resíduo calcário gerado na produção de pasta de papel) e areia comercial (isoladamente ou misturados: 50 % em massa de cada). As argamassas preparadas com uma razão areia/ligante de 0,2 e mistura de grits e areia apresentavam os menores valores para o índice de capilaridade (inferior a $0,3 \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$) e para a absorção de água (inferior a 8 %). Estes materiais exibem valores para a resistência à compressão entre 20,09 e 23,17 MPa,

os quais advêm de uma maior compactidade resultante da diferença de tamanhos da mistura dos agregados.

De acordo com os estudos descritos, pode concluir-se que as propriedades das AGPs em fresco, tais como, tempo de presa e trabalhabilidade diminuem à medida que a concentração de NaOH aumenta. No entanto, no caso de se utilizar uma solução ativadora alcalina mista, NaOH e Na₂SiO₃, produz-se o efeito contrário, sendo necessário o aumento do teor de água no sistema para garantir a trabalhabilidade. Além disso, a adição de resíduos (eg. escórias) ou aditivos (eg nano-sílica) reduzem significativamente os valores destas propriedades das AGPs.

O desempenho mecânico das argamassas pode ser melhorado com a adição de escórias e aditivos como a nano-sílica, mas também com o aumento das razões: areia/cinza, Na₂SiO₃/cinza ou NaOH/cinza. Adicionalmente, a substituição de CVQC por teores intermédios de CQCA (< 30 % em massa) aumenta também os valores de resistência à compressão.

Em termos de durabilidade, o aumento da razão ativador/cinza aumenta a resistência ao ataque ácido das AGPs, mantém o desempenho mecânico das mesmas e reduz a perda de massa das amostras. Além disso, as AGPs obtidas a partir de cinzas de biomassa mostram uma maior resistência a ataques ácido e de sulfatos, comparativamente às obtidas a partir de CVQC. Este facto traduz-se numa diminuição na perda de massa e numa menor perda no desempenho mecânico.

Em termos de resistência a elevadas temperaturas, as AGPs obtidas a partir de cinzas volantes, são estáveis até 600 °C. A temperaturas superiores ocorre uma degradação significativa em termos de perda de massa e resistência à compressão

O teor de areia e o tipo de precursor utilizados na preparação das AGPs são fatores determinantes na resistência às mudanças de temperatura das AGPs (ciclos de gelo/degelo). Teores de areia superiores a 34 % em massa e a utilização de zeólitos preferencialmente nas CVQC e escórias como precursores geopoliméricos, melhoram seu desempenho.

Os tamanhos das partículas de areia, na preparação das AGPs, afetam a durabilidade em termos de permeabilidade à água; quanto menor o tamanho das partículas de areia menor a absorção de água. Ademais, a heterogeneidade de tamanhos das partículas de areia utilizada favorece a compactidade e por isso, permite obter valores baixos de índices de capilaridade (<0,3 kg/m².min^{0,5}) e de absorção de água (8 %).

CAPÍTULO 3: Caracterização físico/química dos resíduos e avaliação da sua reatividade em meio alcalino

3.1 Enquadramento

Neste capítulo apresentam-se as características físico-químicas e microestruturais das diversas matérias-primas utilizadas no trabalho. Como precursores foi utilizada uma matéria-prima comercial, o metacaulino (MK), e diversos resíduos, nomeadamente, dois tipos de cinzas resultantes da queima de biomassa (florestal e casca de arroz) e lama resultante do processo de anodização do alumínio.

Uma vez que a reatividade dos precursores é determinante para o processo de geopolimerização foram avaliadas as quantidades de Si e/ou Al lixiviadas em meio alcalino e ainda a influência da concentração de hidróxido de sódio (NaOH) na cinética de dissolução. Para tal, recorreu-se a técnicas colorimétricas com azul de molibdénio e eriocromocianina R.

Estudos anteriormente realizados [18,143] referem que as cinzas resultantes da queima de biomassa florestal possuem elevados teores de cálcio (superiores a 30 % em massa). Uma vez que a dissolução do Ca compete com a do Si e do Al a existência de teores de cálcio significativos pode alterar a cinética da reação de geopolimerização. Assim, foi também avaliada, recorrendo à espectroscopia de absorção atómica, a influência da concentração de NaOH na lixiviação do cálcio.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Matérias-primas

As matérias-primas seleccionadas foram: MK, ArgicalTM M1200S, fornecido pela empresa Univar®; cinzas volantes da queima de biomassa florestal (CVQBF) e cinzas da queima de casca de arroz (CQCA) em caldeiras leito fluidizado, fornecidas pela empresa The Navigator – Cacia e pela empresa Sílica Verde do Arroz, Lda, respetivamente. A lama resultante do

processo de anodização de alumínio (LA), foi fornecida pela empresa Extrusal S.A. O aspeto das matérias-primas utilizadas está patente na figura 3.1.



Figura 3.1: Matérias primas utilizadas a) MK, b) CQCA, c) CVQBF e d) LA.

3.2.2 Métodos de caracterização

Antes de se proceder à sua caracterização todas as matérias-primas foram secas a 105°C. Uma vez que a LA exibia um aspeto não homogéneo (Figura 3.1d) procedeu-se à sua moagem por via seca num moinho de jarros com bolas de zircónia, durante 15 minutos com uma velocidade de rotação de 240 rpm e, em seguida, foram passadas por um peneiro de 75µm. Uma vez que as CQCA são moídas no local onde são produzidas não sofreram nenhum pré-tratamento.

As matérias-primas foram colocadas em recipientes de plástico devidamente identificados (nome e data de receção) e foram caracterizadas recorrendo aos métodos que a seguir se descrevem.

3.2.2.1 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica foi determinada por sedimentação e interferência laser. O equipamento utilizado, um analisador Coulter LS 230 (Coulter Electronics, Krefeld, Alemanha), está equipado com a técnica PIDS (Dispersão diferencial de intensidade de polarização) e funciona em modo Fraunhofer. Este analisador possui um laser de 750 nm e uma configuração dupla de lentes Fourier para focalizar a luz dispersa no detetor em forma de anel, permitindo medir partículas com tamanhos entre 0,04 μm e 2000 μm .

Antes de se efetuar o ensaio, para garantir a desaglomeração das partículas, a amostra foi colocada num copo de vidro com água destilada num banho de água com ultrassons, à temperatura ambiente, durante 10 minutos.

3.2.2.2 Área superficial específica

A área superficial específica foi determinada através do método de BET (Brunauer, Emmett e Teller) num analisador Micromeritics Gemini 2380 Co Gemini, recorrendo-se à adsorção de moléculas de azoto. A área superficial específica do material é calculada através da determinação do volume de azoto necessário para formar multicamadas moleculares sobre a superfície da amostra a uma temperatura constante como descrito na equação 3.1.

$$S = \frac{V_m N_A A_g}{M_v} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde:

V_m é o volume de gás adsorvido necessário para a formação de uma monocamada na superfície sólida (m^3).

N_A é a constante de Avogadro ($6,22 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

A_g é a área da seção transversal de uma molécula de gás (m^2).

M_v é o volume ocupado por 1 mol de azoto gasoso ($22,41 \text{ m}^3/\text{mol}$).

O valor obtido para a área superficial específica foi dividido pela massa da amostra em análise (250 mg) tendo sido realizadas 5 medições para cada amostra. Antes de se efetuar o ensaio a amostra foi sujeita a uma etapa de desgaseificação (aquecimento a 120°C em vácuo

durante 12 horas), para garantir a eliminação da humidade e de eventuais contaminantes que interfeririam na precisão das medidas.

3.2.2.3 Composição mineralógica

A identificação das fases cristalinas presentes nas matérias-primas em estudo foi efetuada recorrendo à difração de raios X. Para tal foi utilizado um difractómetro Rigaku Geigerflex D/max-Series, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (45 kV e 40 mA) e um monocromador de grafite. As condições utilizadas foram $2\theta = 10\text{-}80^\circ$, velocidade de 0.02° e 200 s por ponto.

A quantificação das fases (amorfa e cristalinas) foi realizada combinando o método de Rietveld e da razão da intensidade de referência [144]. Para tal, adicionou-se à amostra a caracterizar 10 % (em massa) de corundum (NIST standard 676a), como padrão interno. As frações mássicas de cada fase cristalina (P_{ic}) foram calculadas relativamente à fração ponderal do padrão interno (P_{pi}) adicionado à amostra. A fração mássica real (P_i) de cada fase cristalina presente foi calculada segundo a equação 3.2:

$$P_i = \frac{1}{1-P_{pi}} \left[\frac{P_{pi}}{P_{pir}} \times P_{ic} \right] \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde P_{pir} é a fração mássica refinada do padrão interno adicionado. Uma vez quantificadas as frações ponderais das fases cristalinas presentes, é possível estimar a quantidade de material amorfo (P_a) através da equação 3.3:

$$P_a = 1 - \sum_i P_i \quad (\text{Eq. 3.3})$$

O refinamento de Rietveld foi efetuado com o programa GSAS-EXPGUI [145,146] e os parâmetros atômicos das fases cristalinas foram retirados da literatura [147,148].

3.2.2.4 Composição química

A composição química das matérias-primas utilizadas foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). Para tal utilizaram-se 10 gramas de material e um espectrómetro Philips PW 1410/00 (radiação $\text{CrK}\alpha$, operando a 50 kV e 20 mA). O valor da perda ao rubro (PR) foi obtido através da calcinação das amostras a 1000°C durante 3 horas.

Em amostras cerâmicas é usual apresentar os resultados na forma de óxidos (M_xO_y , % massa).

3.2.2.5 Microestrutura

A microestrutura das amostras foi observada num microscópio eletrónico de varrimento (MEV) (Hitachi S2300 SEM com EDX25KV e SU70), tendo a tensão aplicada sido de 15kV. Para tal, uma pequena quantidade da amostra em pó foi colocada numa fita de carbono sobre um suporte metálico próprio para o ensaio. Em seguida, depositou-se uma camada de carbono usando um evaporador de carbono (Emitech - modelo K950X) durante 90 segundos. A composição elementar da amostra foi determinada recorrendo à espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Durante a análise no MEV a amostra é exposta a um feixe de eletrões os quais colidem com os eletrões da amostra, fazendo com que alguns deles sejam removidos das suas orbitais atômicas. As posições desocupadas são preenchidas por eletrões de energia mais elevada que emitem raios X. Analisando esta emissão é possível determinar a composição química elementar da amostra. Para a aquisição dos dados o sinal de contagem do EDS foi mantido durante 3 a 5 minutos.

3.2.2.6 Estudo da reatividade das matérias-primas

Para avaliar a reatividade das matérias-primas em estudo, adicionaram-se, em copos de polietileno, 250 mg de pó a 50 mL de solução aquosa de NaOH (água destilada e NaOH da ACS, 97 % em massa de pureza, Sigma Aldrich) com duas concentrações (5 e 10 M). A mistura foi mantida sob agitação a 180 rpm, durante um período que variou entre 3 minutos e 15 dias (à temperatura ambiente).

Após cada tempo de contacto (0; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 24; 48; 120; 192 e 360 horas), as suspensões foram centrifugadas a 3.300 rpm durante 10 minutos. O valor de pH do líquido obtido foi estabilizado a cerca de 4 com uma solução de ácido clorídrico (0,1M) para evitar fenómenos de precipitação. O uso de uma elevada razão líquido/sólido (L/S=200 para o MK e LA e L/S=100 para as CVQBF e CQCA), permite minimizar a ocorrência de precipitação durante o ensaio [8]. Este procedimento experimental foi realizado em 3 amostras para cada condição (tempo e resíduo). A determinação das quantidades de Si e/ou Al ou Ca (no caso das CVQBF) foi efetuada através de técnicas espectrofotométricas: métodos colorimétricos (Si e/ou Al) e absorção atômica de chama (Ca).

3.2.2.6.1 Métodos colorimétricos

A quantificação de silício e alumínio lixiviado foi efetuada recorrendo aos métodos colorimétricos de azul de molibdénio e eriocromocinánina R, respetivamente. As medidas foram realizadas num espectrofotómetro de UV/visível (Shimadzu UV-3100, JP). Esta metodologia baseia-se na medida da transmitância (T) ou da absorbância (A) de uma amostra líquida numa cuvete transparente, geralmente de quartzo. Os valores obtidos estão linearmente relacionados com a concentração do elemento (Si ou Al) que se pretende quantificar, através da Lei de Beer-Lambert, descrita na equação 3.4.

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Onde:

A = absorbância.

T = transmitância.

I_0 = intensidade da radiação incidente (W/m^2).

I = intensidade da radiação que atravessa a cuvete (W/m^2).

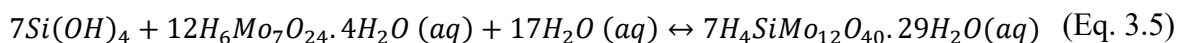
ϵ = Absorbtividade molar ($\text{L}/\text{mol}\cdot\text{cm}$).

b = espessura da cuvete (2 cm).

c = concentração do analito (mol/L).

3.2.2.6.1.1 Método colorimétrico do azul de molibdénio - determinação do Si lixiviado

No método do azul de molibdénio, o ácido molibdato de silício, na presença de heptamolibdato de amónio e num meio fortemente ácido ($1,0 < \text{pH} < 1,8$), gera o ácido β -heteropoliácido (ácido silico-12-molibdeico), como mostra a equação 3.5.



O ácido silico-12-molibdénico ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$) exhibe uma cor amarela que, na presença de um agente redutor, como o ácido ascórbico, produz o complexo azul de molibdénio, cujo máximo da absorção ocorre para cerca de 810 cm^{-1} , com um coeficiente de absorbtividade molar (ϵ) de $44.700 \text{ L}/\text{mol}\cdot\text{cm}$ [149].

Para a calibração do espectrofotómetro foram preparados 5 padrões de calibração com diversas concentrações de SiO_2 (entre 0 e $4,2 \text{ mg}/\text{L}$, figura 3.2). Prepararam-se 50 mL de cada padrão tendo-se utilizado uma solução de SiO_2 com uma concentração de $100 \text{ mg}/\text{L}$ e

água desionizada. Uma vez preparados os padrões de calibração, estes foram pré tratados segundo a norma ASTM D859-16 [150]. Para tal, a 50 ml dos padrões de calibração foram adicionados 1 ml de solução de HCl (0,05M) e 2 ml de molibdato de amónio (0,1 M); passados 10 minutos foram adicionados 2 ml de uma solução de ácido oxálico (0,4 % em massa) e após 2 minutos foram acrescentados 2 ml de uma solução de ácido ascórbico (0,1 % em massa) [67]. Transcorridos 15 minutos, foi medida a absorvância entre os 400 e os 900 nm, utilizando como referência (zero de absorvância) água desionizada. O espectro de absorvância obtido para cada padrão de calibração (ver figura 3.3) permite definir qual o comprimento de onda a utilizar para a quantificação ($\lambda = 813 \pm 2$ nm) [150].

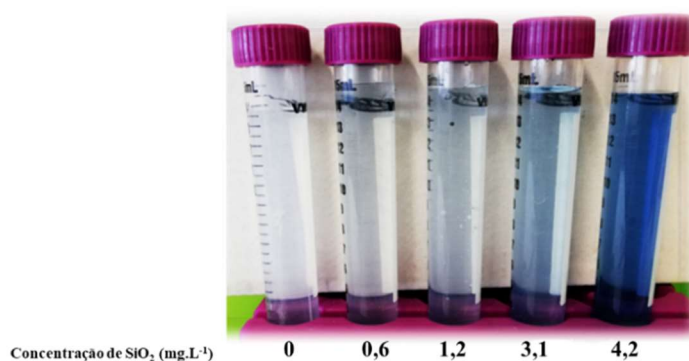


Figura 3.2: Soluções de calibração preparadas para a determinação do conteúdo de SiO₂.

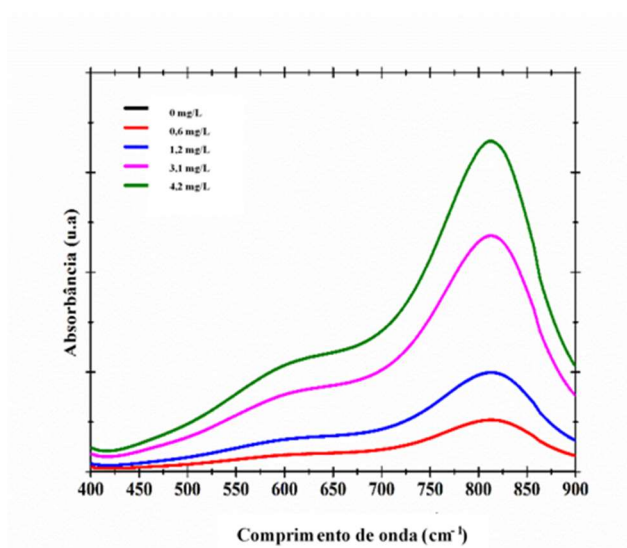


Figura 3.3: Espectros das distintas soluções de calibração tituladas pelo método colorimétrico do azul de molibdénio.

Tendo como base as medidas da absorbância máxima de cada padrão de calibração e as suas concentrações de SiO₂ foi construída a curva de calibração (ver figura 3.4.).

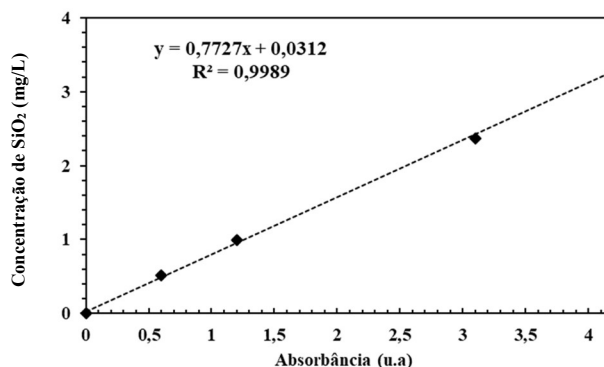


Figura 3.4: Curva de calibração para a determinação da concentração de SiO₂.

O protocolo experimental utilizado para a preparação das amostras das matérias-primas foi idêntico ao seguido para a preparação dos padrões de calibração. As concentrações de Si lixiviado para cada tempo de ensaio, foram calculadas através da equação 3.6. Os fatores de diluição usados para cada amostra, presentes no Anexo I, têm em conta o limite superior de quantificação da curva de calibração.

$$\text{Concentração Si lixiviado (mg/L)} = (\text{Conc. SiO}_2)_{C.C} \times \frac{M(\text{Si})}{M(\text{SiO}_2)} \times \text{FD} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Onde:

FD = fator de diluição aplicado.

M(SiO₂) = massa molar de SiO₂ (60,08 g/mol).

M(Si) = massa molar de Si (28,08 g/mol).

(Conc.SiO₂)_{C.C} = concentração de SiO₂ (mg/L) determinada através da curva de calibração.

A quantidade máxima de silício lixiviado, em forma de óxido, presente em cada amostra foi calculada através da equação 3.7.

$$\text{SiO}_2 \text{ máx. lixiviado (\% em massa)} = \frac{(\text{Conc.Si lixiviado})_{\text{máx}} \times V}{m} \times \frac{M(\text{SiO}_2)}{M(\text{Si})} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Onde:

$(Conc. Si \text{ lixiviado})_{m\acute{a}x}$ – Concentração máxima de Si lixiviado (mg/L) determinada através da equação 3.6.

V = Volume da amostra (L).

m = massa de amostra (250 mg).

M(SiO₂) = massa molar de SiO₂ (60,08 g/mol).

M(Si) = massa molar de Si (28,08 g/mol).

3.2.2.6.1.2 Método colorimétrico de ericromocianina R - determinação do Al lixiviado

O método espectrofotométrico de ericromocianina R tem sido amplamente utilizado para quantificar o teor de alumínio na água e em solos [10]. A ericromocianina R (C₂₃H₁₅Na₃O₉S) forma com o Al³⁺ complexos trivalentes estáveis para valores de pH entre 2,5 e 7. No entanto, a gama ótima de pH é entre 5,5 e 6,5. A cor do complexo Al- ericromocianina R pode variar entre o laranja e o rosa, exibindo a absorção máxima para $\lambda \approx 533$ nm e um coeficiente de absorbtividade molar de 65.000 L/mol.cm. A intensidade da cor depende da concentração de Al³⁺, do pH e da temperatura [151,152].

O protocolo experimental foi idêntico ao utilizado para a determinação do silício reativo. Neste caso, para a calibração do espectrofotômetro foram preparados padrões de calibração com concentrações de Al entre 0 e 0,28 mg/L (ver figura 3.5). A solução de Al utilizada tinha uma concentração de 50 mg/L.

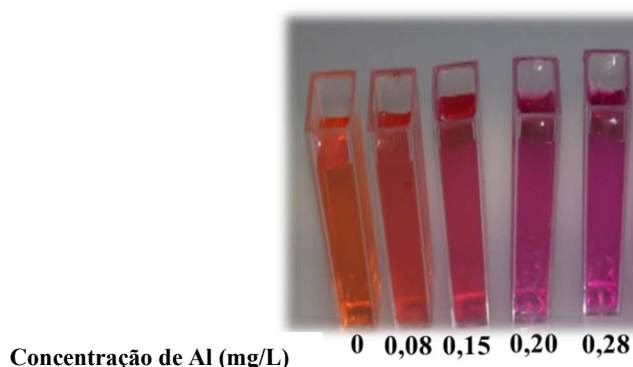


Figura 3.5: Soluções de calibração preparadas para a determinação do Al.

Os padrões de calibração foram pré tratados de acordo com a norma ASTM D857-17 [153]. Para tal, foram adicionados a 25 mL de padrão de calibração as seguintes soluções: 1 mL de

solução de ácido sulfúrico 0,01 M, 1 ml de solução de ácido ascórbico (0,1g/100 mL de água destilada), 10 ml de uma solução tampão (ácido ascórbico/acetato de sódio) e 5 ml de uma solução de ericromocianina R (0,05 M) [153]. A curva de calibração obtida encontra-se patente na figura 3.6.

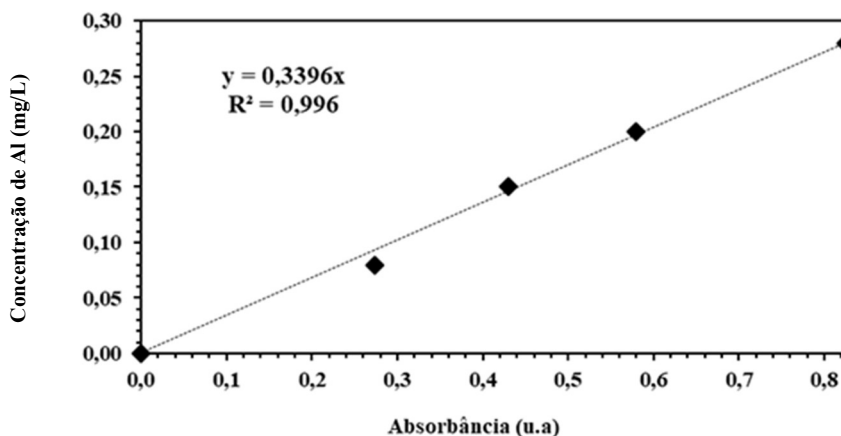


Figura 3.6: Curva de calibração para a determinação da concentração de Al.

Neste processo usa-se como referência (zero absorbância) a mesma amostra, mas tratada com EDTA (etilenodiamino tetracetato de sal dissódico), pois neste caso forma-se o complexo alumínio com EDTA, evitando-se a formação do complexo Al-ericromocianina R. A absorbância máxima ocorre para $\lambda = 533 \pm 1$ nm.

As concentrações de Al lixiviado para cada tempo de ensaio, foram calculadas através da equação 3.8. Os fatores de diluição usados para cada amostra, patentes no Anexo I, têm em conta o limite superior de quantificação da curva de calibração.

$$\text{Concentração de Al lixiviado (mg/L)} = (0,3396 \times \text{Absorbância}) \times \text{FD} \quad (\text{Eq.3.8})$$

Onde:

FD = fator de diluição aplicado.

A determinação das quantidades máximas de Al lixiviado (sob a forma de Al_2O_3 , % massa) foi calculada através da equação 3.9.

$$Al_2O_3 \text{ máx. lixiviado (\% em massa)} = \frac{(Conc. Al lixiviado)_{m\acute{a}x} \times M_{Al_2O_3} \times 0,5 \times V}{M_{Al} \times m} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Onde:

$(Conc. Al lixiviado)_{m\acute{a}x}$ – Concentração de Al máximo lixiviado (mg/L) determinada através da equação 3.8.

$M(Al_2O_3)$ = massa molar de Al_2O_3 (101,96 g/mol).

V = volume de amostra (L).

0,5 = razão molar (Al_2O_3/Al).

$M(Al)$ = massa molar de Al (26,98 g/mol).

m = massa de amostra (250 mg).

3.2.2.6.2 Espectrofotometria de absorção atômica de chama

A determinação da quantidade de cálcio lixiviado (Ca, % em massa) pelas amostras de CVQBF foi efetuada num espectrofotómetro de absorção atômica, com chama de ar/acetileno (GBC Scientific Equipment, Avanta). Esta técnica faz a determinação quantitativa dos elementos baseada na absorção da radiação eletromagnética por átomos livres no estado gasoso [13].

A quantificação de CaO máximo lixiviado foi obtida a partir da curva de calibração patente na figura 3.7 cujos valores foram calculados recorrendo à equação 3.10.

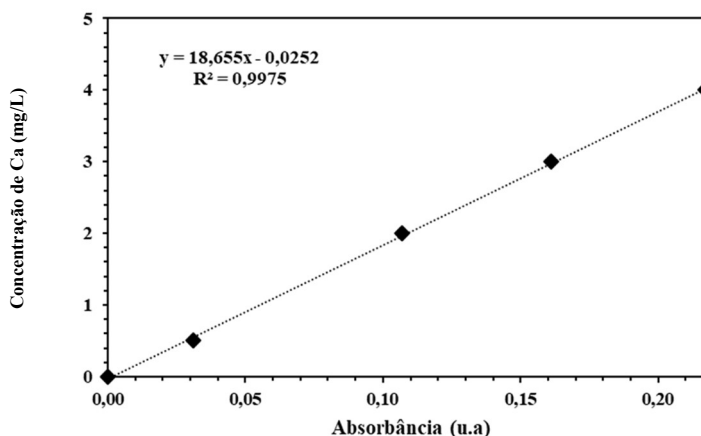


Figura 3.7: Curva de calibração para a determinação da quantidade de Ca.

$$CaO \text{ máximo lixiviada (\% em massa)} = \frac{(Concentração de Ca)_{m\acute{a}x} \times FD \times M_{CaO} \times V}{m \times M_{Ca}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Onde:

$(Concentração\ de\ Ca)_{máx}$ - Concentração de Ca (mg/L) determinada através da curva de calibração (ver figura 3.7).

FD = fator de diluição aplicado (5).

M_{CaO} = massa molar do CaO (56,08 g/mol).

V= volume da amostra (0,05 L).

m= massa inicial da amostra (250 mg).

M_{Ca} = massa molar do Ca (40,08 g/mol).

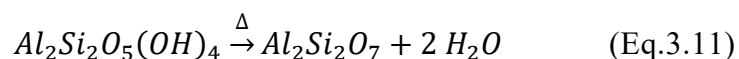
3.3 Resultados da caracterização das matérias-primas

3.3.1 Composição química

A composição química das matérias-primas em estudo, determinada por FRX e expressa em óxidos, está patente na tabela 3.1.

O MK é composto principalmente por SiO₂ (54,4 % em massa) e Al₂O₃ (39,4 % em massa), apresentando quantidades reduzidas de TiO₂ (1,8 % em massa) e de Fe₂O₃ (1,6 % em massa). Os teores de CaO, K₂O, MnO e P₂O₅ são inferiores a 1 % em massa.

A presença de elevadas quantidades de Al₂O₃ e de SiO₂ deve-se à matéria-prima utilizada rica em caulite para a obtenção do MK - a desidratação do caulino [Al₂Si₂O₅(OH)₄] a temperaturas entre 650°C e 800°C. A reação química que ocorre é a seguinte [154]:



A presença dos óxidos minoritários deve-se ao fato de o caulino ter impurezas. Uma vez que é um material pré-calcinado a sua perda ao rubro é reduzida (1,64 % em massa) e resulta da libertação de água entretanto absorvida pelo material [155].

No caso da biomassa florestal (CVQBF) e agrícola (CQCA) constata-se que a sua procedência é enormemente refletida na composição química das cinzas (tabela 3.1). Nas CVQBF os componentes maioritários são (% em massa) 34% de SiO₂, 16,5 % de CaO e 13,5 % de Al₂O₃. Estas cinzas resultam da combustão de biomassa florestal em caldeiras de combustão de leito fluidizado borbulhante a temperaturas entre 650°C e

840°C. Nestas caldeiras o leito fluidizado é constituído por partículas de areia e a biomassa utilizada como combustível contém material inerte exógeno, como solos e areias de solo, justificando, assim, o fato de a SiO_2 ser o componente maioritário [30].

Por outro lado, os elevados teores de CaO são característicos deste tipo de cinzas, já que o cálcio é um dos dois componentes mais abundantes na componente inorgânica da biomassa utilizada, seguido do Al_2O_3 , dos óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O), do MgO e do Fe_2O_3 [156]. Assim, podem ocorrer algumas oscilações na composição das cinzas devido a diversos fatores tais como: o tipo de biomassa florestal (espécie arbórea ou herbácea), a sua localização geográfica, a idade e a parte da planta utilizada, assim como os locais de recolha das cinzas na caldeira de leito fluidizado [30,32].

As CQCA são compostas maioritariamente por SiO_2 (90,7 % em massa). Possuem uma pequena quantidade de K_2O (2,5 % em massa) e teores bastante reduzidos (<1 % em massa) de outros óxidos. O elevado teor de SiO_2 das CQCA resulta do fato de as plantas de arroz captarem ácido ortosilícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$) das águas subterrâneas nos campos de cultivo, o qual é polimerizado, transformado em SiO_2 amorfa e armazenado na casca do arroz [157]. A presença de K_2O e de outros óxidos está associada às características do solo e à quantidade de fertilizante utilizado nos campos de cultivo do arroz [42].

As CVQBF apresentam uma perda ao rubro superior às CQCA (14,4 % versus 3,98 % em massa) a qual resulta, essencialmente, do seu maior teor em materiais orgânicos e à presença de carbonatos [30].

A LA é constituída principalmente por Al_2O_3 (49,6 % em massa), SO_3 (10,3 % em massa) e Na_2O (1,1 % em massa). Os outros óxidos presentes exibem valores inferiores a 0,7 % em massa. No processo de anodização é normalmente utilizado ácido sulfúrico o que explica a presença de SO_3 . Além disso, o processo envolve uma decapagem alcalina, comumente realizada com NaOH ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o que explica a presença de Na_2O [158]. O valor da PR é muito elevado (37,2 % em massa) devendo-se à desidratação do hidróxido de alumínio e à decomposição dos sulfatos [56].

Tabela 3.1: Composição química das matérias-primas determinada por FRX e PR.

Óxidos (% em massa)	MK	CVQBF	CQCA	LA
SiO ₂	54,4	34,0	90,7	0,60
Al ₂ O ₃	39,4	13,5	0,18	49,6
Na ₂ O	-	1,5	0,05	1,1
K ₂ O	1,0	5,5	2,5	0,03
CaO	0,09	16,5	0,59	0,24
MgO	-	3,1	0,42	0,32
TiO ₂	1,6	0,6	-	0,01
Fe ₂ O ₃	1,8	5,0	0,06	0,12
MnO	0,01	0,5	0,32	0,01
SO ₃	-	2,8	0,34	10,4
P ₂ O ₅	0,06	1,1	0,56	0,18
Cl	-	1,5	0,30	0,11
F	-	-	-	0,10
Co	-	-	-	0,02
Pb	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-
PR	1,64	14,4	3,98	37,15

3.3.2 Composição mineralógica

As quantidades de fase amorfa e das fases cristalinas presentes no MK e nas CVQBF estão patentes na Tabela 3.2. Os respectivos espectros de DRX encontram-se nas figuras 3.8 e 3.9, respetivamente.

Tabela 3.2: Fatores de ajuste do Rietveld, composição mineralógica e teor de fase amorfa.

	Nº. variáveis	Fatores de ajuste			Composição de fases mineralógicas (%)					Fase amorfa (%)
		R(F ²) (%)	R _{wp} (%)	χ ²	Quartzo- α	Muscovite	Anatase	Microcline	Calcite	
MK	55	16,19	5,64	1,67	2,1±0,1	5,3±0,3	0,9±0,1	-	-	91,7±0,3
CVQBF	45	11,84	4,68	7,26	18,8±0,2	11,0±0,4	-	9,1±0,4	5,9±0,2	55,2±0,6

O MK é composto (% em massa) por 91,7 % de fase amorfa, 2,1 % de quartzo, 5,3 % de muscovite e 0,9 % de anatase (Tabela 3.2). O seu elevado amorfismo também é corroborado pela existência de uma banda entre 20° e 30° (2θ) e pela ausência de picos muito intensos (Figura 3.8).

As CVQBF (Figura 3.9) possuem uma quantidade de fase amorfa muito inferior (55,2 % em massa) e as fases cristalinas presentes são (% em massa) : 18,8 % de quartzo, 11,0 % de muscovita, 9,1 % de microclina e 5,9 % de calcite, as quais são as normalmente identificadas neste tipo de cinzas [159].

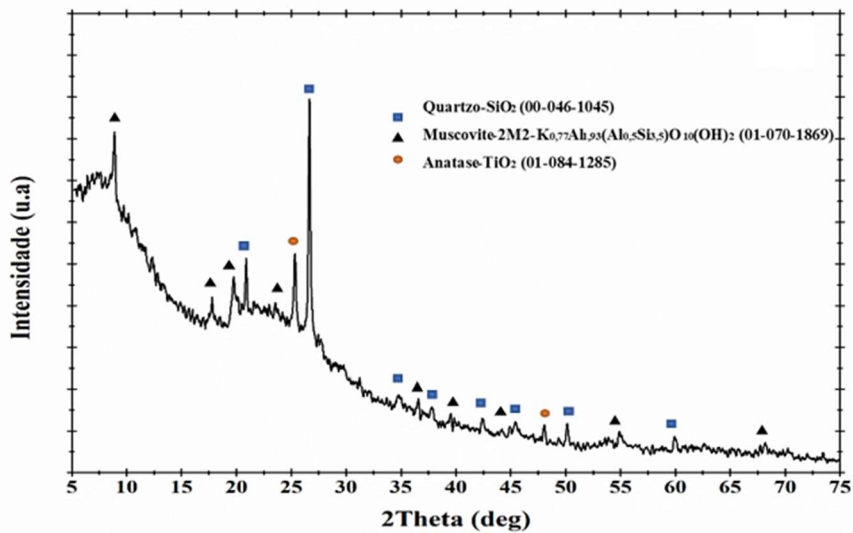


Figura 3.8: Espectro de DRX do metacaulino.

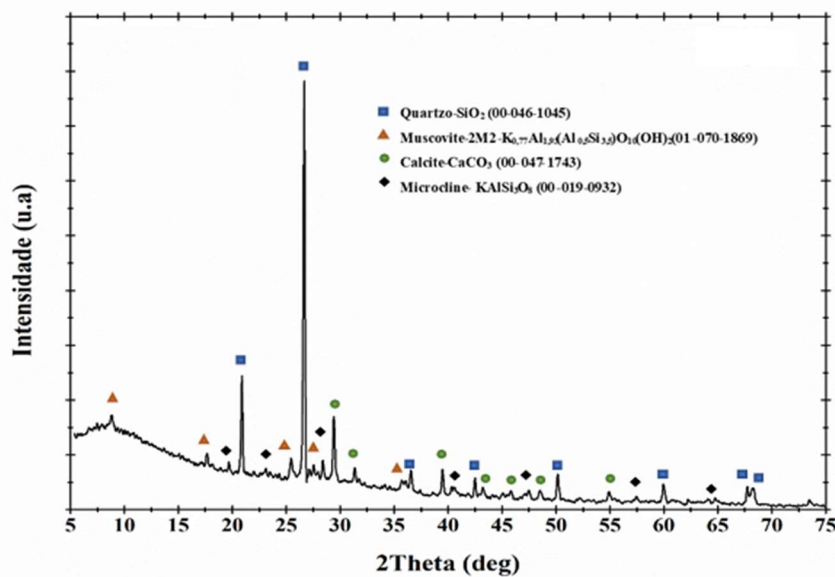


Figura 3.9: Espectro de DRX das cinzas volantes da queima de biomassa florestal.

O espectro de DRX das CQCA apresentado na figura 3.10, mostra uma banda entre 15° e 30° (2θ), que revela a presença de SiO_2 amorfa, e dois picos discretos que são atribuídos à presença de cristobalite.

A cristalização de parte da SiO_2 amorfa e consequente formação da cristobalite é devida às elevadas temperaturas utilizadas (superiores a 700°C) no processo de combustão da casca de arroz. São utilizadas temperaturas elevadas para tentar eliminar a componente orgânica, melhorando desta forma a qualidade/reactividade das cinzas [45,160].

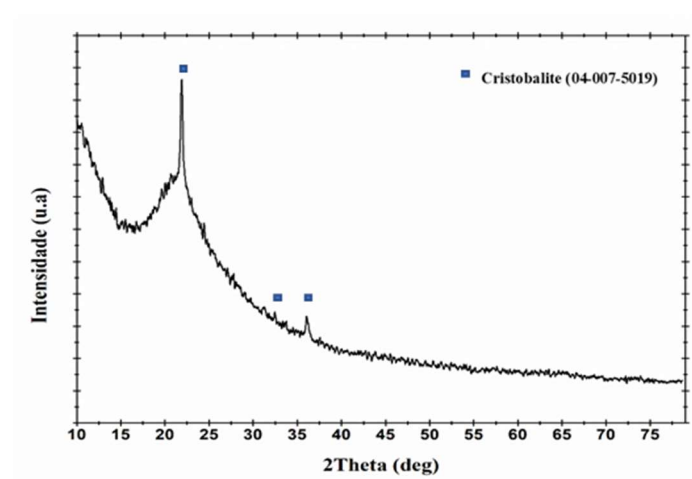


Figura 3.10: Espectro de DRX das cinzas da queima da casca de arroz.

A LA é essencialmente amorfa como pode ser observado no espectro de DRX apresentado na figura 3.11.

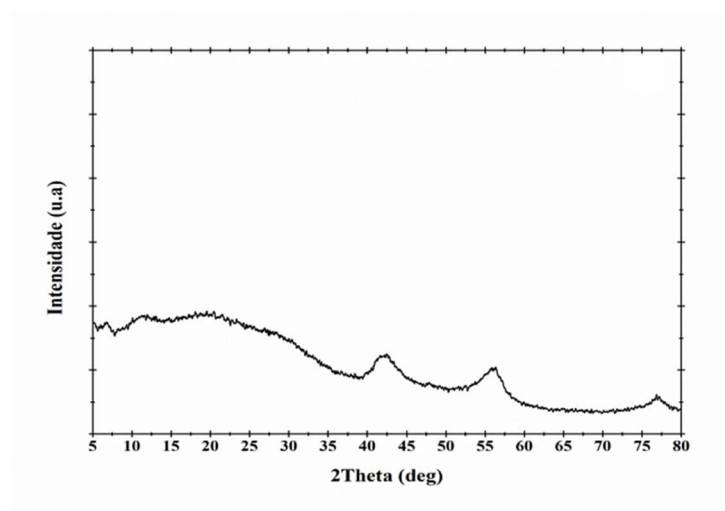


Figura 3.11: Espectro de DRX da lama de anodização.

3.3.3 Morfologia e distribuição de tamanho das partículas

As partículas de MK possuem uma morfologia maioritariamente lamelar, sendo constituídas essencialmente por Al, Si, K, e Fe, como indicam os respetivos espectros de EDS apresentados na figura 3.12. Estes resultados corroboram os obtidos pela FRX.

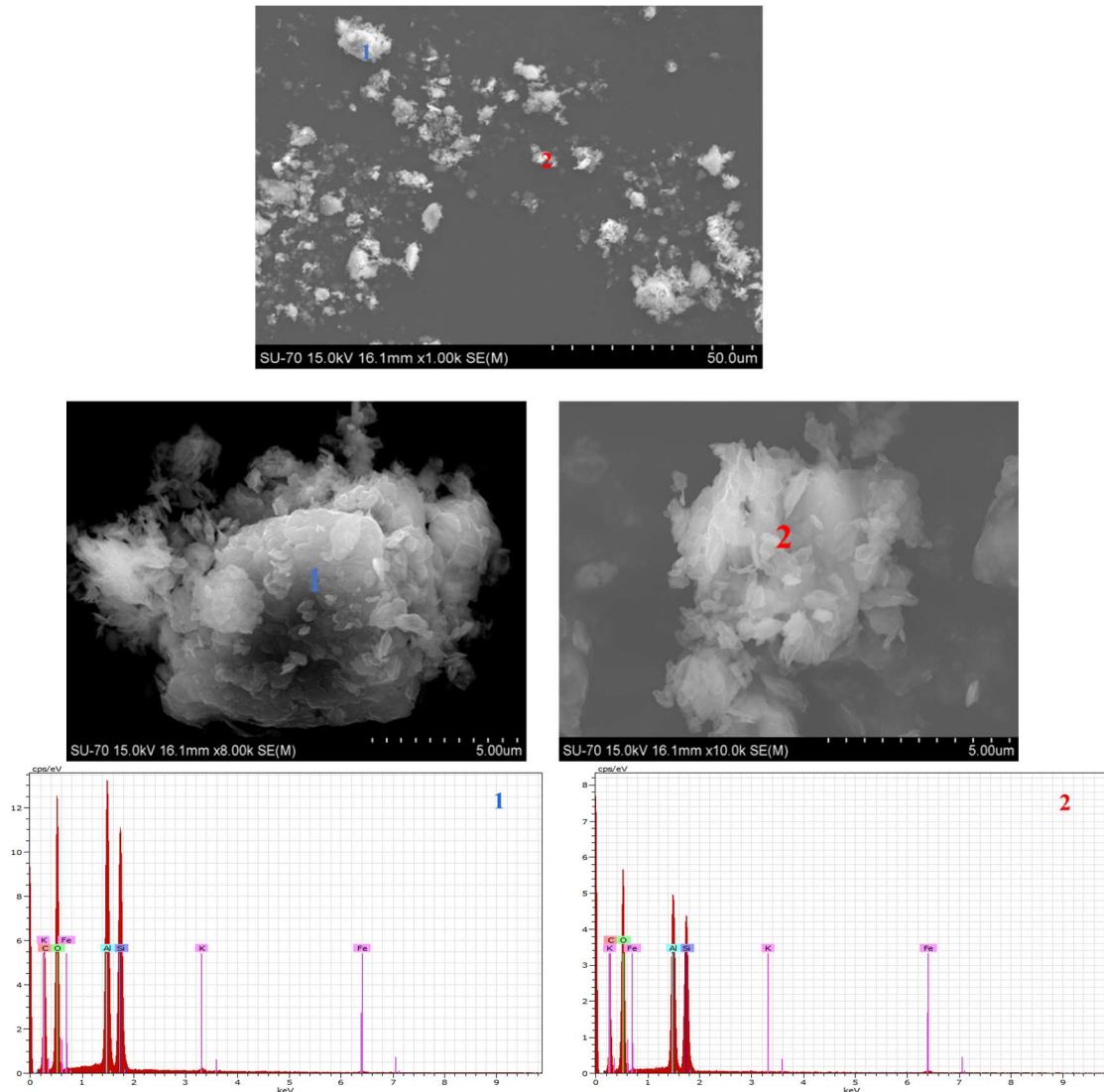


Figura 3.12: Micrografias MEV e respetivos espectros de EDS das partículas de metacaulino.

Pelo contrário, a morfologia das partículas das CVQBF é muito heterogénea podendo-se observar partículas de forma esférica e outras com formas muito irregulares - figura 3.13. Esta heterogeneidade também é observada nos espectros de EDS. A partícula de forma mais irregular (1) apresenta, como elementos maioritários, Ca seguido de Si, Al, K e Fe e

elementos minoritários: Mg, Ti, Na, S, Cl e P. A partícula de forma semiesférica (2) é rica em Si, Al e K e tem como elementos minoritários o Ca, Na, Cl e Fe. Por último, a partícula esférica (3) é constituída principalmente por Si, Ca, Al e Mg.

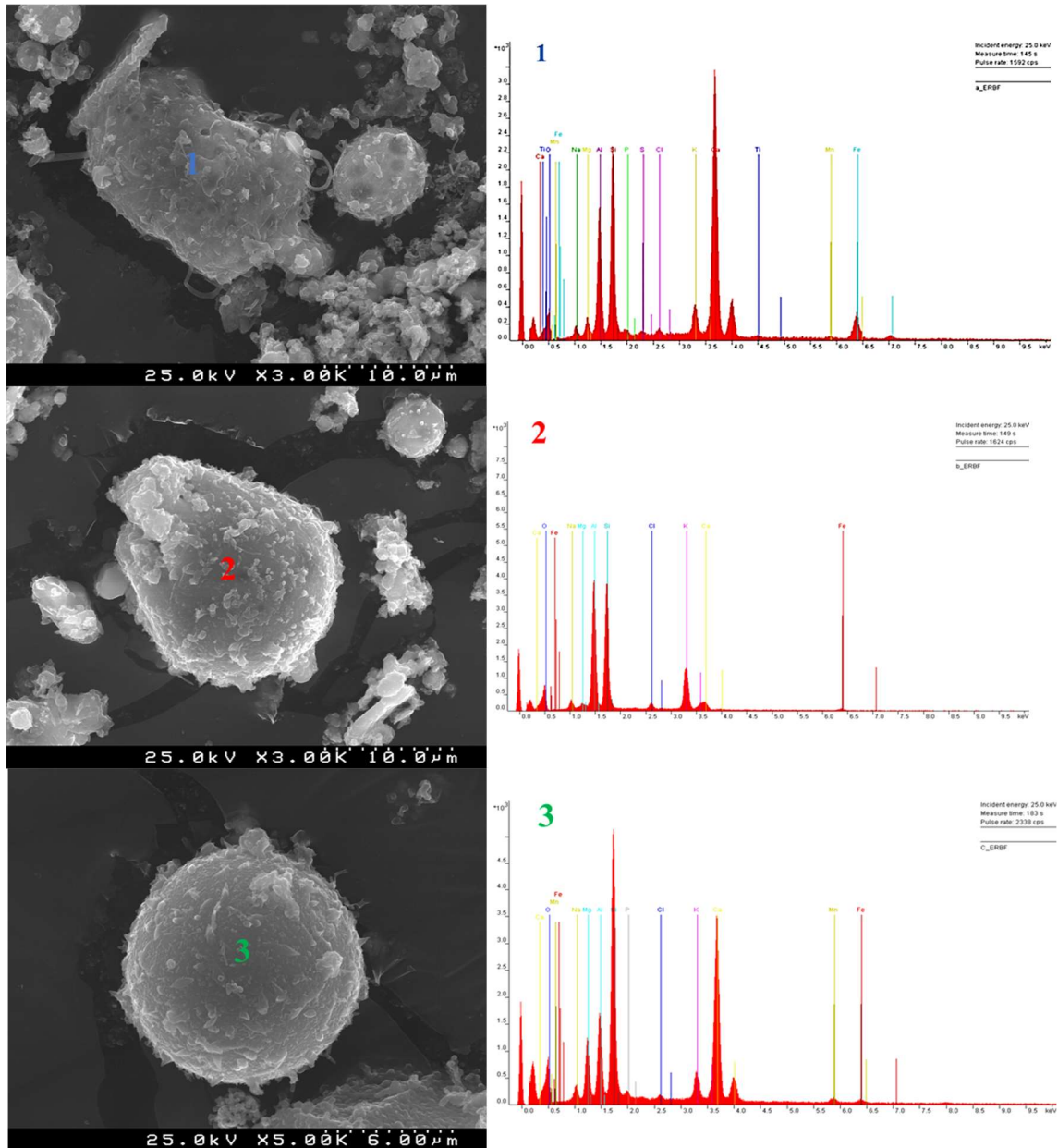


Figura 3.13: Micrografias MEV e respectivos espectros de EDS das partículas das cinzas volantes da queima de biomassa florestal.

As micrografias MEV das partículas de CQCA (figura 3.14) revelam maioritariamente partículas de formas irregulares (1 e 3) e aglomerados (2). As partículas 1 e 3 podem

corresponder a partículas de cristobalite ou sílica amorfa. Este fato é suportado pelos correspondentes espectros de EDS, já que ambas as partículas contem maioritariamente Si e O. Além disso, a partícula 3 contem partículas de menor tamanho depositadas sobre sua superfície que poderá ser K. A micrografia MEV da partícula 2 parece corresponder a um aglomerado de partículas, o qual é refletido no espectro de EDS onde se encontram outros elementos como P, Mg. Neste aglomerado também podem ser claramente observadas a existência de macroporosidade, característica deste tipo de cinzas devido à libertação de componentes voláteis durante a decomposição térmica [161].

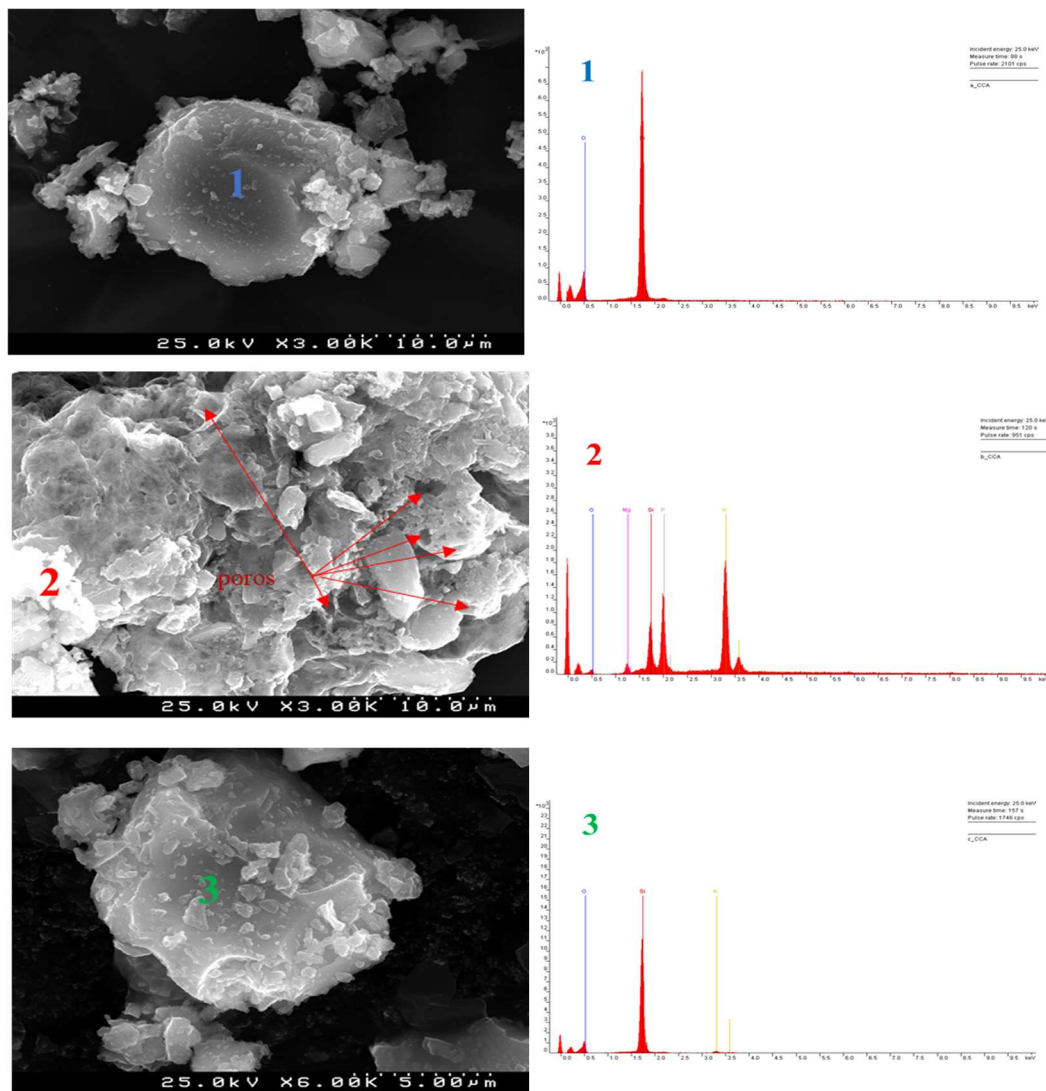


Figura 3.14: Micrografias MEV e respectivos espectros de EDS das partículas de cinza da queima da casca de arroz.

A amostra da LA apresenta maioritariamente aglomerados de partículas com tamanhos inferiores a $1\mu\text{m}$ e reduzida variabilidade composicional sendo constituída por Al, O, S, Na e Cl, como mostra a figura 3.15.

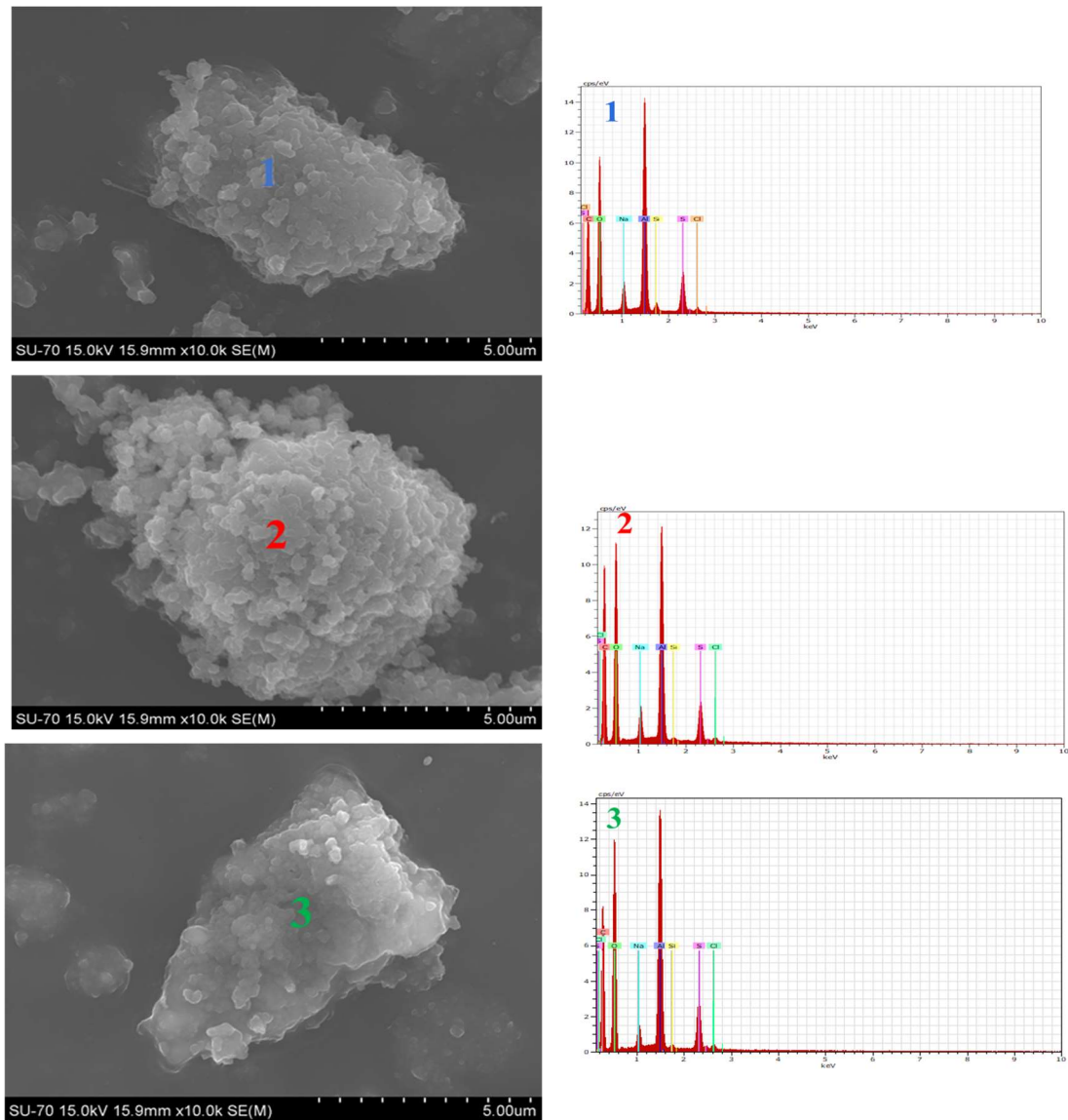


Figura 3.15: Micrografias MEV e respetivos espectros de EDS das partículas de lama de anodização.

A distribuição do tamanho das partículas, determinada pela análise Coulter (volume diferencial e cumulativo inferior, %), para as diversas matérias-primas, e os parâmetros D_{50} e D_{90} (μm) estão apresentados na figura 3.16.

Como se pode observar na figura 3.16a as partículas de CVQBF exibem uma distribuição de tamanhos bimodal cujos máximos estão centrados a $48\mu\text{m}$ e $247\mu\text{m}$.

As partículas resultantes do material orgânico não volatilizado (biomassa) e as resultantes dos processos de nucleação/condensação de compostos metálicos (S, Cl, Na e K) são as que possuem a menor granulometria – curva centrada nos 48 μm sendo este fato suportado pela análise de MEV [162]. A curva que exibe uma área menor (centrada nos 247 μm) corresponde às partículas do material inerte exógeno (solo florestal) [30]. A LA também exibe uma distribuição granulométrica bimodal, no entanto, os picos estão centrados para tamanhos bastante inferiores: 6,2 μm e 33,0 μm . Este tipo de distribuição resulta da aglomeração de partículas finas, como se comprova por MEV (Figura 3.15).

A distribuição do tamanho das partículas das CQCA é caracterizada pela existência de um ombro entre 4 e 5 μm , o qual pode estar relacionado com a aglomeração das partículas finas durante a etapa prévia de moagem [163].

O MK é a matéria-prima que apresenta uma curva de distribuição do tamanho das partículas mais estreita e homogênea. O pico está centrado a 4,7 μm e o tamanho máximo das partículas é de cerca de 25 μm .

A matéria-prima que exibe o menor D_{50} é o MK (4,11 μm), seguida das CQCA (9,73 μm), LA (11,6 μm) e CVQBF (33,98 μm) - figura 3.16b. As CQCA apresentam maior área superficial específica (26,5 m^2/g), seguidas do MK (22,40 m^2/g), LA (6,48 m^2/g), e, finalmente, das CVQBF (5,88 m^2/g).

Com exceção das CQCA, os valores das áreas superficiais específicas são concordantes com os valores de D_{50} . A elevada área superficial específica observada para as CQCA resulta da porosidade intrínseca das suas partículas como demonstrado por Xu *et al.* [55]. Estes autores estudaram a microestrutura das CQCA através da microscopia eletrônica de varrimento e de transmissão. As imagens por MEV mostraram que as partículas de CQCA possuem uma estrutura em tri-camada com dois de tamanhos de poros bastante diferentes (por volta dos 10 μm e dos 50 nm,) os quais são responsáveis pela elevada área superficial específica e reatividade das CQCA.

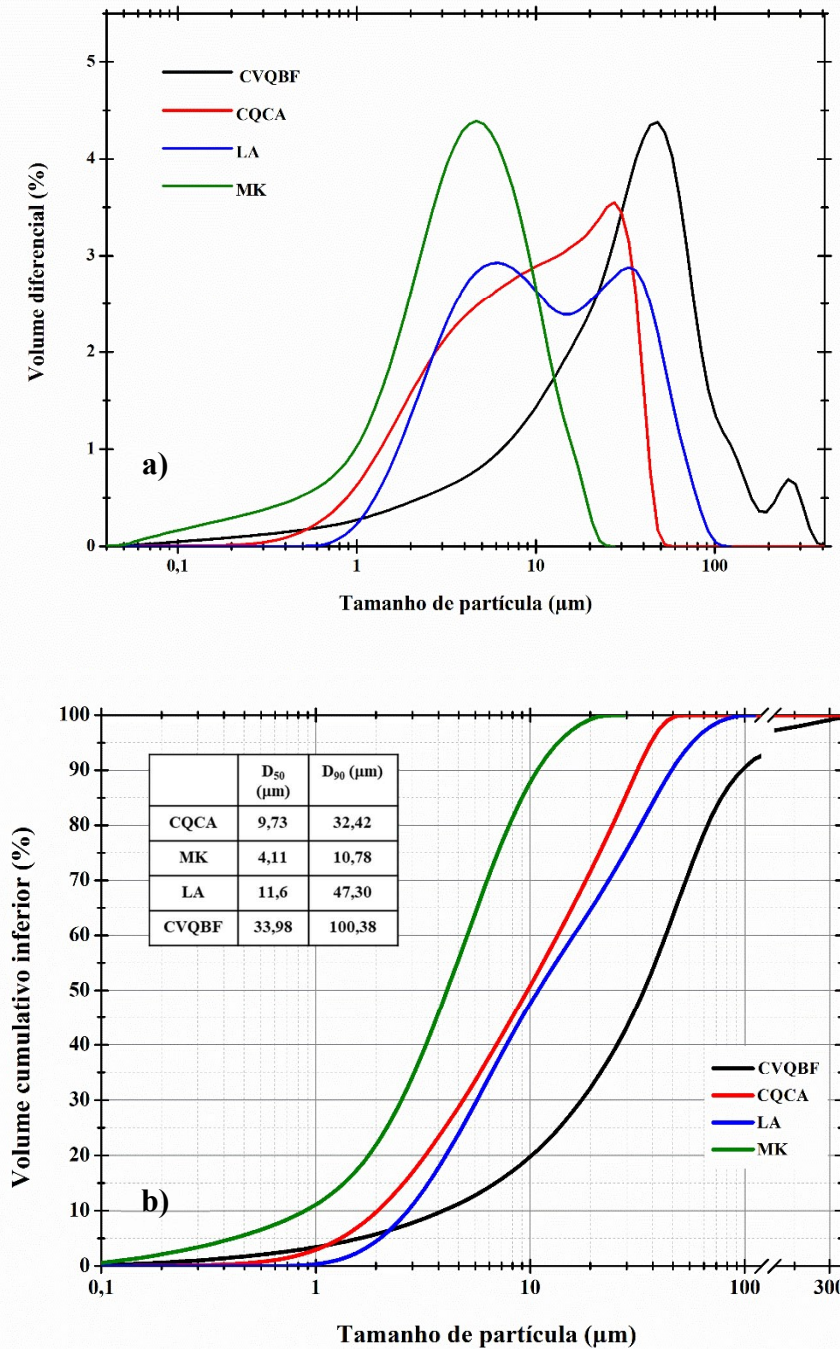


Figura 3.16: Distribuição do tamanho das partículas das distintas matérias primas.

3.3.4 Reatividade em meio alcalino

O desempenho, como precursores geopoliméricos, das matérias-primas em estudo foi avaliado através da determinação da concentração de Si e/ou de Al lixiviado em meio

fortemente alcalino. Para tal, foram analisadas, como fontes puras de Si ou Al, as CQCA e a LA e, como fontes mistas ou aluminossilicatos (Si e Al), o MK e as CVQBF. De notar que as CQCA contêm Al_2O_3 (< 1 % em massa) e a LA SiO_2 (2,5 % em massa) (ver tabela 3.1) mas, atendendo ao fato dos teores serem muito reduzidos, estes não foram tidos em conta. Os resultados individuais do ensaio estão sumarizados nas tabelas apresentadas no Anexo I (Tabelas A1-A12).

Nas figuras 3.17 e 3.18 encontra-se patente a evolução da concentração do Si e do Al lixiviado com o incremento do tempo de contato das matérias-primas em análise com uma solução de NaOH 10 M.

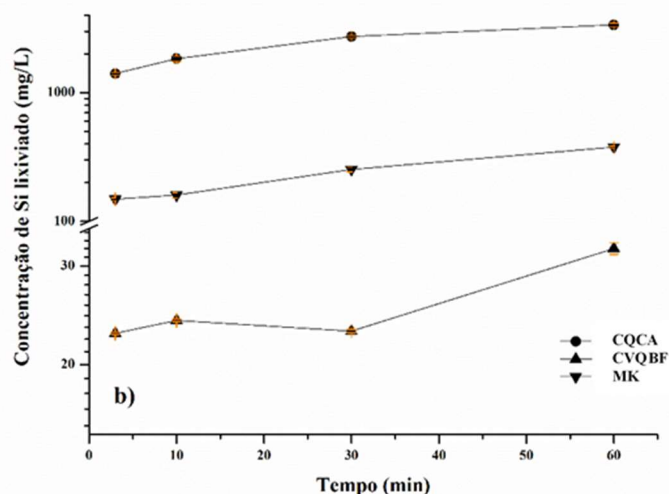
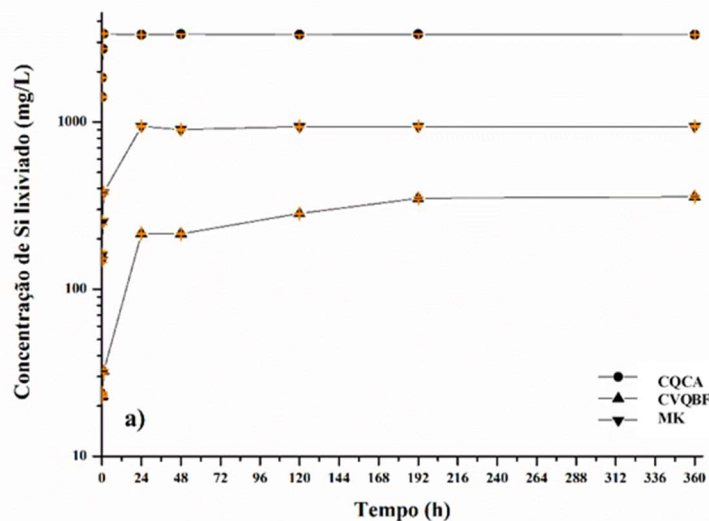


Figura 3.17: Concentração de Si lixiviado numa solução de NaOH 10M.

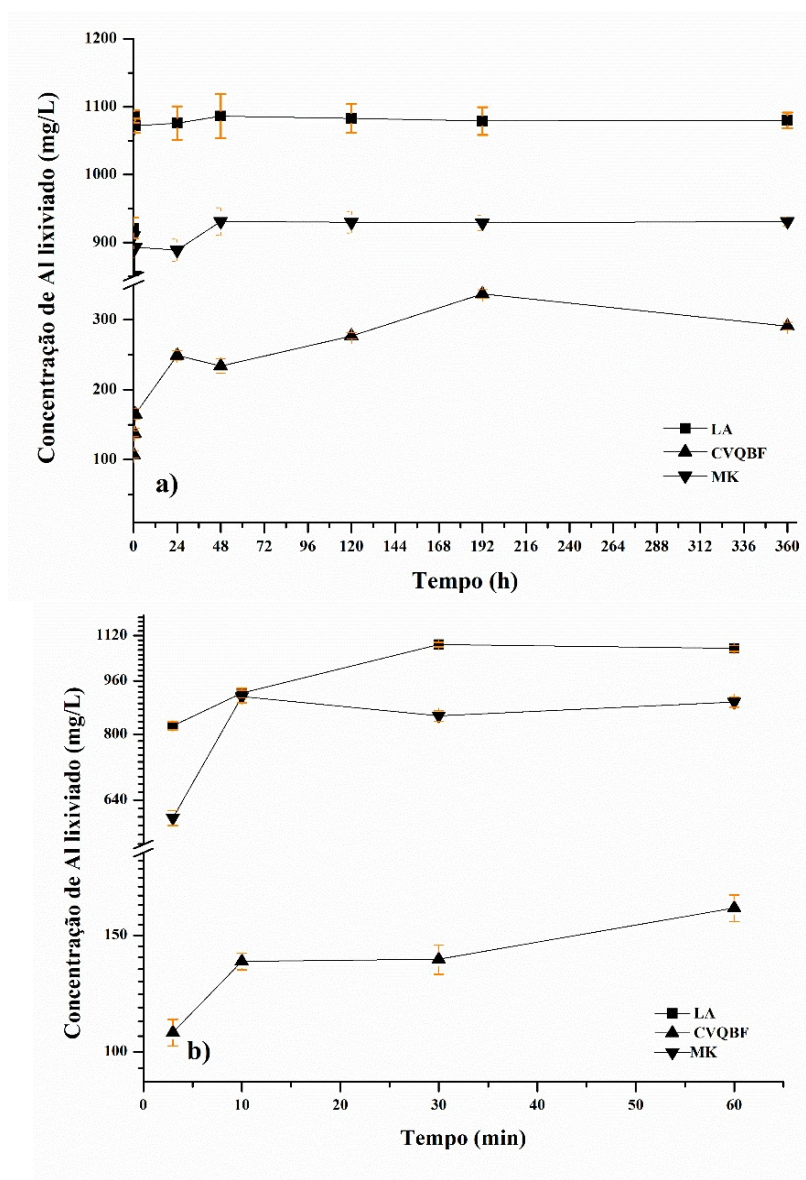


Figura 3.18: Concentração de Al lixiviado numa solução de NaOH 10M.

As CQCA são a matéria-prima que apresenta a maior concentração de Si lixiviado (3364 mg/L), a qual é cerca 3,6 vezes superior à do MK (942 mg/L) e 9,4 vezes superior à das CVQBF (357 mg/L).

O fato das CQCA lixiviarem uma quantidade muito elevada de Si deve-se, principalmente, à sua elevada área superficial específica (26,5 m²/g) e ao fato de serem maioritariamente constituídas por SiO₂ amorfa (≈ 90,7 % em massa, ver tabela 3.1). Resultados semelhantes foram descritos em vários estudos publicados [43,55].

No caso da Al, figura 3.18, a LA é o material que exhibe valores mais elevados para a concentração máxima de Al lixiviado, 1086 mg/L, seguida pelo MK (931 mg/L) e pelas CVQBF (337 mg/L). A menor concentração de Si e de Al lixiviado apresentada pelo MK, comparativamente com as CQCA e a LA, resulta, principalmente, da natureza deste material. Isto é, o MK é um aluminossilicato e a quantidade de material lixiviado pode ser afetada pela deposição, na sua superfície, de monómeros de alumínio e silício, os quais atuam como uma barreira que inibe a sua solubilização [164].

Entre os aluminossilicatos estudados (MK e CVQBF), a lixiviação é mais extensa no caso do MK, tanto para o Si como para o Al, como se pode observar nas figuras 3.17 e 3.18. A concentração máxima de Si (942 mg/L) e de Al (931 mg/L) é cerca de três vezes superior às apresentadas pelas CVQBF, 357 mg/L e 337 mg/L, respetivamente. Este comportamento pode estar relacionado com o teor de fase amorfa que estas matérias-primas possuem (91,7 % em massa no MK *versus* 55,2 % em massa nas CVQBF). Além disso, a área superficial específica (22,40 *versus* 5,88 m²/g) e o teor de SiO₂ e de Al₂O₃ também é superior no MK (54,4 *versus* 34 % SiO₂ e 39,4 *versus* 13,5 % Al₂O₃ – ver tabela 3.1).

Todas as matérias-primas em análise exibem um aumento da concentração de material lixiviado (Si e/ou Al) com o incremento do tempo de contacto com a solução alcalina. No entanto, o tempo necessário para atingir a concentração máxima de Si lixiviado é muito dependente do material em estudo. Para as CQCA são necessários apenas 60 minutos e para o MK 24 h. No caso das CVQBF este máximo é atingido após um tempo muito mais longo, 192 horas. Relativamente à lixiviação de Al, para a LA a concentração máxima é alcançada após 30 minutos de ensaio, para o MK após 48 horas e para as CVQBF o tempo é consideravelmente mais longo (192 horas).

Este comportamento depende do tamanho e da área superficial específica das partículas das matérias-primas. Isto é, quanto maior for a superfície exposta ao ataque dos aniões hidroxilo (OH⁻) fornecidos pela solução de NaOH maior será a velocidade de lixiviação das espécies reativas (Si e Al) [165].

Além das características das partículas, a cinética de lixiviação também é dependente do tipo de ligação: a ligação Al-O tem uma menor energia de dissociação ($\Delta H_{f,298^{\circ}\text{K}}$) que a ligação Si-O, os quais são, respetivamente, 512 kJ/mol e 798 kJ/mol [166]. Isto explica a maior velocidade de lixiviação do Al na LA comparativamente à velocidade de lixiviação do Si

nas CQCA (30 minutos *versus* 60 minutos), ainda que as partículas de CQCA possuam uma área superficial específica muito superior às de LA (26,5 m²/g *versus* 6,48 m²/g).

O efeito da concentração da solução de NaOH (5 e 10 M) na concentração máxima e na velocidade de lixiviação do Si e/ou do Al também foi avaliada para as várias matérias-primas. A concentração máxima de Si lixiviado no caso das CQCA (\approx 3360 mg/L) e das CVQBF (\approx 350 mg/L) não é influenciada pela concentração da solução de NaOH (5 e 10 M). Comportamento semelhante é observado para a lixiviação de Al das LA (\approx 1075 mg/L) e das CVQBF (\approx 335 mg/L). Pelo contrário, no caso do MK observa-se que a concentração máxima de Al e de Si lixiviado aumenta com o incremento da concentração da solução de NaOH. Este incremento é de cerca de 20 % para o Si (de 784 para 942 mg/L) e de 17 % para o Al (de 793 para 931 mg/L).

As velocidades médias de lixiviação de Si e Al aumentam, para todos os materiais avaliados, com o incremento da concentração da solução de NaOH de 5 para 10 M. Contudo, apenas para o MK é observada uma variação notória, de cerca de 24 % no Si e 20 % no Al. Para os outros materiais a influência é relativamente pequena (\approx 7 % - LA; \approx 6 % - CQCA e \leq 4 % - CVQBF), figuras 3.19 e 3.20.

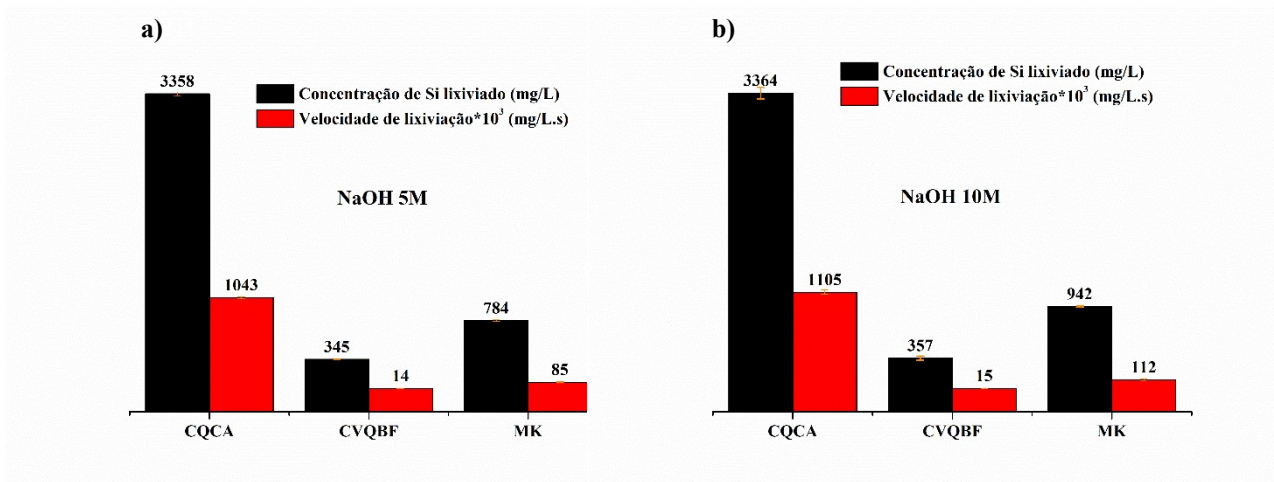


Figura 3.19: Concentração máxima de Si lixiviado e velocidade média de lixiviação nas soluções de NaOH.

As diferenças observadas no comportamento, como precursores, dos dois aluminossilicatos (MK e CVQBF) em estudo, podem estar relacionadas com a presença de cálcio nas CVQBF o qual, em soluções fortemente alcalinas, tende a precipitar na forma de Ca(OH)₂.

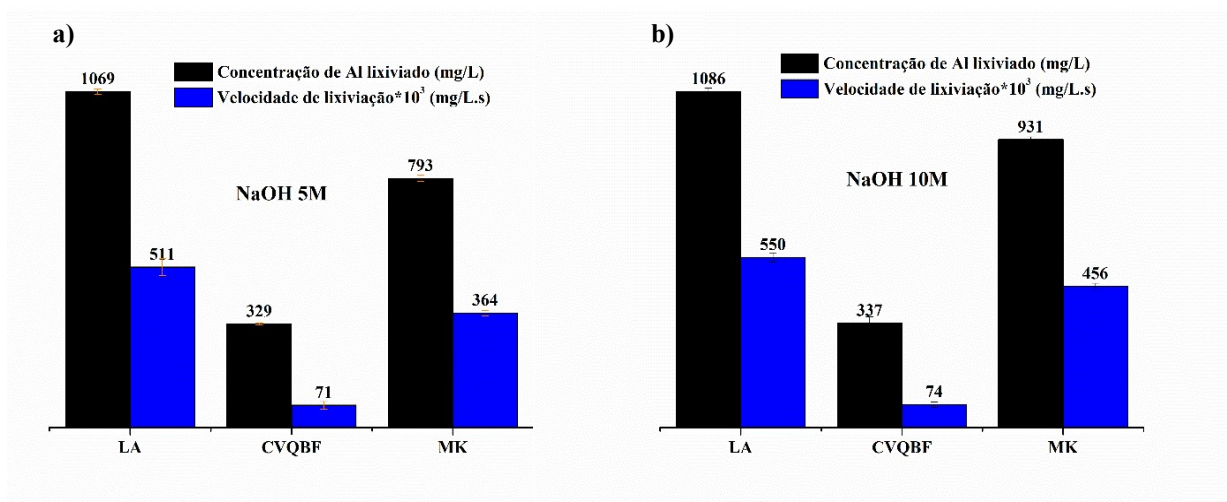


Figura 3.20: Concentração máxima de Al lixiviado e velocidade média de lixiviação nas soluções de NaOH.

O processo de dissolução do Al e do Si também pode favorecer a incorporação de cálcio no meio alcalino e a formação de géis de silicato de cálcio hidratado ou a sua entrada na rede do geopolímero [167]. Este fato é confirmado pelos resultados obtidos, pois a concentração máxima de Ca lixiviado é de 101 e 109 mg/L para concentrações 5 e 10M de NaOH, respectivamente.

Na tabela 3.3 estão patentes as quantidades máximas lixiviadas de SiO₂, Al₂O₃ e CaO das matérias-primas em estudo, calculadas a partir das equações 3.7, 3.9 e 3.10, nas soluções de NaOH (5 e 10M).

Tabela 3.3: Quantidades Al₂O₃, CaO e SiO₂ máximas lixiviadas numa solução de NaOH.

Matérias-primas	Quantidades máximas lixiviadas (% em massa)					
	SiO ₂ ²		Al ₂ O ₃ ²		CaO ²	
	5M	10M	5M	10M	5M	10M
MK	33,5±2,1	40,3±1,1	30,0±1,7	35,2±1,7	- ¹⁾	- ¹⁾
CVQBF	7,4±1,3	7,5±0,8	6,2±0,2	6,3±0,6	14,1±1,1	15,3±0,5
CQCA	71,8±0,9	72,0±2,1	- ¹⁾	- ¹⁾	- ¹⁾	- ¹⁾
LA	- ¹⁾	- ¹⁾	40,4±0,7	41,0±0,3	- ¹⁾	- ¹⁾

¹⁾Não foi quantificado por se considerar um óxido minoritário.

²⁾Determinado em 3 amostras.

Relativamente aos aluminossilicatos, o MK pode ser considerado como um precursor que fornece quantidades intermédias de SiO_2 (33,5 % - NaOH 5M; 40,3 % - NaOH 10M) e Al_2O_3 (30,0 % - NaOH 5M; 35,2 % - NaOH 10M), pois as quantidades de SiO_2 ($\approx 7,5$ %) e Al_2O_3 ($\approx 6,3$ %) disponibilizadas pelas CVQBF são 5,5 vezes inferiores como pode ser observado na Tabela 3.3 Estes valores atestam o reduzido desempenho das CVQBF como precursor geopolimérico, mas o seu aporte de cálcio ao sistema (14,1 e 15,3 % em massa) pode contribuir para o desempenho mecânico dos materiais obtidos [168].

Por outro lado, as CQCA e a LA fornecem quantidades superiores de SiO_2 (71,8 e 72,0 % em massa) e Al_2O_3 (40,4 e 41,0 % em massa), sendo a disponibilidade das espécies reativas pouco afetada pela diminuição da concentração de NaOH. Isto mostra o seu potencial como corretores do teor de Si e Al.

Os resultados patentes na tabela 3.3 podem ser comparáveis às quantidades de SiO_2 e Al_2O_3 estimadas a partir dos dados fornecidos pela análise de FRX e a quantificação da fase amorfa e das fases cristalinas presentes no MK e CVQBF apresentados na tabela 3.2. Esta estimativa foi feita de acordo com a literatura [169], já que a solubilidade das fases cristalinas, como por exemplo o quartzo, em soluções alcalinas é muito limitada e, portanto, não participam como fontes de silício e alumínio no início da reação. Por conseguinte, o cálculo do teor de sílica e alumina reativa foi efetuado tendo em conta os resultados da FRX e subtraindo a quantidade de sílica e de alumina presentes nas fases cristalinas (que se considerou ter solubilidade nula). De acordo com esta aproximação, o MK pode contribuir com 46,1 % em massa de SiO_2 e 35,5 % em massa de Al_2O_3 , enquanto as CVQBF aportam 10 % em massa de SiO_2 e 15,5 % em massa de Al_2O_3 .

CAPÍTULO 4: Preparação e caracterização de pastas geopoliméricas

4.1 Enquadramento

No capítulo anterior, através do estudo da reatividade num meio alcalino, foi possível demonstrar que o MK e as CVQBF podem ser consideradas fontes mistas de Al e Si, sendo o MK a matéria-prima que aporta ao sistema maiores quantidades de Al e Si. Por outro lado, as CVQBF disponibilizam cálcio ao meio alcalino que, segundo a literatura [177], pode contribuir para o rápido endurecimento das misturas. As CQCA e a LA demonstraram ser potenciais fontes de Si e de Al, respetivamente.

Neste capítulo, com base no comportamento químico (fonte de Al e/ou Si) de cada matéria-prima, foram preparadas e caracterizadas distintas composições de geopolímeros (GPs) para avaliar a sua viabilidade como:

- i) Precusores geopoliméricos mistos (MK e CVQBF).
- ii) Fonte de Al e modificador da viscosidade das pastas geopoliméricas (LA).
- iii) Fonte de Si e substituto parcial da mistura de ativadores alcalinos (CQCA).

4.2 Procedimento experimental

4.2.1 Materiais

Os materiais utilizados na preparação das distintas composições de GPs estão apresentados na tabela 4.1

Tabela 4.1: Materiais utilizados no desenvolvimento dos trabalhos.

Trabalho	Resíduos estudados/precusores geopoliméricos sólidos	Solução ativadora alcalina	Outros materiais
1	MK e CVQBF	Solução de NaOH ² 10 M	Fumo de sílica ⁵
2	MK e LA	Mistura de solução NaOH 10 M e silicato de sódio comercial ³	-
3	MK e CQCA ¹	Mistura de solução NaOH ou KOH ⁴ e silicato de sódio comercial ⁴	-

¹Substituição parcial (0, 10 e 20 % em massa) do silicato de sódio na mistura de ativadores alcalinos pelas CQCA.

²Solução preparada por dissolução de NaOH (reagente ACS, 97 %, Sigma Aldrich) em água destilada.

³Silicato de sódio comercial (Chem-Lab, Bélgica; 8,5 % em massa Na₂O, 28,5 % em massa SiO₂ e 63,0 % em massa H₂O).

⁴As soluções de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio foram preparadas com três concentrações molares (5, 7,5 e 10 M).

⁵O fumo de sílica (Grau 920 ASTM, Elkem Microsílica) foi utilizado para ajustar as razões molares SiO₂/Al₂O₃ das pastas.

4.2.2 Processamento dos geopolímeros

Os protocolos experimentais utilizados na preparação das diferentes formulações de GPs, sumariadas nas tabelas 4.2, 4.3 e 4.4, estão apresentados nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2: Composições das formulações de GPs preparadas no trabalho 1.

Formulação	Razão molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	MK (% em massa)	CVQBF (% em massa)	Fumo de SiO ₂ (% em massa)	Razão sólido/líquido
MK_1	2,5	35,3	-	6,7	1
MK_2	3,3	32,3	-	13,4	
MK_3	4,5	27,1	-	20,1	
CVQBF_1	2,5	-	63,2	1,9	2
CVQBF_2	3,3	-	60,1	3,9	
CVQBF_3	4,5	-	52,2	6,1	

As seis formulações testadas foram desenhadas tendo em conta as quantidades máximas lixiviados de Si e Al quantificadas no capítulo 3.

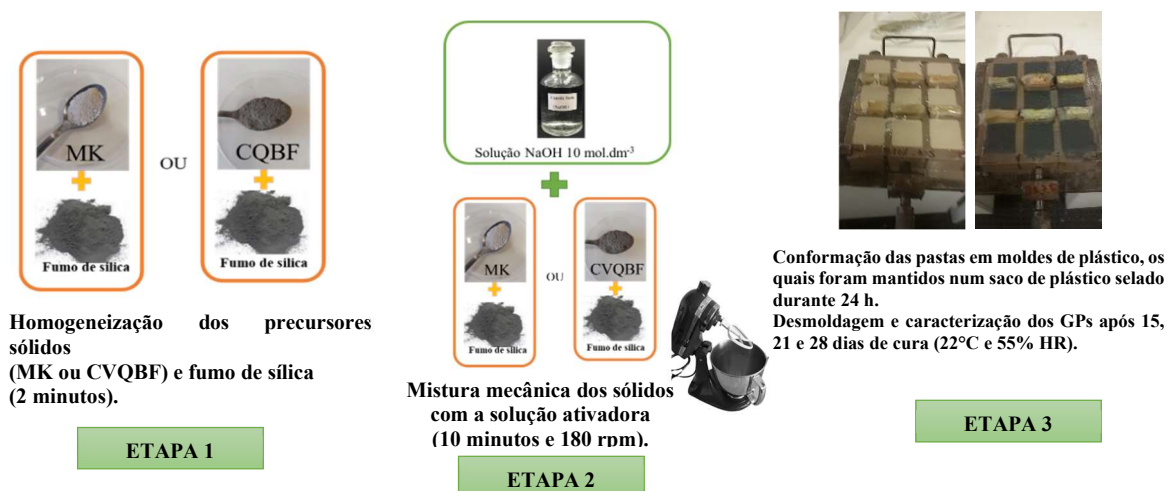


Figura 4.1: Protocolo experimental para a preparação dos GPs seguido no trabalho 1.

Tabela 4.3: Composições dos distintos GPs preparados no trabalho 2.

Formulação	Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Razão molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Razão molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Razão molar ativadores alcalinos ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)	MK (% em massa)	LA (% em massa)
0LA						0
2LA						2
3LA	3,6-3,3	0,9-1,0	0,3	2,5	37	3
4LA						4
6LA						6

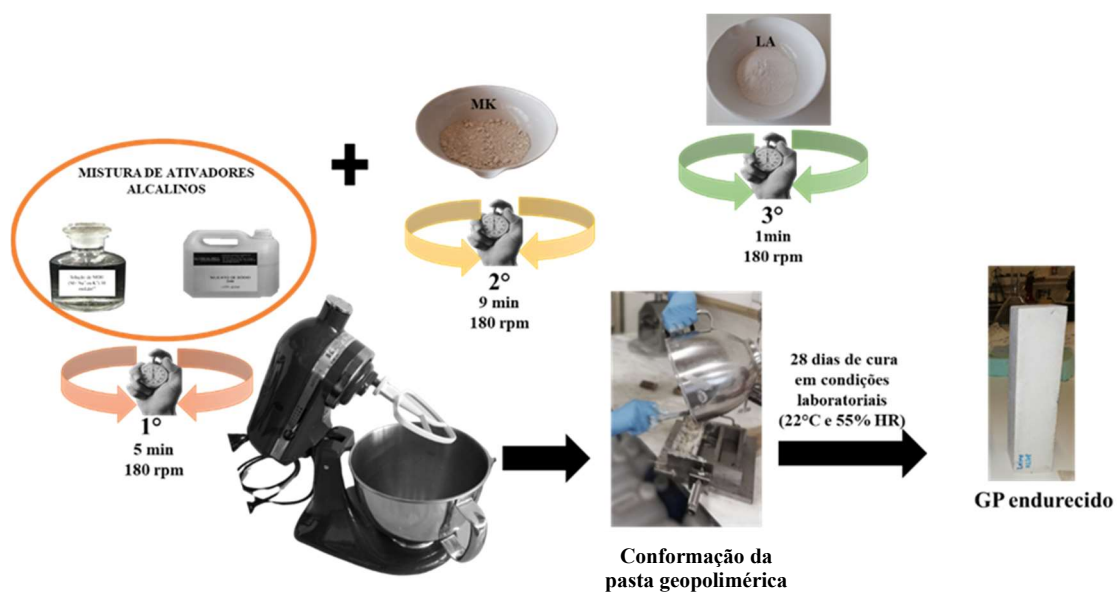


Figura 4.2: Protocolo experimental seguido na preparação das distintas composições de GPs do trabalho 2.

Tabela 4.4: Composições dos distintos GPs preparados no trabalho 3.

Formulação	MOH utilizado M=Na ⁺ ou K ⁺	Concentração de MOH M=Na ⁺ ou K ⁺ (M)	CQCA (% em massa)	Razão molar (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Razão molar (H ₂ O/M ₂ O) M=Na ⁺ ou K ⁺	Razão sólido/líquido	
1	NaOH	5	0	3,3	20,5	0,7	
2			10	3,5	20,4	0,8	
3			20	3,7	20,2	0,9	
4		7,5	10	0	3,3	18,8	0,7
5				10	3,5	18,6	0,8
6				20	3,7	18,3	0,9
7			10	0	3,3	15,6	0,7
8				10	3,5	15,2	0,8
9				20	3,7	14,8	0,9
10	KOH	5	0	3,3	20,5	0,7	
11			10	3,5	20,4	0,8	
12			20	3,7	20,2	0,9	
13		7,5	10	0	3,3	18,8	0,7
14				10	3,5	18,6	0,8
15				20	3,7	18,3	0,9
16			10	0	3,3	15,6	0,7
17				10	3,5	15,2	0,8
18				20	3,7	14,8	0,9

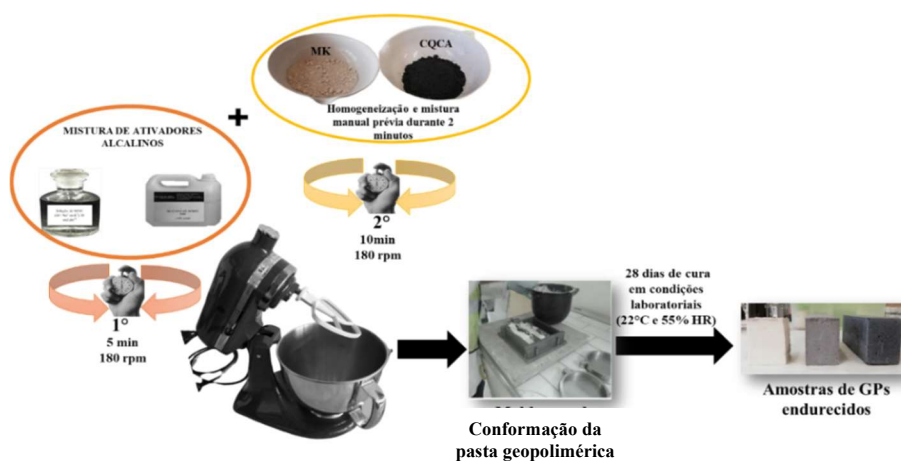


Figura 4.3: Protocolo experimental seguido na preparação das composições de GPs do trabalho 3.

4.2.3 Métodos de caracterização

Os métodos de ensaio utilizados na caracterização dos GPs processados em cada trabalho (1, 2 e 3) estão patentes na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Métodos de caracterização dos GPs obtidos.

TRABALHO 1	TRABALHO 2		TRABALHO 3	
Estado endurecido	Estado fresco	Estado endurecido	Estado fresco	Estado endurecido
Rendimento da reação de geopolimerização (α)	Consistência (mesa de espalhamento)	Resistência à compressão aos 28 dias de cura	Calorimetria semi-adiabática	Densidade aparente e porosidade total
Resistência à compressão aos 15, 21 e 28 dias de cura	Tempo de presa (VICAT)	Densidade aparente e porosidade total		Resistência à compressão aos 28 dias de cura
Espectroscopia de infravermelhos (ATR-FTIR)		Composição mineralógica (DRX)		
Composição mineralógica (DRX)	Calorimetria semi-adiabática	Espectroscopia de infravermelhos (ATR-FTIR e Raman)		
		Espectroscopia de RMN de ^{29}Si e de ^{27}Al		
	Ensaio reológicos			

4.2.3.1 Estado fresco

4.2.3.1.1 Tempo de presa

A determinação do início e fim do tempo de presa foi estimada com o auxílio de um aparelho VICAT, de acordo com a norma ASTM C191-08 [109]. Neste método uma agulha com 1 mm de diâmetro penetra num molde cilíndrico preenchido com pasta (~300 gr) tendo sido operado manualmente (figura 4.4). As medições foram realizadas a cada 10 minutos.

O tempo de presa inicial é o tempo decorrido entre o início do ensaio e o momento em que a profundidade de penetração da agulha está a 25 ± 1 mm da base do molde. O tempo final de presa corresponde ao momento em que o êmbolo VICAT registra uma marca circular na superfície da pasta.

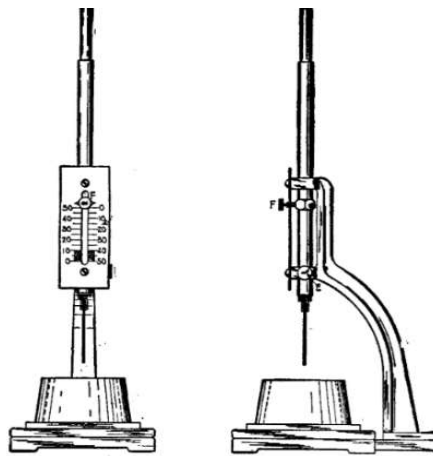


Figura 4.4: Aparelho VICAT manual [109].

4.2.3.1.2 Consistência

A consistência das pastas foi determinada de acordo com a norma EN 1015-3:1999 [104] com auxílio de uma mesa de espalhamento (figura 4.5). Para tal, o molde cônico (diâmetro 100 mm) foi colocado no centro da mesa e a pasta introduzida em duas camadas, tendo, cada uma delas, sido compactada com pelo menos 10 movimentos curtos para garantir o preenchimento uniforme do molde. O excesso de pasta foi retirado com uma espátula. O valor do espalhamento corresponde ao diâmetro médio da pasta após ter sido retirado o molde e sujeita a 15 impactos verticais (elevação a uma determinada altura e queda). O diâmetro final da pasta foi medido em 2 direções.



Figura 4.5: Mesa de espalhamento utilizada no ensaio de consistência das pastas.

4.2.3.1.3 Ensaios de calorimetria quasi-adiabática

A evolução do calor libertado fornece informações relevantes sobre a extensão da reação de geopolimerização e a dissolução dos precursores, sendo considerada uma ferramenta de otimização das condições de processamento e de maximização das propriedades finais dos GPs. Analogamente à hidratação dos cimentos comuns, a reação de geopolimerização é fortemente exotérmica, e uma forma simples/prática de avaliar a sua extensão e intensidade é medindo a evolução da temperatura da pasta através da técnica de calorimetria quasi-adiabática [71–73].

Para realizar as medições, 100 mL de cada composição de pasta foi colocada no interior de um copo plástico de 120 mL, sendo depois transferida para o interior de uma caixa de poliuretano com 8 posições disponíveis (figura 4.6). O conjunto (copos+caixa) foi colocado numa câmara climática (Aralab, modelo Fitoclima300 EDTU), com condições de temperatura e humidade relativa controladas (22°C e 55%) e que são idênticas as condições laboratoriais de cura das amostras. A evolução da temperatura das pastas foi então registada de 5 em 5 minutos com o auxílio de um data logger ligado a um computador (Compact Field point CFP-2100 data logger, NI instruments).

As condições quasi-adiabáticas foram adotadas isolando os copos com lã de vidro. Na monitorização das temperaturas dentro dos copos que continham as pastas de GPs foram utilizados termopares tipo K.

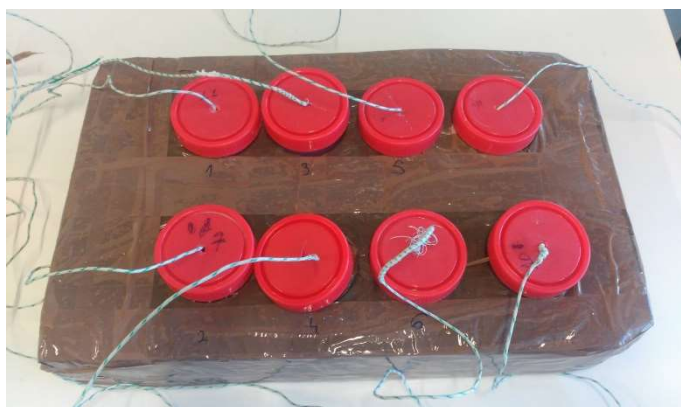


Figura 4.6: Conjunto (copos+caixa) utilizado no ensaio de calorimetria semi-adiabática.

4.2.3.1.4 Ensaios reológicos

A reologia das pastas geopoliméricas foi avaliada à temperatura ambiente. Para tal, foi utilizado um reómetro rotacional (Kinexus) com geometria cónica de 40 mm de diâmetro. A

viscosidade das amostras foi avaliada imediatamente após a sua preparação tendo-se utilizado uma taxa de cisalhamento fixa de 1 s^{-1} e uma velocidade de rotação de $0,3 \text{ rad/s}$ durante 60 minutos.

4.2.3.2 Estado endurecido

4.2.3.2.1 Determinação do rendimento da reação de geopolimerização

O procedimento utilizado para avaliar o rendimento da reação de geopolimerização (α) não foi igual para os GPs preparados com as duas as matérias-primas utilizadas (MK e CVQBF). No caso das amostras preparadas com CVQBF, foi colocada 1 grama de cada composição dos GPs (CVQBF_1, CVQBF_2 e CVQBF_3), após 15, 21 e 28 dias de cura, em 250 mL de HCl (0,1M), tendo a mistura sido mantida em agitação a 150 rpm durante 3 horas. De seguida, o sólido foi lavado, neutralizado com água desionizada e centrifugado a 3.000 rpm durante 10 minutos. O material obtido foi seco a 100°C e, posteriormente, calcinado a 1000°C durante 3 horas [170].

Para as amostras de GPs cujo precursor foi o MK, foi colocada 1 grama de cada composição de GP (MK_1, MK_2 e MK_3) após 15, 21 e 28 dias de cura em 30 mL de uma solução de HCl (0,1 M) sob agitação (150 rpm) durante 20 minutos, de seguida o sólido foi lavado com água desionizada a 60°C . O sólido resultante foi colocado em 30 mL de uma solução Na_2CO_3 (0,05 M) sob agitação (150 rpm) durante 20 minutos e, posteriormente, lavado com água desionizada a 60°C . Após cada lavagem as suspensões foram centrifugadas (3.300 rpm, 10 minutos) e o resíduo sólido obtido foi seco a 100°C até que a massa fosse constante [171]. Os procedimentos descritos em cima visam separar os produtos da reação que são dissolvidos no ácido, dos componentes que não reagiram. O rendimento da reação (α) é calculado através da equação 4.1.

$$\text{Rendimento reação de geopolimerização } (\alpha) = \frac{(m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}})}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{Eq.4.1})$$

Onde:

m_{final} = massa do resíduo sólido após tratamento químico/térmico (g).

m_{inicial} = massa inicial (g).

4.2.3.2 Composição mineralógica

O procedimento experimental utilizado para determinar a composição mineralógica das distintas amostras de GPs está descrito na seção 3.2.2.3 do capítulo 3.

4.2.3.2.3 Densidade aparente e porosidade total

As densidades reais das amostras foram determinadas recorrendo a um picnómetro de hélio (Multipycnóter, Quantachrome). Em cada ensaio foram usadas aproximadamente 2 gramas de pó (moídas num almofariz de ágata e peneiradas a 63 µm) de cada composição tendo a medida sido efetuada em 3 amostras. A densidade aparente foi determinada geometricamente, tendo em conta a massa (precisão de 0,01 g) e as dimensões da amostra (medidas com um paquímetro digital). Os valores da porosidade total foram então calculados de acordo com a equação 4.2:

$$\text{Porosidade total (\%)} = \left[1 - \left(\frac{\text{Densidade aparente}}{\text{Densidade real}} \right) \right] \times 100 \quad (\text{Eq. 4.2})$$

4.2.3.2.4 Resistência à compressão

A resistência à compressão das amostras após 28 dias de cura foi avaliada recorrendo a uma Máquina de Ensaio Universal (Shimadzu modelo AG-25TA) tendo-se utilizado uma taxa de deslocamento de 0,5mm. min⁻¹. Foram testados 6 provetes (40x40x40 mm³) para cada composição.

4.2.3.2.5 Análise da estrutura

A análise estrutural das matérias-primas e dos GPs após diferentes tempos de cura foi efetuada por espectroscopia ATR-FTIR, Raman e RMN de ²⁹Si e ²⁷Al. A espectroscopia ATR-FTIR permite obter informação sobre a estrutura e natureza das ligações, sendo também uma técnica que permite perceber o mecanismo da reação de geopolimerização [172,173]. No caso da espectroscopia Raman obtêm-se informações mais detalhadas do meio químico das estruturas presentes nos materiais. Esta técnica é amplamente utilizada no estudo de vidros de aluminossilicatos [174–176], fornecendo informação sobre o tipo de conectividade da rede Al/Si. As informações obtidas são fundamentais para conhecer a estrutura química dos GPs, isto é o tipo de polimerização das unidades SiO₄, sendo os resultados obtidos complementares à espectroscopia de RMN de ²⁹Si e ²⁷Al [7,174].

A espectroscopia de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al é uma ferramenta muito útil já que fornece informação sobre o tipo de polimerização das unidades SiO_4 (Q) dominantes, através da quantificação das diferentes frações $Q^n(m\text{Al})$: $n=4$ e m (entre 0 e 4) e o número de Al ligados às unidades de SiO_4 através de iões oxigénio na estrutura do GP. Esta técnica fornece ainda informação sobre os diversos estados de coordenação do Al: AlO_4 , AlO_5 e AlO_6 [7,175]. Assim, foram quantificadas as percentagens das unidades Q^n que formam as estruturas e as razões molares Si/Al de cada composição.

Os espectros ATR-FTIR foram obtidos entre 4000 a 400 cm^{-1} recorrendo a um espectrómetro Bruker IFS55 equipado com uma única célula ATR horizontal Golden Gate, com 256 scans e uma resolução de 4 cm^{-1} . A espectroscopia de Raman foi efetuada num espectrómetro de Raman 100/S (Bruker, DE) equipado com um laser Nd:YAG de 1064 nm como fonte de excitação, tendo os espectros sido recolhidos entre 50 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Os ensaios de RMN no estado sólido foram realizados num espectrómetro BRUKER AVANCE 400, com um campo magnético estático de 9,4 T, e frequências de ressonância de 79,52 e 104,29 MHz, respetivamente, para o ^{29}Si e o ^{27}Al .

Para a aquisição dos espectros, as amostras (secas, moídas e peneiradas a 63 μm), foram colocadas num rotor de zircónia, seladas com tampas de Kel-FTM e colocadas em rotação a 5 kHz. As deslocações químicas (δ , ppm) foram registadas em relação ao tetrametilsiloxano (TMS) e ao $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ para os espectros de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al , respetivamente.

A desconvolução das bandas dos espectros de Raman, RMN de ^{29}Si e ^{27}Al das amostras de GPs foi efetuada com o auxílio do programa Origin Pro 8.5, utilizando a ferramenta analisador de picos e as funções Gaussianas.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Trabalho 1: precursores geopoliméricos mistos

Os valores da resistência à compressão das amostras, preparadas com distintas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,5; 3,3 e 4,5) e curadas durante 15, 21 e 28 dias, são apresentados na figura 4.7. Os valores do rendimento da reação estão patentes na tabela 4.6.

Nas amostras preparadas com o MK o tempo de cura (15, 21 e 28 dias) não tem um efeito muito significativo nos valores da resistência à compressão, como é observado na figura 4.7a. Pelo contrário, o valor da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ exerce forte influência. As amostras curadas durante 21 dias exibem valores de resistência à compressão de 1,47, 1,96 e 2,20 MPa, respetivamente, quando preparadas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,5, 3,3 e 4,5. A velocidade de lixiviação de Si, presente no MK, quando em contacto com a solução alcalina (NaOH 10 M) é 7 vezes superior à observada nas CVQBF, como foi observado no capítulo 3 (secção 3.3.4).

Como pode ser observado na figura 4.7b, a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ afeta significativamente a resistência das amostras formuladas com CVQBF, independentemente do tempo de cura (15, 21 ou 28 dias), atingindo-se o valor máximo (2,46 MPa) para a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,5. O aumento do tempo de cura de 15 para 21 dias promove um incremento significativo (entre 70 e 300 %) dos valores da resistência à compressão das amostras. No entanto, esta progressão não se observa ou inverte-se entre 21 e 28 dias de cura. Este comportamento pode ser devido à presença de sais como cloretos de magnésio ou cálcio (MgCl_2 ou CaCl_2) [176].

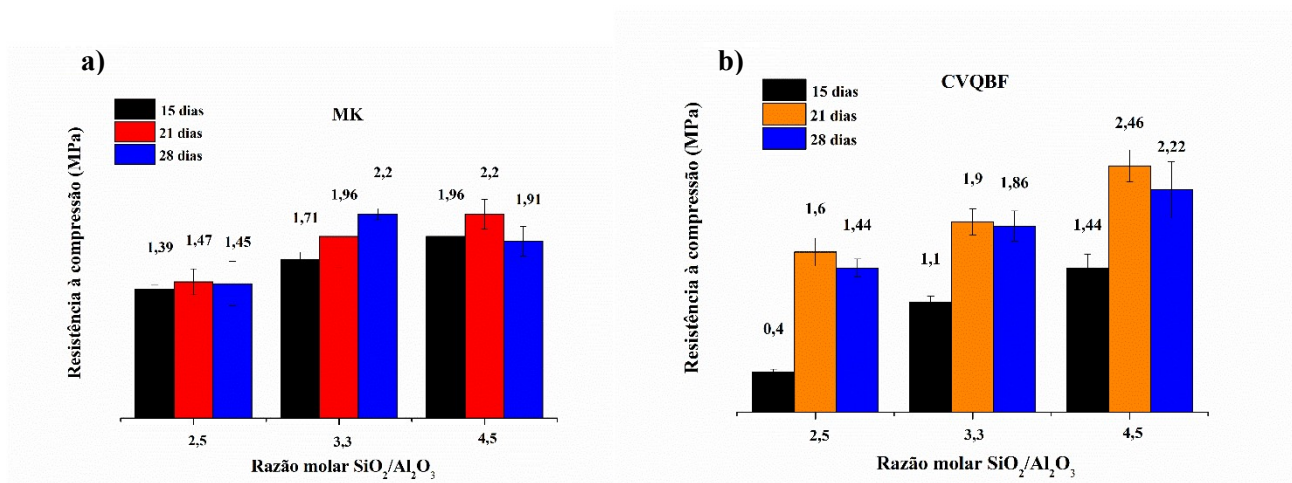


Figura 4.7: Valores de resistência à compressão das amostras preparadas após distintos tempos de cura.

A variação da resistência à compressão ao longo do tempo de cura pode estar relacionada com o rendimento da reação de geopolimerização (ver tabela 4.6) pois o seu valor aumenta com o incremento da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e do tempo de cura de 15 para 21 dias. Isto deve-se à maior quantidade de silício disponível na solução alcalina, o que torna possível a formação de redes 3D mais complexas [177]. Por outro lado, para os mesmos valores de

razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, não foram detetadas diferenças significativas nos valores α nas amostras curadas durante 21 e 28 dias (ver tabela 4.6).

De acordo com a literatura [173,178], o facto do Si ser disponibilizado rapidamente, ocorre uma rápida conversão das espécies reativas de Si e Al dos precursores. Após a formação do gel, o sistema continua a reorganizar-se, aumentando o número de ligações entre as moléculas, com formação de redes 3D, típicas dos GPs [179].

Observando os valores obtidos para o rendimento da reação (Tabela 4.6), os GPs baseados nas CVQBF apresentam um valor médio de 63,3, 69,4 e 73,7 %, respetivamente, para razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,5; 3,3 e 4,5. Quando se usa MK os valores inferiores sendo, respetivamente, 49,9, 64,6 e 65,9 %. O cálcio presente nas CVQBF pode acelerar o endurecimento devido à formação de um gel de silicato de cálcio ou alumínio e cálcio hidratado [5].

Tabela 4.6: Rendimento da reação de geopolimerização para os dois precursores após distintos tempos de cura.

Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Rendimento da reação (α) (%)					
	CVQBF			MK		
	15 dias	21 dias	28 dias	15 dias	21 dias	28 dias
2,5	54,2±1,1	66,0±1,8	69,7±0,3	46,1±1,2	51,8±0,8	51,9±0,6
3,3	62,4±1,8	72,6±0,2	73,1±1,2	59,3±0,6	63,9±0,3	70,5±0,8
4,5	68,9±1,0	76,5±0,9	75,7±0,5	65,3±0,3	67,9±1,3	64,5±2,6

Os valores do rendimento da reação de geopolimerização e da resistência à compressão são diretamente proporcionais como se mostra na figura 4.8. Em particular, para as amostras após 28 dias de cura esta correlação é linear (figura. 4.8c).

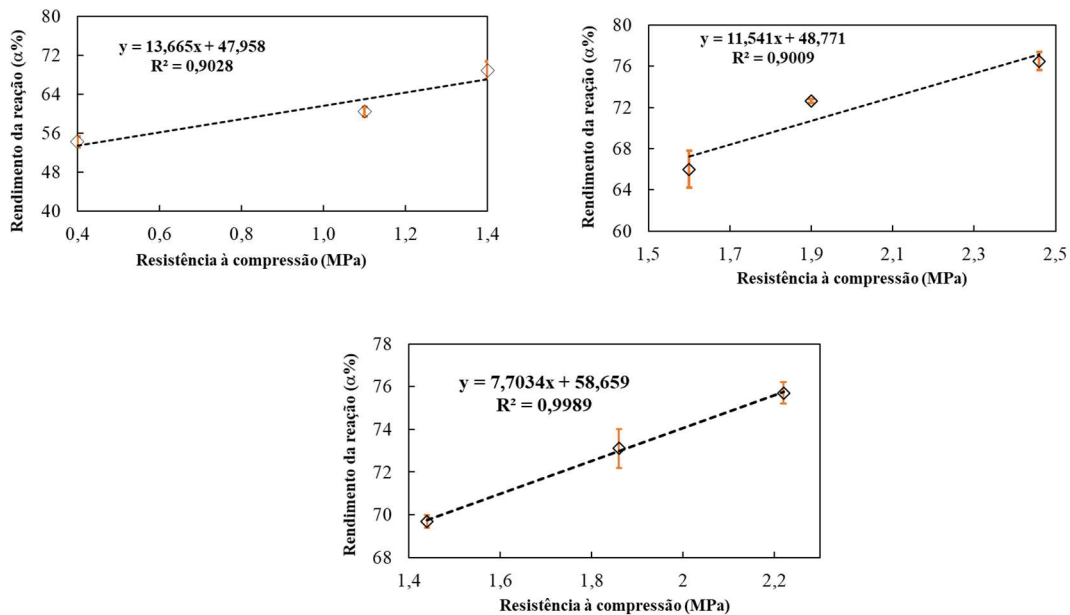


Figura 4.8: Rendimento da reação de geopolimerização em função da resistência à compressão das amostras obtidas a partir das CVQBF após diferentes tempos de cura.

Os espectros de ATR-FTIR dos precursores (MK e CVQBF), e dos geopolímeros obtidos com cada um deles e curados durante 28 dias são apresentados nas figuras 4.9 e 4.10.

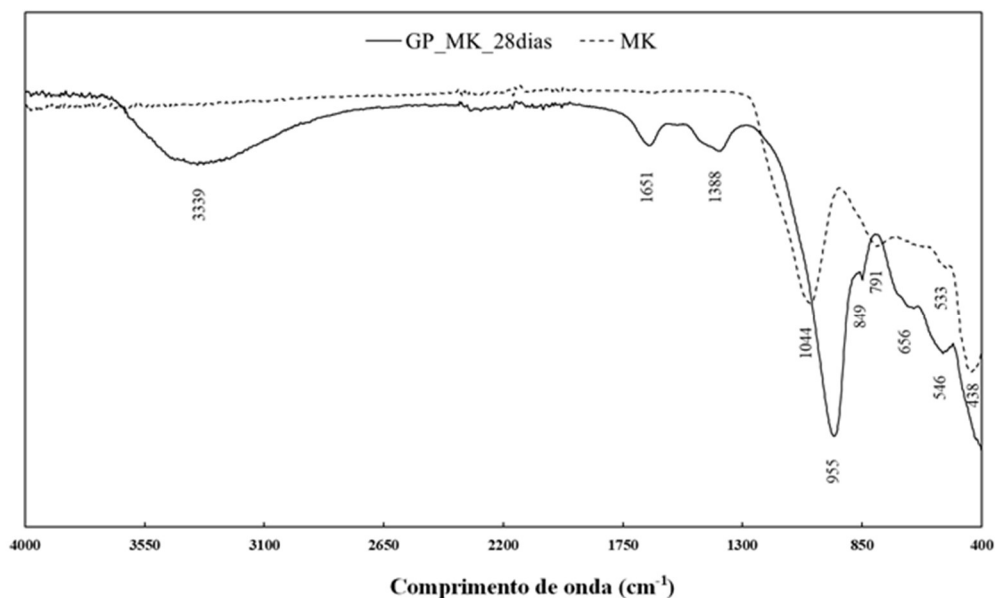


Figura 4.9: Espectros de ATR-FTIR do metacaulino e do GP preparado com este precursor, após 28 dias de cura.

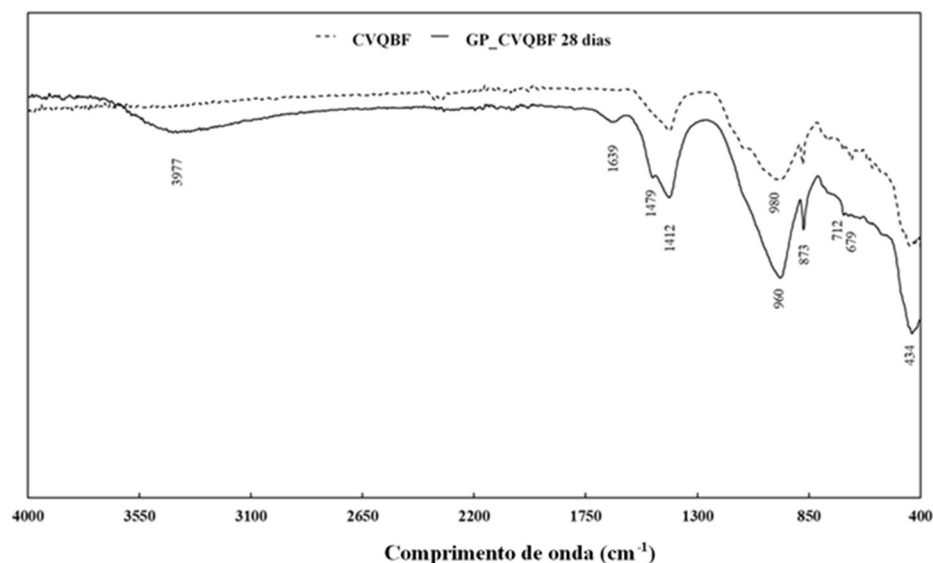


Figura 4.10: Espectro de ATR-FTIR das cinzas volantes da queima de biomassa florestal e do GP preparado com este precursor, após 28 dias de cura.

As bandas de absorção observadas a 3977 cm^{-1} e 3339 cm^{-1} são atribuídas a fenômenos vibracionais de extensão (*stretching*) dos grupos hidroxilo (OH). Os picos característicos das ligações H-OH, observados por volta de 1651 cm^{-1} e 1639 cm^{-1} , correspondem ao grupo hidroxilo (OH) e à água adsorvida nos geis dos geopolímeros [180]. A ausência destes picos no MK mostra a completa deshidroxilação da caulinite.

Picos centrados a 1388 cm^{-1} , 1412 cm^{-1} e 1479 cm^{-1} nas amostras geopoliméricas são devidos ao modo de alongamento assimétrico das ligações O-C-O, resultantes da reação de carbonatação, ou devido à presença de carbonato de cálcio nas CVQBF [8]. As bandas centradas a 980 cm^{-1} e 1044 cm^{-1} são atribuídas às ligações Si-O-Al nos precursores (CVQBF e MK), enquanto as bandas observadas a 550 cm^{-1} e 400 cm^{-1} correspondem às vibracionais de deformação axial das ligações Al-O e O-Si-O. A intensidade da banda vibracional correspondente à ligação Si-O-Al é uma indicação do grau de cristalinidade: maior intensidade traduz superior reatividade do precursor [181]. As bandas vibracionais assimétricas de alongamento observadas a 954 cm^{-1} e 960 cm^{-1} nas amostras geopoliméricas são características da rede geopolimérica. Por outro lado, o grau de deslocação da banda T-O para menores comprimentos de onda, sugere maior quantidade de alumínio na rede

[4,182]. Finalmente, as bandas observadas a 873 cm^{-1} , 791 cm^{-1} , 712 cm^{-1} , 679 cm^{-1} e 656 cm^{-1} são características do quartzo [183].

4.3.2 Trabalho 2: LA como fonte de Al e modificador de viscosidade das pastas geopoliméricas

4.3.2.1 Propriedades no estado fresco

4.3.2.1.1 Calorimetria semi-adiabática

Os resultados de calorimetria semi-adiabática obtidos durante as primeiras 20 horas de cura são apresentados na figura 4.11. A banda exotérmica é atribuída à reação de geopolimerização entre os precursores dissolvidos e os monómeros de silicato presentes no ativador alcalino [73]. A temperatura mais elevada ($43,7^{\circ}\text{C}$) foi observada na pasta de GP sem adição de lama de anodização (LA), após, aproximadamente, 3 horas do início do ensaio. A adição de LA causou uma redução significativa da temperatura máxima atingida, relativamente à composição de referência, de: 16,2%, 31,3%, 32% e 37,5% para, respetivamente, 2, 3, 4 e 6% (em massa) de LA. Além disso, observa-se que o tempo necessário para alcançar a temperatura máxima aumenta (entre 3 e 5 horas) o que resulta da diminuição da velocidade de geopolimerização. A integração da área do pico, que permite estimar a extensão da geopolimerização [72], diminuiu 4,5%, 40,8%, 47,3% e 70,2% nas amostras com, respetivamente, 2, 3, 4 e 6 % de LA, relativamente à amostra sem LA.

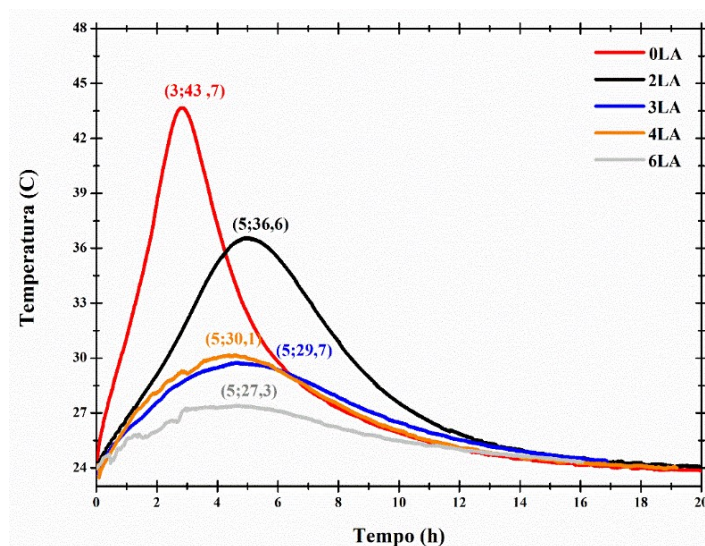


Figura 4.11: Efeito do teor de LA na evolução da temperatura das pastas geopoliméricas nas 20 horas iniciais.

4.3.2.1.2 Reologia, tempo de presa e consistência

O comportamento reológico de pastas com distintos teores de LA (0, 2, 3 e 4 % em massa) foi avaliado (tempo máximo 60 minutos; taxa de cisalhamento constante, 1 s^{-1}). De salientar que a elevada viscosidade (acima do limite máximo do equipamento) exibida pela composição com 6 % em massa de LA inviabilizou a realização do ensaio.

A figura 4.12 mostra a variação da viscosidade das pastas ao longo do tempo. A viscosidade inicial para as composições com 0, 2, 3, 4 (% em massa) de LA é, respetivamente, 19,9, 45,9, 70 e 193 Pa.s, denotando uma acentuada influência da LA. No final dos ensaios os valores de viscosidade exibidos pelas pastas foram 101,5 Pa.s (0 %), 209,4 Pa.s (2 %), 282,7 Pa.s (3 %) e 293,6 Pa.s (4 %). Os resultados revelaram um incremento contínuo da viscosidade, que pode ser atribuído ao processo de geopolimerização, e ao efeito da LA sobre este sistema. É importante salientar que durante a geopolimerização ocorre a formação de um gel a partir da dissolução dos precursores iónicos (monómeros de silicato e alumínio), seguida da reestruturação parcial dos polisilicatos alcalinos e da re-precipitação dos mesmos que culmina com a formação de uma estrutura tridimensional. Estes fenómenos aumentam o atrito na pasta e reduzem a sua fluidez o que explica o fato de para a pasta com 4% (em massa) de LA (4LA) a duração do ensaio ser de apenas 25 minutos. Em geral, obtém-se um grau de ajuste satisfatório recorrendo ao modelo de regressão exponencial. No entanto, a qualidade do ajuste diminui à medida que a concentração de LA aumenta.

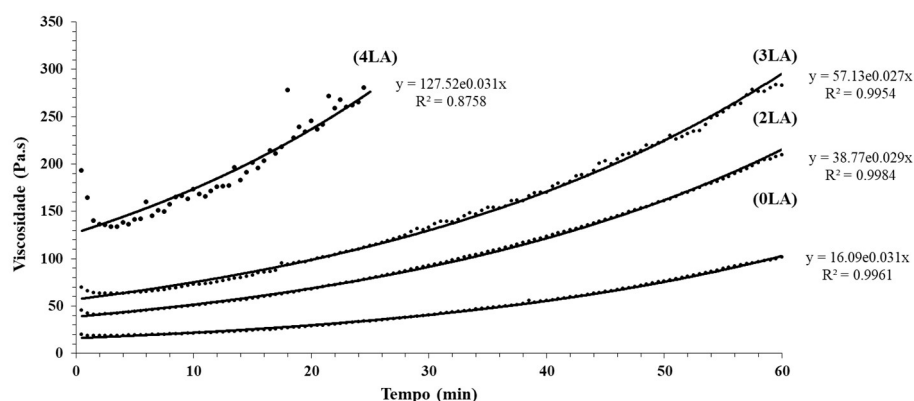


Figura 4.12: Variação temporal da viscosidade das pastas com diversos teores de lama de anodização.

A figura 4.13 mostra o aumento da viscosidade das pastas com o incremento do teor de LA. Uma vez que não se observam alterações da viscosidade com o tempo de ensaio aparentemente a LA não intervém, de forma significativa, nas reações de geopolimerização.

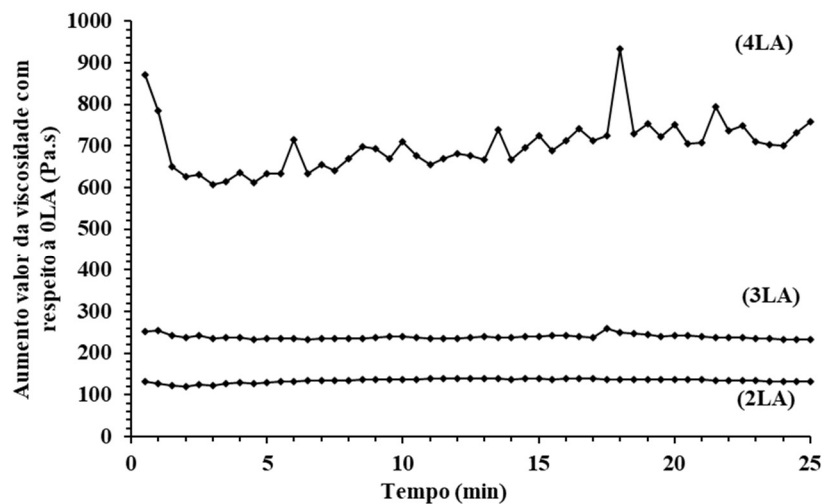


Figura 4.13: Aumento da viscosidade, relativamente à composição de referência, com o teor de LA em função do tempo.

Estudos reológicos realizados em amostras à base de cimento [184] relacionaram o aumento da viscosidade com o tempo à formação de estruturas 3D e à redução de água na mistura (consumida no processo de hidratação). Senff *et al.* [185] estudaram o efeito da adição de distintos compostos, como o fumo de sílica (0 – 10 % em massa) e a nanosilica (1 % em massa), na reologia de pastas de cimento Portland com superplastificante comercial (0 - 0,4 % em massa). Estes autores observaram uma diminuição da viscosidade com o aumento da quantidade de superplastificante utilizada, independentemente do tipo de composto presente (fumo de sílica ou nanosilica), de 1,04 até 0,35 Pa.s. No entanto, em ausência de superplastificante, a viscosidade aumentou para 1,11 Pa.s, com fumo de sílica, e para 2,61 Pa.s com nano-silica.

Shi *et al.* [186] estudaram o efeito do fumo de sílica, escórias de fósforo e pó de pedra calcária na viscosidade de argamassas de cimento Portland. Os resultados obtidos por estes autores sugerem que o efeito combinado do fumo de sílica e das escórias de fósforo promove a diminuição da viscosidade (de 10 Pa.s para valores inferiores a 8 Pa.s), sendo esta diminuição mais significativa para a combinação do fumo de sílica e do pó de pedra calcária, atingindo-se valores de cerca de 4 Pa.s.

Os valores da viscosidade das pastas geopoliméricas desenvolvidas neste trabalho são muito superiores aos referidos nos estudos supracitados, sendo comparáveis à exibida pelos betões (≈ 100 Pa.s) [187,188].

A adição de LA (% em massa) reduziu os valores do espalhamento, de 276 mm (0 %) para 249 mm (2 %), 232 mm (3 %), 218 mm (4 %) e 185 mm (6 %). Esta evolução é coerente com o incremento da viscosidade medida no reómetro e resulta do aumento do atrito interno entre as partículas.

A figura 4.14 relaciona a viscosidade com o espalhamento, sendo satisfatoriamente traduzida por um modelo exponencial. O espalhamento de 218 mm, avaliado sem qualquer dificuldade na mesa, corresponde a um valor de viscosidade muito próximo do limite mensurável pelo reómetro.

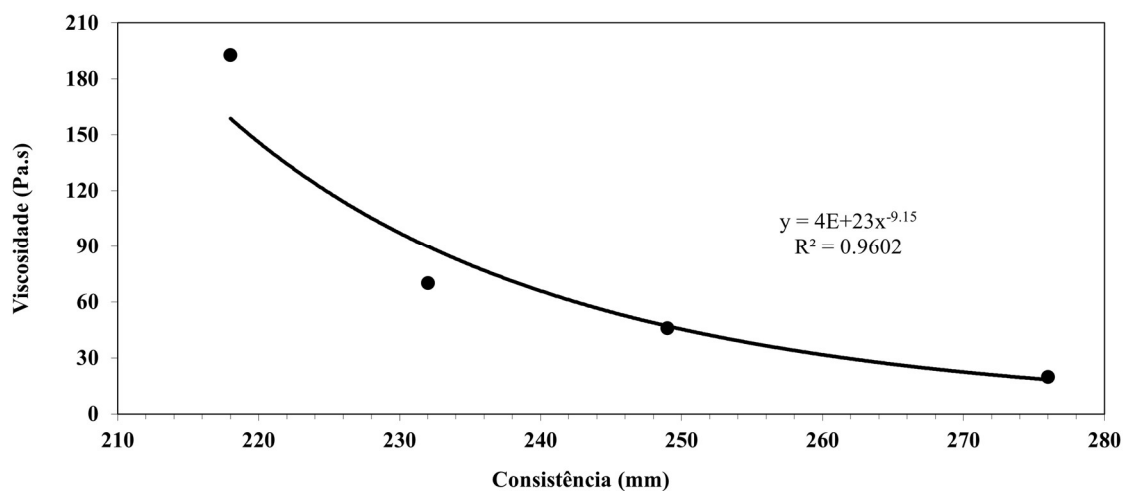


Figura 4.14: Relação entre a viscosidade e a consistência das pastas contendo lama de anodização.

A diminuição do tempo de presa é vital para algumas das aplicações destes materiais como, por exemplo, para a reparação de superfícies danificadas, onde geralmente são utilizadas resinas epoxídicas comerciais. Na literatura existem diversos estudos [189–191], que reportam a adição de aditivos, como o cálcio (óxido ou hidróxido) e compostos naturais (ácido cítrico [192]), para reduzir o tempo de presa e melhorar o desempenho mecânico. Kumar *et al.* [190] estudaram o efeito da adição de escórias (5-50 % em massa), ricas em óxido de cálcio (35% em massa), na microestrutura e nas propriedades em fresco (tempo de presa e cinética da reação de geopolimerização) dos GPs. O valor mínimo (45 minutos) do tempo de presa inicial foi alcançado através da adição de 25 % (em massa) de escórias. Chindaprasirt *et al.* [191] investigaram o efeito da substituição de cinzas volantes (classe C) por compostos com cálcio (5, 10 e 15 % em massa) como: o cimento Portland, o hidróxido e óxido de cálcio. As composições com 15 % de cimento Portland, 10 % de hidróxido de cálcio e 5 % de óxido de cálcio mostraram-se as mais promissoras como materiais de

reparação por exibirem tempos iniciais de presa entre 15 e 19 minutos; uma redução entre 50% e 37% em relação à composição sem aditivos (30 minutos). Kusbiantoro *et al.* [192] utilizaram o ácido cítrico como acelerador de presa (1,5 e 2,5 % em massa) de pastas geopoliméricas, tendo observado uma redução no tempo de início (de 27% e 48%) e de fim de presa (de 20% e 35%).

Na figura 4.15 estão patentes os resultados obtidos no ensaio VICAT realizado às pastas com diferentes teores de LA, observando-se uma clara diminuição do tempo inicial e final de presa com o incremento do teor de LA na mistura. Os tempos de início e fim de presa da pasta sem LA são de 131 minutos e 190 minutos, respetivamente. A adição de LA promove uma redução de 14,5 %, 21,4 %, 47,3 % e 74,8 % (tempo de início de presa) e de 10,5 %, 21,0 %, 36,8 % e 52,6 % (tempo fim de presa) com 2, 3, 4 e 6 % (em massa) de LA.

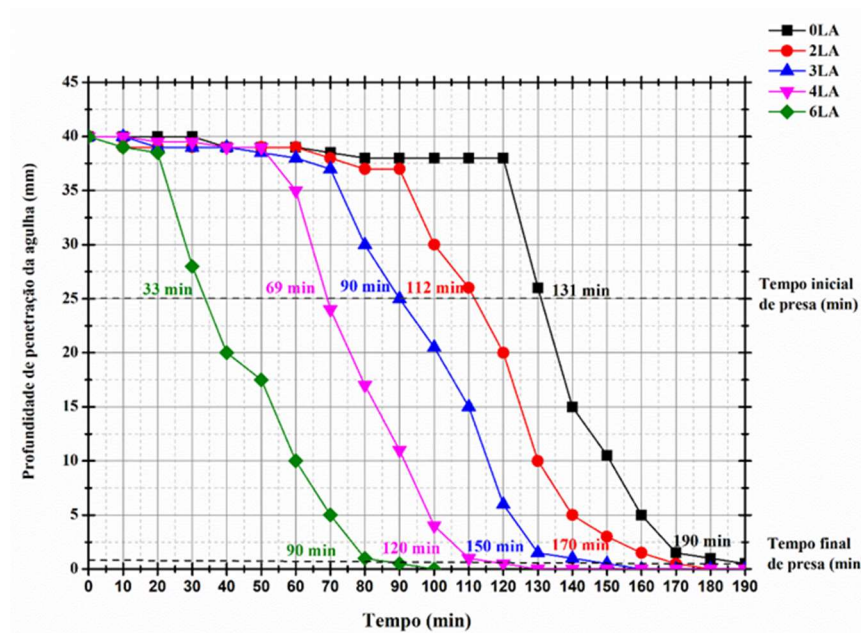


Figura 4.15: : Deslocamento da agulha de VICAT no interior das pastas geopoliméricas com distintos teores de lama de anodização em função do tempo.

Este comportamento pode ser descrito através de uma regressão linear, conforme observado na figura 4.16. Em termos práticos, o tempo de presa é proporcional ao teor de LA e a curva da regressão linear permite estimar o tempo durante o qual o material é trabalhável. A composição com 6 % (em massa) de LA exibe um valor comparável (33 minutos) aos tempos de presa iniciais observados na literatura [189–191], quando são utilizados aceleradores de

presa (45-15 minutos), e ao valor limite exigido para as resinas epoxídicas comerciais (30 minutos).

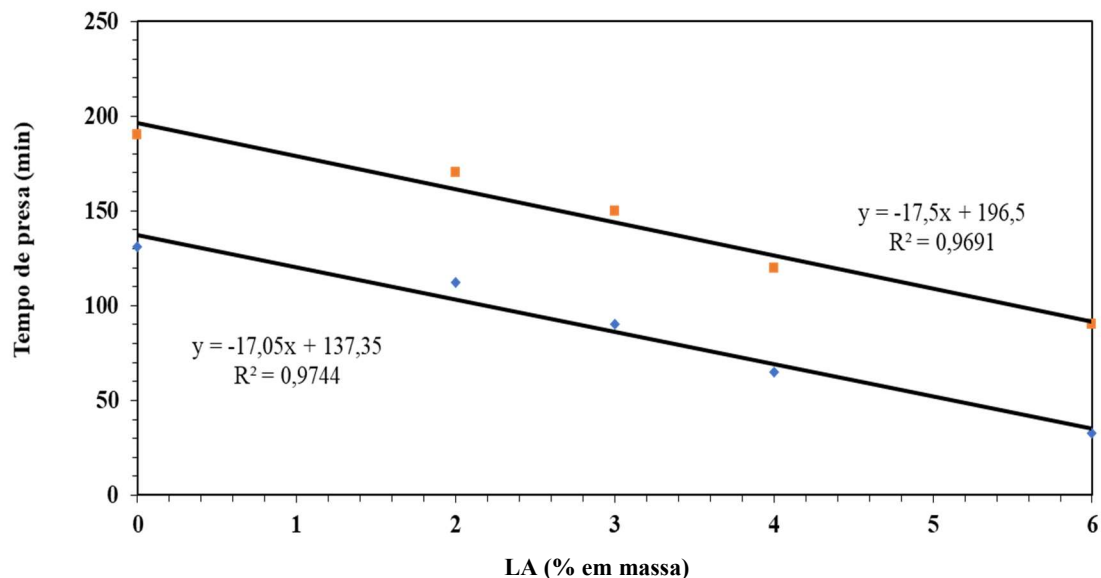


Figura 4.16: Efeito do teor de lama de anodização nos tempos de presa das pastas GPs.

4.3.2.2 Propriedades no estado endurecido

4.3.2.2.1 Composição mineralógica

Os espectros de DRX das pastas com 0, 3 e 6 % (em massa) de LA após 28 dias de cura são apresentados na figura 4.17. Todas as composições apresentam uma banda larga centrada nos 25° (2θ), indicando que são predominantemente amorfas. Existem picos discretos correspondentes às impurezas cristalinas presentes no material de partida: α-quartzo (SiO₂) (JCPDS 01-070-3755), muscovita (JCPDS 01-070-3755) e anatase (TiO₂) (JCPDS 01-085-1285).

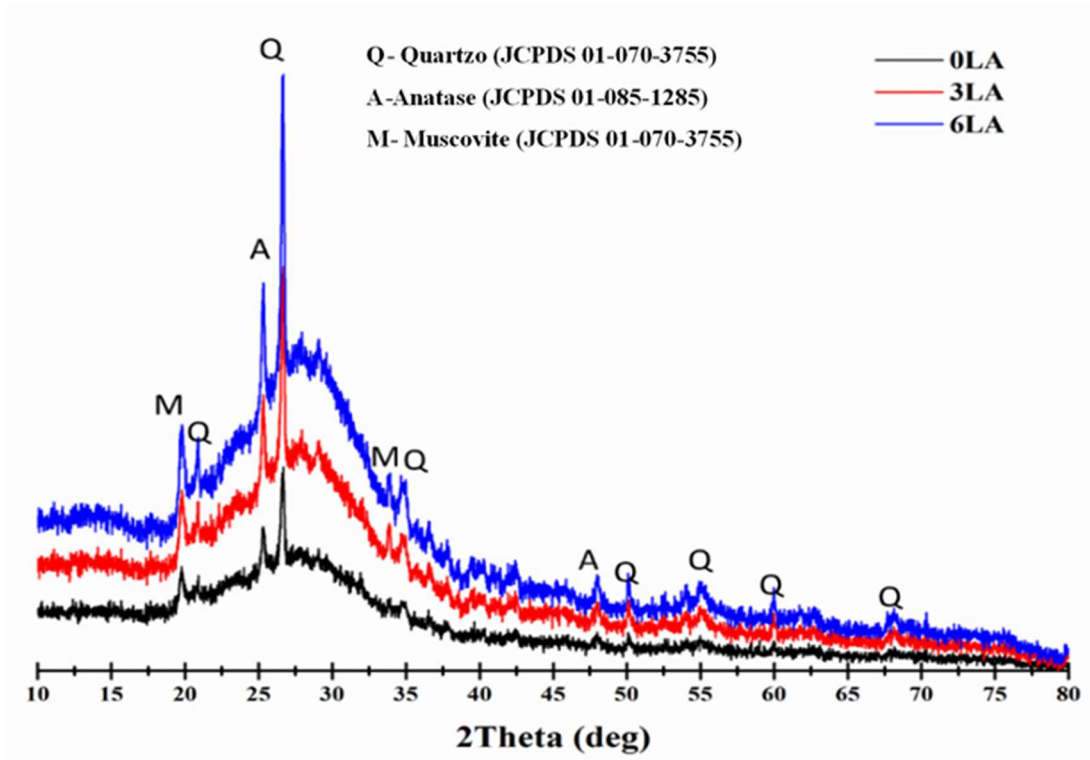


Figura 4.17: Espectros de DRX das pastas com distintos teores de lama de anodização e após 28 dias de cura.

4.3.2.2 Espectroscopia de Infravermelhos

Os espectros de ATR-FTIR das amostras de GPs com 0, 3 e 6 % (em massa) de LA estão apresentados na figura 4.18 e mostram as seguintes bandas características em comum:

- 400 cm^{-1} : deformação axial das ligações Al-O e O-Si-O.
- $600, 682$ e 867 cm^{-1} : quartzo.
- 1661 cm^{-1} : grupo hidroxilo (OH^-) e água adsorvida nos géis de geopolímeros.
- 3380 cm^{-1} : fenómenos vibracionais de extensão (*stretching*) dos grupos hidroxilo (OH^-).

Além das bandas referidas, o deslocamento da banda característica da rede geopolimérica ($\sim 980\text{ cm}^{-1}$) para menores comprimentos de onda com o aumento do teor de LA sugere o aumento da quantidade de alumínio na rede [4].

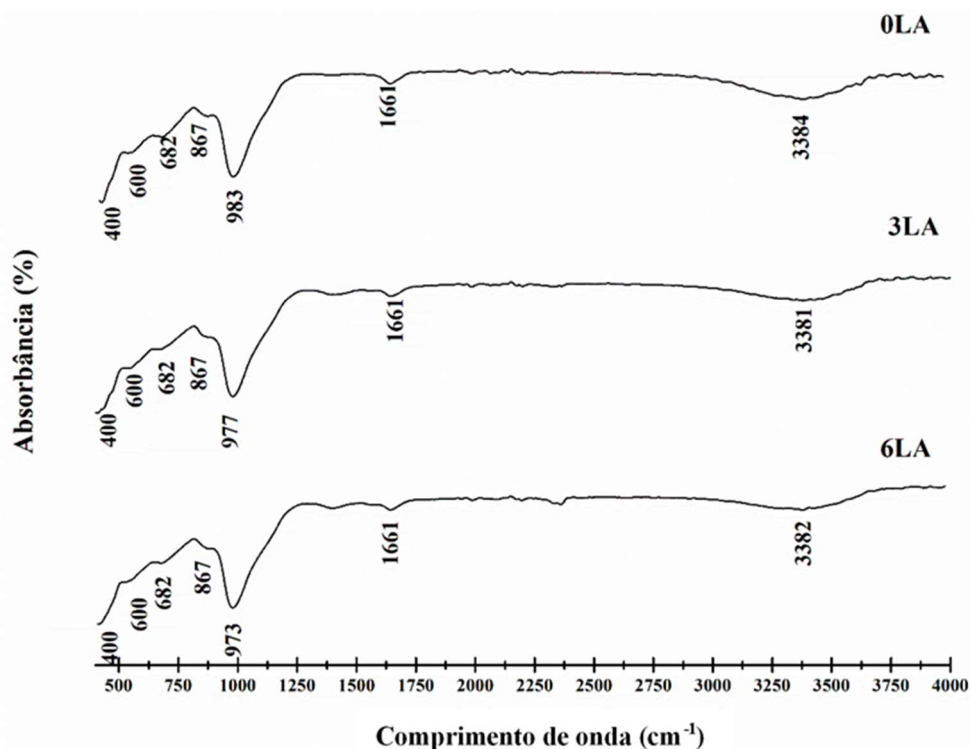


Figura 4.18: Espectros de ATR-FTIR das amostras de GPs com distintos teores de lama de anodização.

A figura 4.19 mostra o espectro Raman da LA dividido em cinco regiões. Na primeira região (figura 4.19a), entre 225 e 500 cm^{-1} , podem ser observadas 4 bandas de baixa intensidade (280, 315, 356 e 410 cm^{-1}). Estas bandas podem ser atribuídas ao modo vibracional de extensão (*stretching*) da ligação Al-O ou ao modo vibracional A_g característico das moléculas de água de coordenação. Nesta região também se observa uma banda, de intensidade elevada, centrada nos 450 cm^{-1} e com um ombro aos 497 cm^{-1} , correspondente ao segundo modo vibracional $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$ do anião sulfato [193,194].

A segunda região (figura 4.19b) apresenta um conjunto de três bandas (575, 614 e 645 cm^{-1}), atribuídas ao quarto modo vibracional do sulfato $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ e duas bandas centradas em 688 e 739 cm^{-1} , correspondentes ao modo vibracional γ_{OH} do hidróxido de alumínio [193].

A terceira região (figura 4.19c) exhibe duas bandas centradas nos 981 cm^{-1} e 988 cm^{-1} , atribuídas ao modo vibracional do sulfato $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$. O desdobramento desta banda pode indicar a existência de um sulfato misto ou de distintos compostos de sulfato. No espectro de Raman (Figura 4.19d) entre 1000 e 1200 cm^{-1} pode ser observado um conjunto de bandas (1062, 1095, 1119, 1130, 1153 e 1168 cm^{-1}) que podem ser atribuídas ao terceiro modo vibracional do sulfato $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$. De acordo com a literatura [195–198] o modo vibracional

$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ é composto por duas ou três bandas. O sulfato de sódio revela três bandas características centradas em 1101, 1131 e 1152 cm^{-1} , o sulfato de alumínio exibe duas bandas a 1009 e 1053 cm^{-1} e o sulfato de cálcio também exibe três bandas, centradas em 1140, 1135 e 1119 cm^{-1} . A existência de mais de três bandas nessa zona reforça a hipótese da existência de um sulfato misto ou de distintos sulfatos na LA.

A última região de frequências (figura 4.19e) apresenta bandas características dos grupos hidroxilo (OH) das moléculas de água: três bandas centradas em 2930, 3090 e 3235 cm^{-1} atribuídas à água absorvida e uma última banda, centrada em 3420 cm^{-1} , compatível com a água de coordenação [193,195].

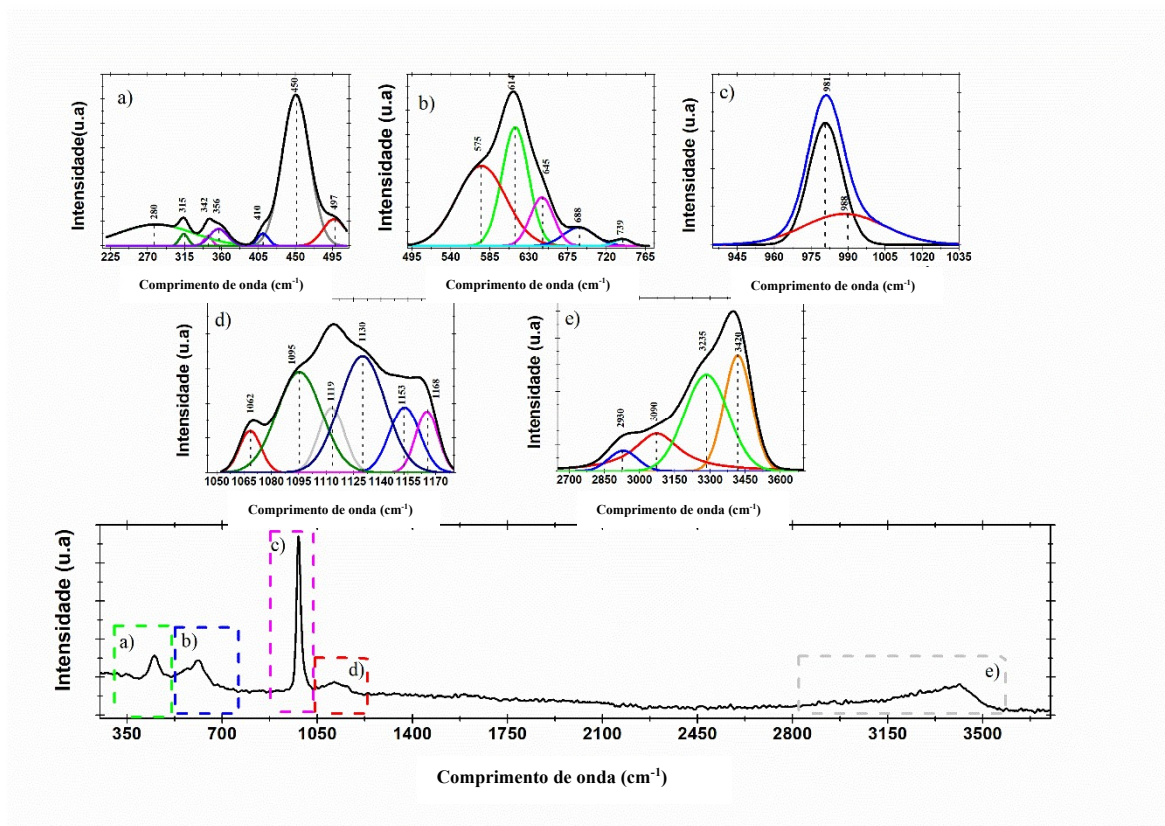


Figura 4.19: Espectro de Raman da lama de anodização.

Os espectros de Raman dos geopolímeros 0LA e 3LA estão patentes nas figuras 4.20 e 4.21, respectivamente. Ambos exibem bandas correspondentes aos quatro modos vibracionais característicos da anatase (TiO_2), centradas a 144 (E_g), 396 (B_{1g}), 517 (B_{1g}) e 637 cm^{-1} (E_g). Também se observa uma série de bandas entre os 380 e os 480 cm^{-1} que são atribuídas aos modos vibracionais $\delta(\text{T-O-T})$ de anéis constituídos por seis unidades de SiO_4 , característicos

do α -quartzo. A banda centrada por volta dos 460 cm^{-1} é também característica das unidades tetraédricas TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ e/ou Al) dos aluminossilicatos ou da estrutura geopolimérica [174,199].

As bandas observadas a cerca de 500 cm^{-1} e 605 cm^{-1} são geralmente denominadas D_1 e D_2 , respectivamente, e são características de compostos formados por anéis de três unidades de SiO_4 . A existência de uma banda por volta dos 570 cm^{-1} indica a substituição, neste tipo de estruturas, de Si por um ou mais átomos de Al [200]. A banda observada entre 530 e 560 cm^{-1} é característica das ligações T-O-T ($\text{T} = \text{Si}$ e/ou Al) que envolvem unidades Q_3 [200]. As bandas centradas a cerca de 600 cm^{-1} e de 665 cm^{-1} podem ser associadas às ligações Si-O-Si presentes nos siloxanos e na sílica amorfa [201,202].

O espectro Raman de amostra 3LA apresenta bandas adicionais atribuídas aos modos vibracionais do sulfato centradas por volta dos 450 cm^{-1} e 615 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, ao $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$ e ao $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$. A presença de impurezas, como o TiO_2 , no MK dificulta a análise das bandas de Raman na região de alta frequência (entre 900 e 1300 cm^{-1}) devido à elevada intensidade das bandas características da anatase.

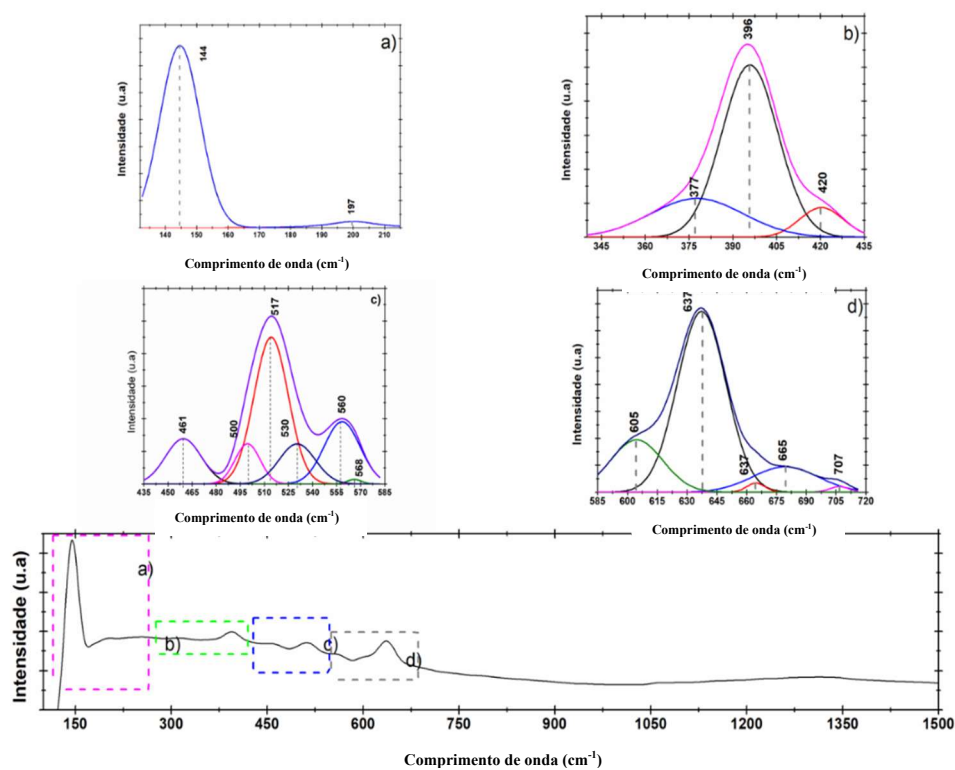


Figura 4.20: Espectro Raman do geopolímero sem adição de lama de anodização e após 28 dias de cura.

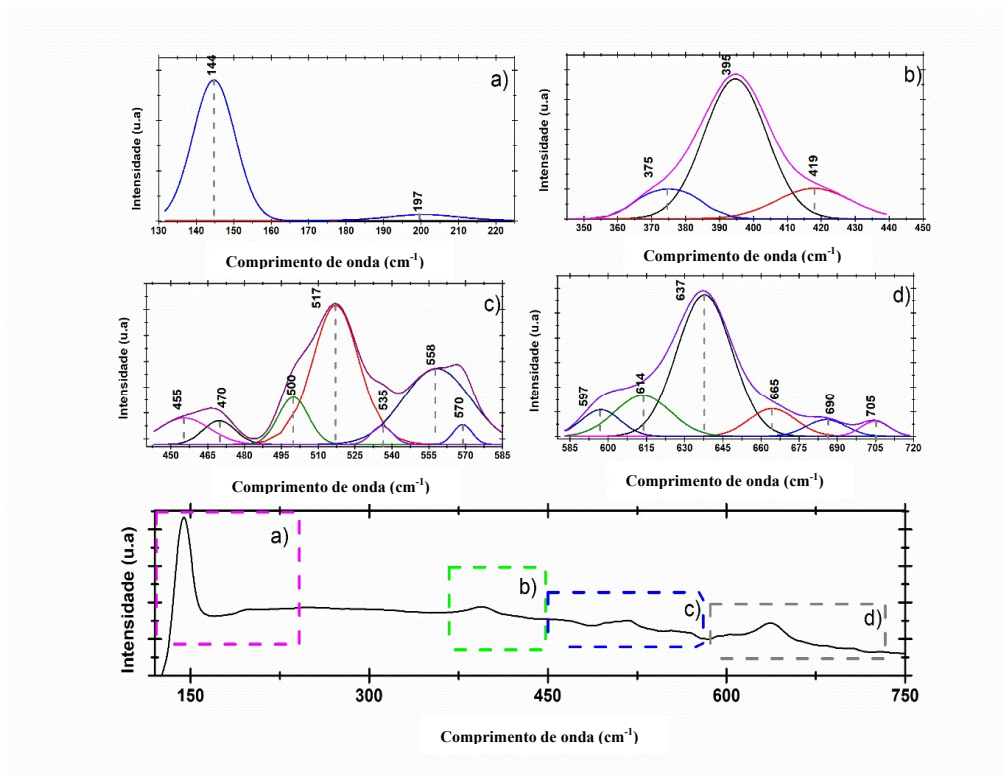


Figura 4.21: Espectro Raman do geopolímero preparado com lama de anodização e após 28 dias de cura.

4.3.2.2.3 Espectroscopia de RMN

Através da espectroscopia de RMN de ^{29}Si é possível determinar a distribuição e o tipo de monômeros/unidades, $\text{Q}^n(\text{mAl})$, que compõem a estrutura dos geopolímeros. Estas unidades correspondem a átomos de Si ligados tetraedricamente, designados por Q, a m átomos de Al ligados através de n pontes de oxigênio, com $0 \leq m \leq n \leq 4$ [203]. Por outro lado, a espectroscopia de RMN de ^{27}Al complementa a informação sobre o tipo de ligação e o estado de coordenação do Al (AlO_4 , AlO_5 ou AlO_6) nas matérias-primas (LA e MK).

Os espectros de RMN de ^{27}Al das amostras de geopoliméricas com 0, 3 e 6 % (em massa) de LA (0LA, 3LA e 6LA) curadas durante 28 dias estão apresentados na figura 4.22. Todas as amostras apresentam uma banda de ressonância intensa correspondente ao AlO_4 , por volta dos 60 ppm, e uma banda, de menor intensidade, centrada nos 5 ppm correspondente ao AlO_6 . Nas composições com LA, a cerca dos 30 ppm, observa-se uma banda de pequena intensidade característica do AlO_5 [203]. A coexistência de distintos estados de coordenação do Al é típica dos materiais que contêm ligações Al-O em ambientes estruturalmente

desordenados, tais como os aluminossilicatos [200], alumina amorfa [204] ou metaestável [205].

O aumento do teor de LA produz um evidente alargamento da banda correspondente ao AlO_6 (figura 4.22b). Todas as amostras apresentam duas bandas a cerca de 1,4 e 4,5 ppm. A adição de 3 % (em massa) de LA promove o aparecimento de uma terceira banda ($\approx 8,4$ ppm) e, com o aumento do teor da LA para 6 % (em massa) surge outra banda a 9,3 ppm. Estas duas últimas bandas resultam de uma alteração, na vizinhança química do Al em coordenação octaédrica, seja devido à formação de um novo composto ou à presença de outros átomos na mesma molécula [206]. As bandas centradas a 1,4 e 4,5 ppm estão relacionadas com o Al por reagir presente nas matérias-primas (MK e LA), como pode ser observado na figura 4.23. Esta afirmação é suportada pelo aumento da área relativa destas bandas com o incremento do teor de LA. Simultaneamente, este aumento provoca uma diminuição da área relativa da banda centrada a 8 ppm, de 0,7 para 0,1% como pode ser observado na tabela 4.7.

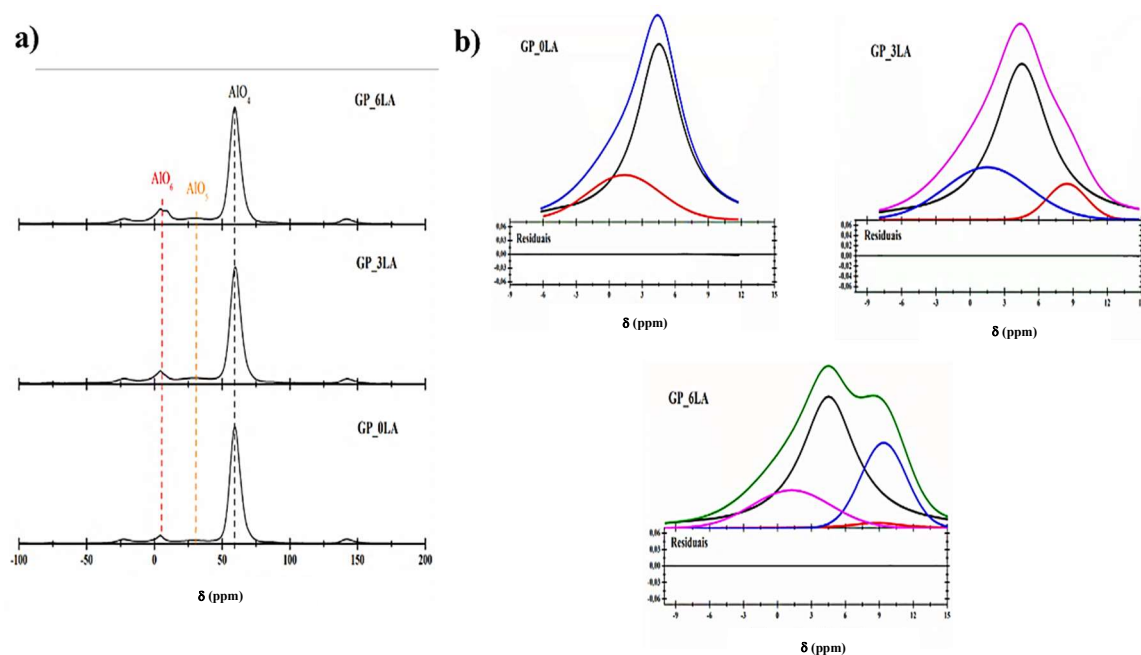


Figura 4.22: Espectros de RMN de ^{27}Al das composições com distintos teores de lama de anodização (a) e efeito do teor de lama de anodização na banda correspondente ao AlO_6 (b).

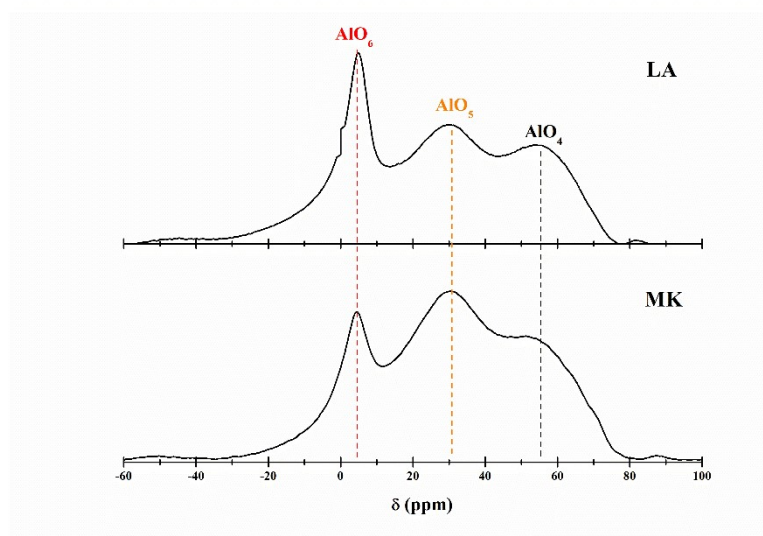


Figura 4.23: Espectros de RMN de ^{27}Al das matérias primas (LA e MK).

Tabela 4.7: Bandas dos espectros de RMN de ^{27}Al e respectivas áreas relativas das amostras geopoliméricas com 28 dias de cura.

	0LA		3LA		6LA	
	δ (ppm)	Área relativa (%)	δ (ppm)	Área relativa (%)	δ (ppm)	Área relativa (%)
AlO_6 (0-20 ppm)	1,4	1,4	1,3	2,2	1,2	2,7
	4,5	4,3	4,4	5,4	4,4	6,5
	-	-	8,4	0,7	8,7	0,1
	-	-	-	-	9,3	2,9
AlO_5 (20-50ppm)	-	-	30,0	6,4	29,6	6,1
AlO_4 (50-80 ppm)	59,3	94,3	59,7	85,3	59,4	81,7

A figura 4.24 mostra a deconvolução dos espectros de RMN de ^{29}Si dos geopolímeros. A incorporação de LA provoca uma diminuição da largura média da banda desde 15,06, na amostra 0LA, até 14,8 e 14,4 nas amostras com 3 e 6% de LA, respetivamente. Esta redução é acompanhada pelo decréscimo da razão molar Si/Al, calculado a partir dos resultados da deconvolução dos espectros de RMN de ^{29}Si . A tendência observada está em linha com o

resultados obtidos por Duxson *et al.* [76], que estudaram a microestrutura de geopolímeros com diferentes razões molares Si/Al (entre 1,15 e 2,15), e o efeito do catião (Na^+ , K^+ e Na^++K^+) proveniente dos ativadores alcalinos. Estes autores concluíram que, independentemente do catião monovalente utilizado para estabilizar a rede do geopolímero, a redução da razão molar Si/Al induzia a diminuição da largura média da banda.

Como mostra a tabela 4.8, todas as amostras de geopolímeros apresentam as componentes $\text{Q}^4(0\text{Al})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$, $\text{Q}^4(2\text{Al})$, $\text{Q}^4(3\text{Al})$ e $\text{Q}^4(4\text{Al})$. A existência de ligações $\text{Q}^4(0\text{Al})$ e $\text{Q}^4(1\text{Al})$ deve-se à presença de compostos, como α -quartzo ou o MK, por reagir [1,207]. A variação das áreas relativas destas unidades ($\text{Q}^4(0\text{Al})$ e $\text{Q}^4(1\text{Al})$) com a incorporação da LA é bastante reduzida. Por outro lado, o incremento do teor de LA induz um aumento (cerca de 61%) da área relativa dos grupos $\text{Q}^4(2\text{Al})$ e uma diminuição das componentes $\text{Q}^4(3\text{Al})$ e $\text{Q}^4(4\text{Al})$ e cerca de 40% e 6%, respetivamente, no GP com 6 % (em massa) de LA.

O valor das razões molares Si/Al, calculado a partir das quantidades máximas de Si e Al lixiviadas, diminuiu com o incremento do teor de LA, como consequência do aumento da concentração de Al disponível no meio. Os valores calculados foram confirmados pela espectroscopia de RMN de ^{29}Si , que indicam a mesma tendência, e também pelos resultados de ATR-FTIR apresentados na figura 4.18. Isto sugere que a LA participa na reação de geopolimerização e forma novos compostos (aumento da área relativa da banda do AlO_6 do espectro de RMN de ^{27}Al com o aumento da quantidade de LA).

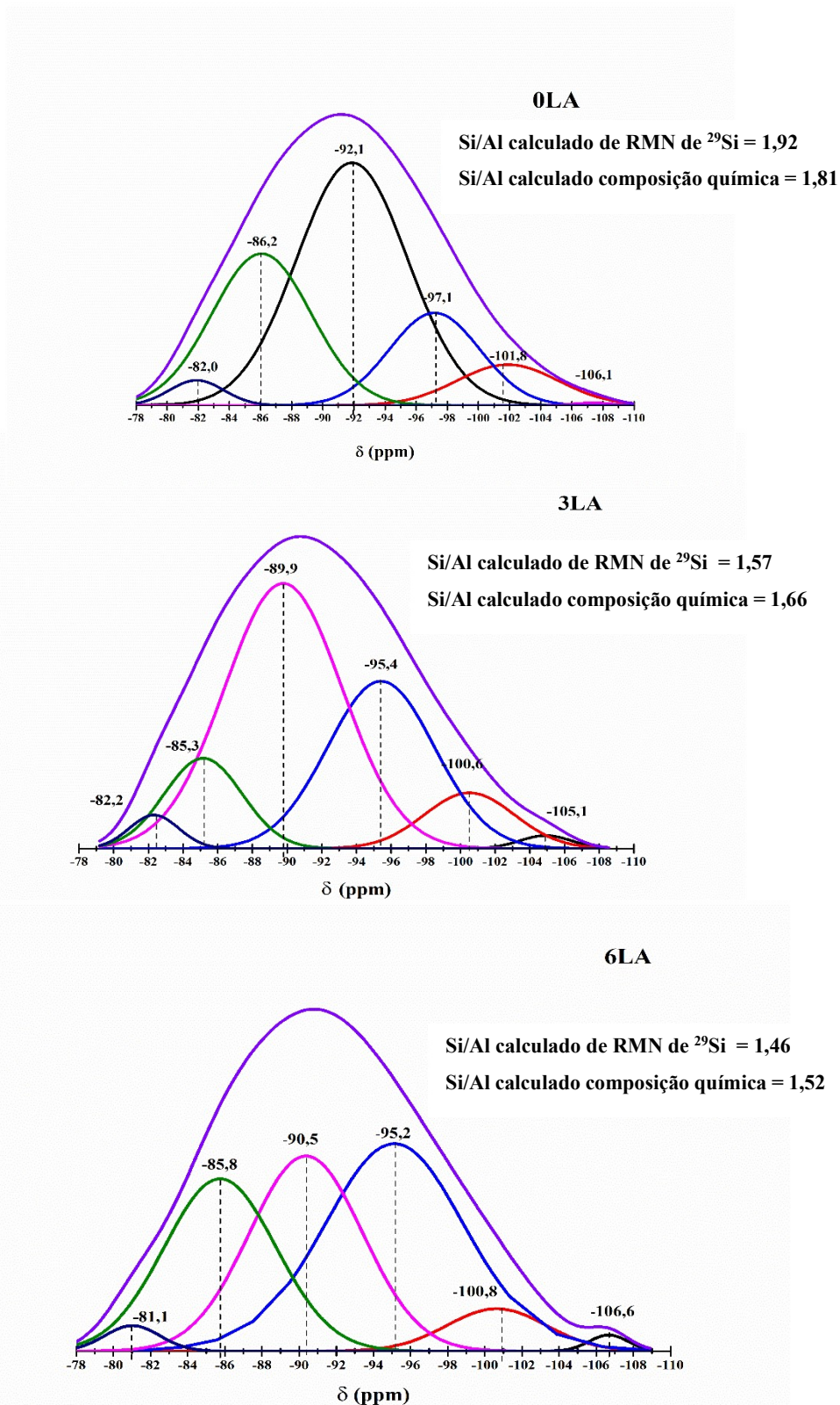


Figura 4.24: Deconvolução dos espectros de RMN de ^{29}Si e respectivas relações molares Si/Al nas amostras com distintos teores de lama de anodização e após 28 dias de cura.

Tabela 4.8: Bandas dos espectros de RMN de ^{29}Si e respectivas áreas relativas nas amostras preparadas com distintos teores de lama de anodização e após 28 dias de cura.

		0LA (δ) _{%A*}	3LA (δ) _{%A*}	6LA (δ) _{%A*}
Banda 1	Q ⁴ (0Al) ~ -105 ppm	(-106,1) _{0,8}	(-105,1) _{0,7}	(-106,6) _{0,9}
Banda 2	Q ⁴ (1Al) ~ -100 ppm	(-101,8) _{7,4}	(-100,6) _{6,9}	(-100,8) _{5,5}
Banda 3	Q ⁴ (2Al) ~ -95 ppm	(-97,1) _{15,1}	(-95,4) _{20,3}	(-95,2) _{38,4}
Banda 4	Q ⁴ (3Al) ~ -90 ppm	(-92,1) _{48,0}	(-89,9) _{44,5}	(-90,5) _{28,7}
Banda 5	Q ⁴ (4Al) ~ -85ppm	(-86,2) _{26,3}	(-85,3) _{25,3}	(-85,8) _{24,8}
Banda 6	Intermédios de reação	(-82,0) _{2,4}	(-82,2) _{2,3}	(-81,1) _{1,7}

* Área relativa da banda

4.3.2.2.4 Propriedades físicas e mecânicas

Na tabela 4.9 estão patentes os resultados obtidos para a densidade aparente, porosidade total e resistência mecânica à compressão das amostras preparadas após 28 dias de cura. A adição da LA (até 6% em massa) não promoveu uma alteração significativa (variações inferiores a 5%) apesar da diminuição, com o incremento do teor de LA, da quantidade de produtos de reação de geopolimerização observada nas curvas calorimétricas que poderia sugerir uma degradação do desempenho das amostras com teores de LA maiores. O fato de as propriedades terem sido avaliadas apenas após um tempo de cura relativamente longo (28 dias) pode justificar os resultados obtidos. As diferenças na velocidade de reação afetam, sobretudo, o desempenho para tempos de cura muito reduzidos.

Tabela 4.9: Propriedades físicas das distintas amostras de GPs com 28 dias de cura.

Formulações	Densidade aparente (kg/m ³)	Porosidade total (%)	Resistência à compressão (MPa)
0LA	1092±10	48,1±0,5	16,55±0,41
2LA	1102±6	47,5±2,7	17,76±0,44
3LA	1037±3	50,6±0,1	17,14±1,21
4LA	1044±9	50,3±1,5	17,55±0,67
6LA	1058±8	49,6±0,4	17,64±0,65

4.3.3 Trabalho 3: As CQCA fonte de Si, como substituto parcial da mistura de ativadores alcalinos

4.3.3.1 Calorimetria semi-adiabática

Na figura 4.25 estão patentes as curvas calorimétricas obtidas para as composições de pastas geopoliméricas preparadas com substituição do silicato de sódio (ativador alcalino) por CQCA (0, 10 e 20 % em massa) e com distintas concentrações de hidróxido alcalino (5; 7,5 e 10 M) de natureza distinta (KOH, NaOH).

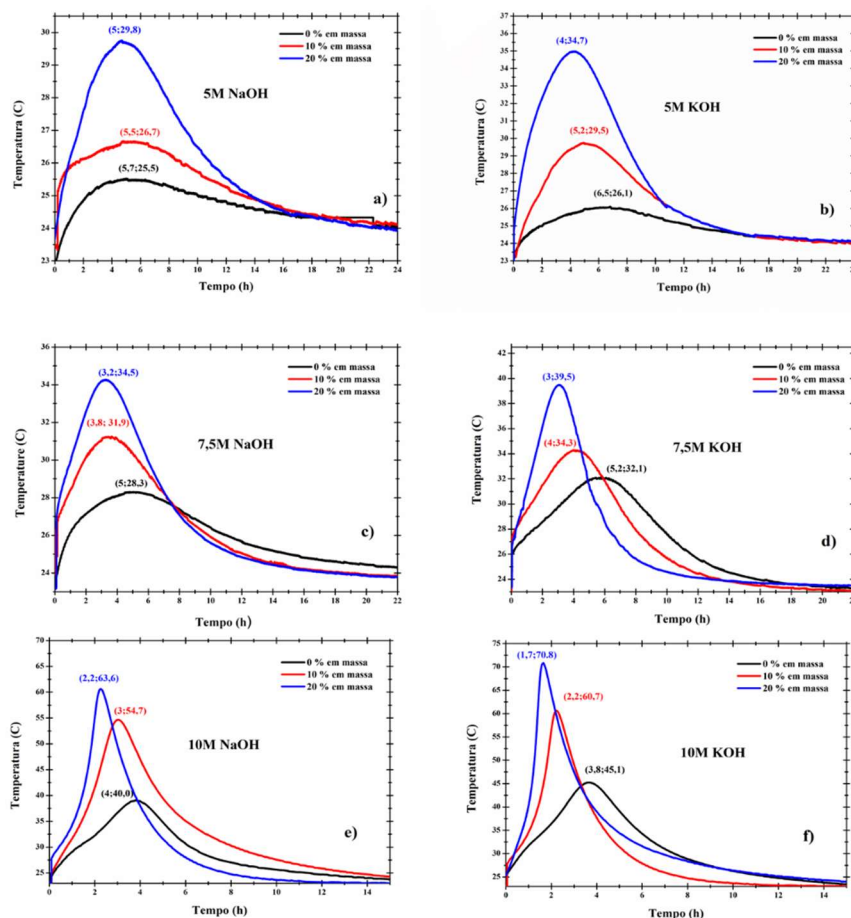


Figura 4.25: Efeito da quantidade de CQCA, natureza do ativador e da concentração de hidróxido alcalino na evolução temporal da temperatura.

Uma elevada alcalinidade, isto é uma maior concentração de grupos hidroxilo (OH^-), aumenta o grau de dissolução e de extração das espécies reativas dos precursores sólidos [208,209]. Ao invés, concentrações baixas do hidróxido aportam demasiada água ao sistema, diluindo os processos de condensação/geopolimerização [210].

As CQCA possuem uma maior quantidade de SiO_2 disponível (~72% em massa) do que o silicato de sódio (28,7 % em massa), o que provoca um aumento da temperatura máxima atingida nas curvas calorimétricas, traduzindo um incremento da velocidade das reações de geopolimerização. Este efeito acentua-se quando são usadas soluções de hidróxido alcalino (NaOH ou KOH) mais concentradas, com um aumento de cerca de 60% na temperatura máxima, no caso de 10M e 20 % em massa de CQCA, relativamente à composição de referência.

O forte impacto da concentração do hidróxido sobre a temperatura máxima atingida (e a velocidade da reação) também foi observado por Novais *et al.* [73]. Estes autores estudaram a influência da concentração do NaOH (8, 10 e 12 M), do teor de água adicionado (1,44 e 2,88 g) e da quantidade de peróxido de hidrogénio (formador de poros), nas propriedades das amostras em fresco. No trabalho efetuado observaram que, o incremento da concentração de NaOH de 8 para 12 M promove um aumento de 12 °C na temperatura máxima atingida e uma diminuição de 76 minutos no tempo a que se regista o pico. Pelo contrário, o aumento do teor de água induziu efeitos opostos: diminuição da temperatura máxima (até 5°C) e aumento do tempo de pico (até 45 minutos). Estas observações estão em linha com os resultados obtidos neste trabalho, pois a substituição do ativador líquido (silicato de sódio) por CQCA (ativador sólido) aumenta a concentração de espécies reativas (*e.g.* Si) e razão sólido/líquido das pastas (de 0,7 para 0,9). O estudo do comportamento térmico das pastas mostra que o uso de hidróxido de potássio, como parte da mistura de ativadores alcalinos líquidos, promove um aumento da reatividade e, conseqüentemente, ocorre uma maior libertação de calor. Este efeito está bem documentado na literatura. Por exemplo, Yao *et al.* [211] observaram que a utilização de KOH aumentava, comparativamente à solução de NaOH, o vigor e a extensão da reação de ativação. Este comportamento foi atribuído à maior alcalinidade assegurada pelo catião K^+ , que aumenta a dissolução dos aluminossilicatos como o MK.

4.3.3.2 Propriedades mecânicas e físicas

Os valores de resistência à compressão das distintas amostras com 28 dias de cura são mostrados na figura 4.26, e na tabela 4.4 encontra-se as formulações.

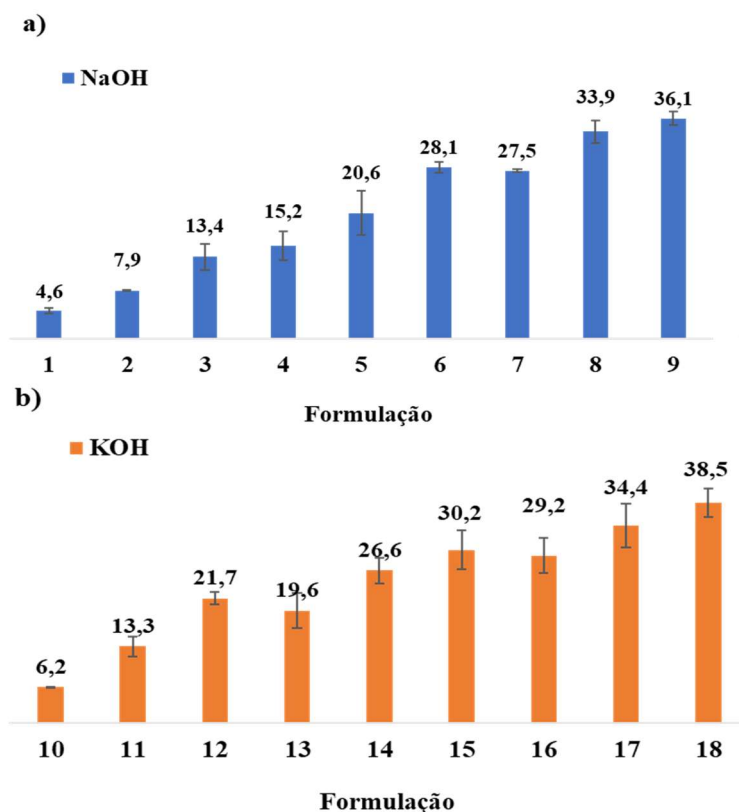


Figura 4.26: Resistência à compressão das distintas amostras com 28 dias de cura.

Em consonância com os resultados obtidos na calorimetria sobre a reatividade das diferentes misturas, o desempenho mecânico das amostras é beneficiado quando se utiliza KOH 10 M e os teores máximos de CQCA (resistência à compressão de 38,5 MPa).

Observa-se aumento de 72 e 191 %, 36 e 85 % e 23 e 31 % nas amostras preparadas com NaOH de concentração 5, 7,5 e 10 M respetivamente. Este ganho é ainda mais expressivo (de 115 e 250 %, 36 e 54 % e 18 e 40 %) quando se usa KOH de concentração 5, 7,5 e 10 M. O efeito da substituição de silicato pelas CQCA é mais notório para concentrações baixas de hidróxido alcalino.

O desempenho mecânico apresentado pelas amostras produzidas neste trabalho é comparável ao de outros estudos reportados na literatura [212–214]. Hwang *et al.* [213] usaram cinzas volantes e CQCA e avaliaram o efeito da concentração do hidróxido de sódio

(8-14 M) e da quantidade de CQCA (0-50 % em massa) no desempenho mecânico das amostras com distintos dias de cura (7, 14, 21, 28 e 56 dias). Observaram que as amostras ativadas com a solução de NaOH 10 M e com 35 % (em massa) de CQCA, apresentavam valores máximos para a resistência mecânica à compressão de cerca de 35 MPa (após 28 dias de cura). Kaur *et al.* [212] estudaram o efeito da concentração do ativador alcalino, NaOH (12, 14 e 16 M) e da razão NaOH/CQCA (0,5, 0,6 e 0,7) na resistência à compressão das pastas geopoliméricas curadas durante 3, 7, 14 e 28 dias. Observaram um aumento da resistência à compressão de 68,33%, 65,81%, 44,66% e 28,51% após 3, 7, 14 e 28 dias de cura em condições ambiente, respetivamente, quando a razão NaOH/CQCA variava de 0,5 para 0,7. O valor máximo de resistência à compressão (40 MPa) foi obtido para amostras preparadas com NaOH (14 M) e NaOH/CQCA de 0,7, curadas durante 28 dias.

Os resultados obtidos para a densidade aparente e a porosidade total das pastas geopoliméricas preparadas, após 28 dias de cura, estão sumariados na tabela 4.10.

Tabela 4.10: Densidade aparente e porosidade total das amostras preparadas após 28 dias de cura.

Formulações	NaOH		Formulações	KOH	
	Densidade aparente (kg/m ³)	Porosidade total (%)		Densidade aparente (kg/m ³)	Porosidade total (%)
1	1237±33	41,1±2,2	10	1313±22	37,5±2,4
2	1277±27	39,2±1,1	11	1367±17	34,9±1,3
3	1332±21	36,6±2,5	12	1418±8	32,5±3,7
4	1350±19	35,7±0,4	13	1434±21	31,7±2,2
5	1421±23	32,3±1,6	14	1512±36	28,0±1,7
6	1519±11	27,7±0,3	15	1532±9	27,0±0,7
7	1412±19	32,9±1,6	16	1423±6	27,5±1,5
8	1526±7	27,3±0,6	17	1534±11	27,0±1,2
9	1531±16	27,1±1,1	18	1553±22	26,1±0,5

A variação da densidade das amostras é coerente (diretamente proporcional) com a evolução da resistência mecânica à compressão (Figura 4.26). A amostra com menor porosidade (formulação 18) é, por conseguinte, a mais resistente. Também de forma coerente, a porosidade aparente tende a diminuir. A diminuição de porosidade resulta da maior extensão das reações de geopolimerização, ainda que o ganho de compacidade possa sofrer contributos de natureza física, em particular quando de usa um componente sólido (CQCA) em vez de solução.

CAPÍTULO 5: Preparação e caracterização de geopolímeros porosos

5.1 Enquadramento

Neste capítulo foram preparados GP porosos através da técnica “*direct foaming*”, tendo sido utilizado o pó de alumínio como agente porogénico. O efeito da granulometria do pó de Al foi avaliado através aumento de volume das amostras (volume de expansão).

Como referido no capítulo anterior, a adição da LA às pastas geopoliméricas tem um forte impacto na sua reologia promovendo um notório aumento da viscosidade. Este efeito pode ser benéfico para o controlo da arquitetura porosa dos materiais a desenvolver, já que o aumento de viscosidade diminuiu a coalescência dos poros e controla a sua distribuição de tamanhos [79].

Assim, foi investigado o efeito combinado da adição de LA e da granulometria do pó de Al, na arquitetura porosa e nas propriedades físicas dos GP porosos após endurecimento. Foi então seleccionada a granulometria do pó de Al para a qual o impacto da adição da LA é mais significativo. Posteriormente, as várias composições de GP porosos preparadas foram avaliadas em termos de condutividade térmica, permeabilidade ao vapor da água, e resistência mecânica à compressão.

5.2 Procedimento experimental

5.2.1 Materiais

O MK (Argical™ M1200S) foi usado como precursor geopolimérico. O hidróxido de sódio (grau reagente, 97%, Sigma Aldrich) e o silicato de sódio (Chem-Lab, Bélgica; 8,5 % em massa Na₂O, 28,5 % em massa SiO₂ e 63,0 % em massa H₂O) foram utilizados como ativadores alcalinos. Pós de alumínio, fornecidos pela empresa Alcoa S.A, com distintas granulometrias (ver figura 5.1) foram utilizados como agentes porogénicos, enquanto a LA foi utilizada para tentar modificar a distribuição de tamanhos dos poros dos GP porosos processados.



Figura 5.1: Pós de Al utilizados na preparação dos GP porosos

5.2.2 Processamento de geopolímeros porosos

As formulações dos GP porosos preparadas estão sumariadas na tabela 5.1. A seleção das quantidades de LA adicionadas (3 e 6 % em massa) tiveram como base os resultados obtidos no capítulo 4 (seção 4.3.2).

Tabela 5.1: Composição das formulações dos GP porosos preparados.

Formulação	MK (% em massa)	Razão molar dos ativadores ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$)	LA (% em massa)	Pó de Al (% em massa)	Tipo de pó de Al
1	37	2,5	0	0,05	Tipo I
2			3		
3			6		
4			0	0,1	
5			3		
6			6		
7			0	0,05	Tipo II
8			3		
9			6		
10			0	0,1	
11			3		
12			6		
13			0	0,05	Tipo III
14			3		
15			6		
16			0	0,1	
17			3		
18			6		

O protocolo experimental utilizado na preparação dos GP porosos incluiu as seguintes etapas:

Mistura mecânica dos componentes da solução ativadora alcalina, Na_2SiO_3 e NaOH , durante 5 minutos a 180 rpm.

- ✓ Mistura mecânica da solução ativadora alcalina com o MK durante 9 minutos a 180 rpm.
- ✓ Adição da LA à pasta geopolimérica e posterior mistura mecânica durante 1 minuto a 180 rpm.
- ✓ Adição de pó de Al à pasta e mistura mecânica durante 2 minutos a 240 rpm.
- ✓ Conformação das pastas geopoliméricas porosas em moldes específicos (dependentes do tipo de ensaio de caracterização a que se destinam), os quais foram mantidos selados num saco plástico durante 24 h. Em seguida as amostras foram desmoldadas e curadas durante 27 dias à temperatura ambiente (cerca de 22°C e 55% de humidade relativa).

5.2.3 Métodos de caracterização dos materiais

Os resultados da caracterização do MK e da LA foram reportados no capítulo 3. Os três tipos de pós de Al (tipo I, II e III) foram caracterizados em termos de distribuição granulométrica por sedimentação e interferência laser (analisador Coulter LS 230), enquanto a sua microestrutura foi estudada com o auxílio do microscópio SEM Hitachi (S2300 SEM), técnicas já descritas no capítulo 3 nas seções 3.2.2.1 e 3.2.2.5, respetivamente.

5.2.4 Caracterização dos geopolímeros porosos

Os ensaios realizados para caracterizar os GP porosos encontram-se patentes no fluxograma apresentado na figura 5.2. As composições base (sem adição de pó de Al) das formulações de GPs porosos selecionadas também foram caracterizadas em termos de condutividade térmica e permeabilidade ao vapor de água (o seu desempenho mecânico já foi discutido no capítulo 4).

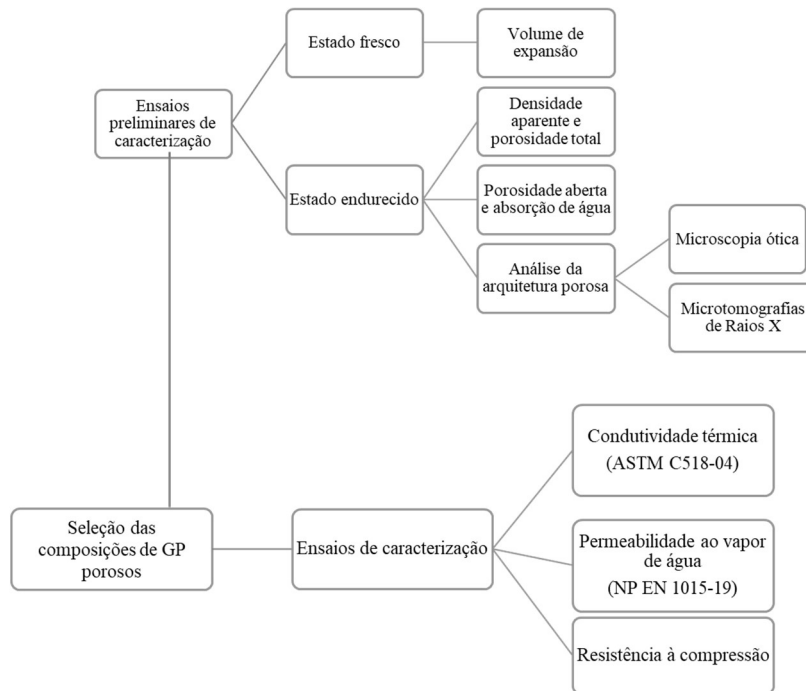


Figura 5.2: Ensaios de caracterização realizados.

5.2.4.1 Estado fresco

O efeito da granulometria dos pós de Al e da adição da LA (3 e 6 % em massa) nas propriedades dos GP porosos no estado fresco, foi avaliada através da determinação da expansão volúmica relativa das amostras (relação entre o volume do GP porosos ao fim de um tempo determinado e o seu valor inicial). Para tal, 15 mL das pastas preparadas foram vertidas para um tubo graduado com um volume máximo de 50 mL e 25 mm de diâmetro externo. De seguida, para visualizar a evolução da expansão volúmica, foram realizados registos fotográficos a cada 3 minutos e por um período máximo de 45 minutos. Com base nos resultados obtidos foram calculadas as velocidades da expansão volúmica.

5.2.4.2 Estado endurecido

5.2.4.2.1 Densidade aparente e porosidade total

O procedimento experimental seguido para a determinação da densidade aparente e da porosidade total das distintas composições de GP porosos foi descrito no capítulo 4 seção 4.2.

5.2.4.2 Porosidade aberta e absorção de água

A absorção de água e a porosidade aberta foram determinadas por pesagem hidrostática, que tem por base o princípio de Arquimedes, tendo sido utilizados três provetes para cada composição. Os provetes foram colocados num exsicador ligado a uma bomba de vácuo (pressão de 20 mmHg), no qual foram mantidos até garantir a total extração do ar que continham (ver figura 5.3). De seguida, retirou-se o vácuo e as amostras foram deixadas em imersão em água destilada, à pressão atmosférica, até ocorrer a sua saturação total. Em seguida, os provetes foram retirados do exsicador e colocados num suporte totalmente imerso em água destilada e suspenso numa balança (precisão de 0,01 g), como se ilustra na figura 5.4. O valor obtido corresponde à massa imersa (m_{imersa}). Após remoção do excesso de água, com o auxílio de um pano absorvente, pesou-se a amostra obtendo-se a massa saturada ($m_{saturada}$).



Figura 5.3: Exsicador ao vácuo com amostras dos GP porosos.



Figura 5.4: Montagem para realização da pesagem hidrostática.

A porosidade aberta e a absorção de água das amostras de GP porosos foram calculadas através das equações 5.2 e 5.3, respetivamente.

$$\text{Porosidade aberta (\%)} = \frac{(m_{\text{saturada}} - m_{\text{seca}})}{(m_{\text{saturada}} - m_{\text{imersa}})} \times 100 \quad (\text{Eq. 5.2})$$

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{(m_{\text{saturada}} - m_{\text{seca}})}{m_{\text{seca}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 5.3})$$

5.2.4.2.3 Análise da arquitetura porosa

A microscopia ótica (Leica EZ4HD) foi utilizada para estudar a morfologia dos GP porosos. Para cada amostra foram preparadas e analisadas quatro secções transversais distintas. As imagens foram adquiridas com uma câmara digital acoplada ao microscópio. O software ImageJ foi usado para calcular o número de poros, a distribuição da área dos poros, a área média e total dos poros e o diâmetro médio de Feret, parâmetro que é fornecido diretamente pelo programa ImageJ. O diâmetro médio de Feret é calculado a partir do diâmetro mínimo (segmento b) e o diâmetro máximo de Feret (segmento a), como mostra o esquema apresentado na figura 5.5. Este diâmetro é o mais indicado para poros com morfologias irregulares [215].

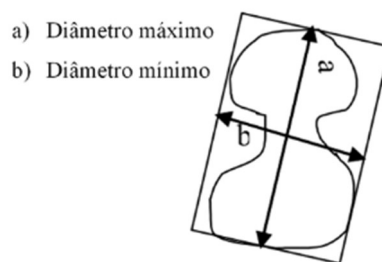


Figura 5.5: Dimensões utilizadas para o cálculo do diâmetro médio de Feret.

A microtomografia computacional de raios X foi também utilizada para esta análise tendo-se utilizado um microtomógrafo de raios X (Bruker, SkyScan1275 - fonte 50kV e 200 uA). Esta técnica de processamento de imagens 3D usa uma série de imagens radiográficas para reconstruir um mapa de absorção de raios X do objeto em análise. O método é idêntico à tomografia axial computadorizada (TAC), usada nas ciências médicas [216]. Nos ensaios efetuados o tempo de exposição foi de 80 ms, a aquisição foi feita com um tamanho de pixel

de 8 µm e foram realizadas 5 aquisições. As amostras tinham um volume de 1 cm³ e o volume de interesse (VDI) foi de 377 mm³.

5.2.4.2.4 Permeabilidade ao vapor de água

Os ensaios de permeabilidade ao vapor de água foram realizados de acordo com a norma NP EN 1015-19 e foi selecionado o protocolo experimental da tina húmida [217]. Para tal, foi preparada uma solução saturada de nitrato de potássio (97% de pureza, VWR Chemical) em água destilada, a qual foi colocada numa tina, com o propósito de manter as condições requeridas na norma (humidade relativa de 92±2% e 20°C).

Os provetes dos GP porosos, com forma circular e uma área de cerca de 0,02 m², foram colocados de modo a deixar um espaço de 1 cm entre o topo da solução e o provete. Para garantir a estanqueidade do conjunto este foi vedado com silicone. O sistema (tina + solução + provete) foi colocado numa câmara climática (Aralab, modelo Fitoclima300 EDTU) a 20±2°C e 55±5 % de humidade relativa, e o seu peso foi registado, diariamente, durante 15 dias.

A quantidade de vapor de água que é transportada através das amostras foi então determinada pela variação da massa registada durante o ensaio experimental, que é dada pelo declive da reta da variação de massa com o tempo. Esta quantidade de vapor de água é considerada constante quando o valor do ajuste R² é 0,999. A permeabilidade ao vapor de água está associada ao coeficiente de resistência à difusão de vapor de água (μ), o qual é calculado através das equações 5.4 e 5.5.

$$\Lambda = \frac{m}{A \times \Delta P} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

$$\mu = \frac{1,94 \times 10^{-10}}{\Lambda \times e} \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Onde:

Λ = permeância ao vapor de água (kg/s.m.Pa).

m = declive da reta da massa *versus* o tempo de ensaio (kg/s).

A = área da amostra (m²).

ΔP = diferença de pressão entre o interior e exterior da tina (986,84 Pa).

O coeficiente de resistência à difusão de vapor de água é influenciado pela distribuição do tamanho dos poros e pela sua interconetividade. Um elevado número de poros abertos favorece a difusão do vapor de água, correspondendo a um baixo coeficiente de resistência à difusão de vapor de água. A tortuosidade dos poros é outro parâmetro a ter em conta [218].

5.2.4.2.5 Condutividade térmica

A condutividade térmica foi medida em amostras cúbicas (40 mm × 40 mm × 40 mm), utilizando 3 réplicas por composição (ver figura 5.6), com o auxílio de um medidor do fluxo de calor (ASTM C518-04). Para garantir o rigor das medições usou-se um padrão de calibração (DB1175, $0,399 \pm 0,050$ W/m K).



Figura 5.6: Amostras de GP porosos utilizadas para a medição da condutividade térmica.

5.2.4.2.6 Resistência mecânica à compressão

A resistência mecânica à compressão dos GP porosos foi determinada com o auxílio de uma máquina de Ensaio Universal (modelo Shimadzu AG-25 TA). Foi utilizada uma taxa de deslocamento de 0,5 mm/min e foram testadas pelo menos 6 amostras cúbicas (40 x 40 x 40 mm³) de cada composição.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Morfologia e distribuição de tamanho das partículas do pó de Al

A morfologia das partículas dos distintos pós de Al (tipo I, II e III) utilizados neste trabalho estão apresentadas nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9. As partículas do tipo I exibem, maioritariamente, uma forma esférica e/ou semiesférica. Verifica-se, ainda, a presença, de partículas com outras formas, muito mais irregulares e de maior tamanho, mas em menor

quantidade. Também se observa a presença de aglomerados das partículas esféricas de menor tamanho (figura 5.7).

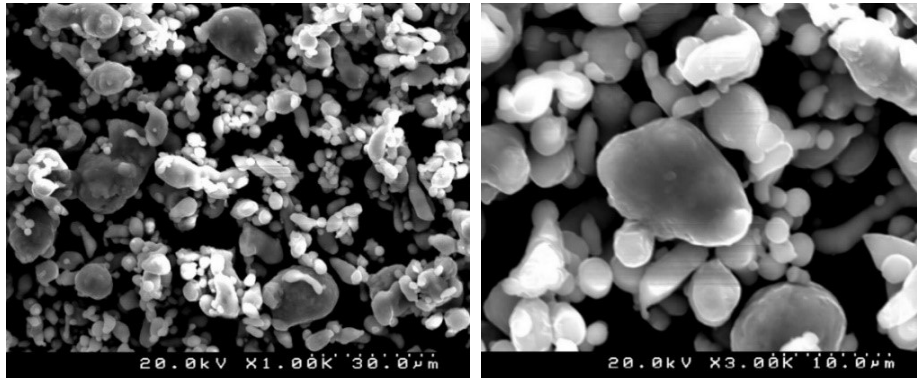


Figura 5.7: Micrografias MEV das partículas do pó de Al tipo I.

O pó de Al tipo II é constituído por partículas com morfologias mais heterogêneas: partículas alongadas e com um tamanho bastante superior ao exibido pelo pó de Al tipo I (figura 5.8).

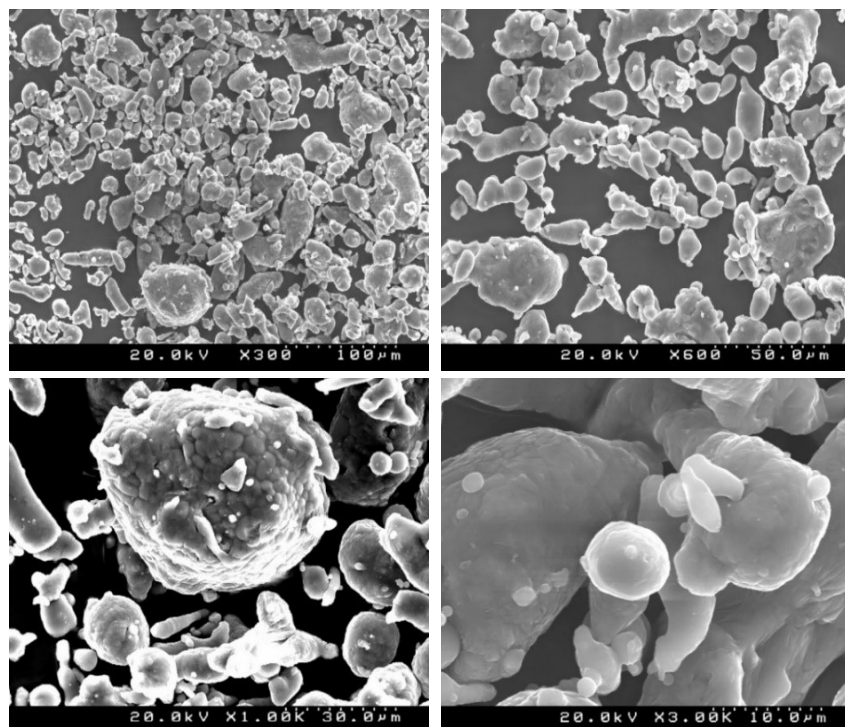


Figura 5.8: Micrografias MEV das partículas do pó de Al tipo II.

O pó de Al tipo III é constituído, quando comparado com os dois anteriores, por partículas com morfologias muito mais irregulares e de maior tamanho, como pode ser observado na figura 5.9.

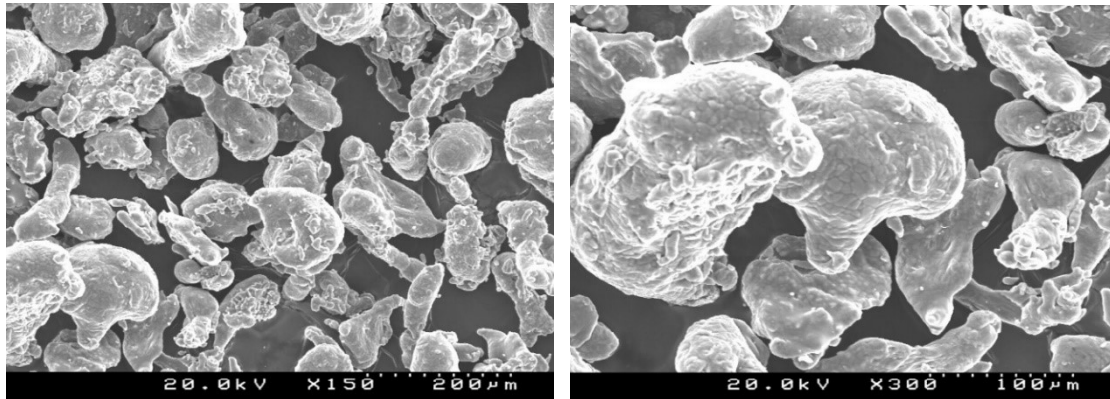


Figura 5.9: Micrografias MEV das partículas do pó de Al tipo III.

A distribuição de tamanho das partículas, determinada pela análise Coulter (volume diferencial e cumulativo inferior, %), para os distintos pós de Al (tipo I, II e III), e os parâmetros D_{50} e D_{90} (μm) estão patentes na figura 5.10.

As partículas de pó de Al tipo I exibem uma distribuição de tamanhos bimodal cujos máximos estão centrados a $0,2 \mu\text{m}$ e $6,16 \mu\text{m}$ (figura 5.10a). A curva que exhibe uma área menor (centrada nos $0,2 \mu\text{m}$) deve corresponder às partículas de menor tamanho e de morfologia esférica observadas no MEV. A curva de maior área, centrada nos $6,16 \mu\text{m}$, corresponde também às partículas observadas nas micrografias. A presença de partículas de maiores dimensões (tamanho máximo de cerca de $25 \mu\text{m}$) deve-se à existência de aglomerados. O pó de Al tipo II exhibe uma curva de distribuição dos tamanhos de partículas mais homogénea, centrada a $36,24 \mu\text{m}$ e cujo tamanho máximo é cerca de $176 \mu\text{m}$. O pó de Al tipo III é o que apresenta uma curva de distribuição de tamanhos mais larga e centrada nos $161,2 \mu\text{m}$. Assim, pó de Al tipo I é o que exhibe o menor D_{50} ($6,30 \mu\text{m}$), seguido do tipo II ($32,14 \mu\text{m}$) e do tipo III ($234,1 \mu\text{m}$). O D_{90} é $14,17 \mu\text{m}$, $73,16 \mu\text{m}$ e $920,9 \mu\text{m}$ para as amostras de pó de Al tipo I, II e III, respetivamente.

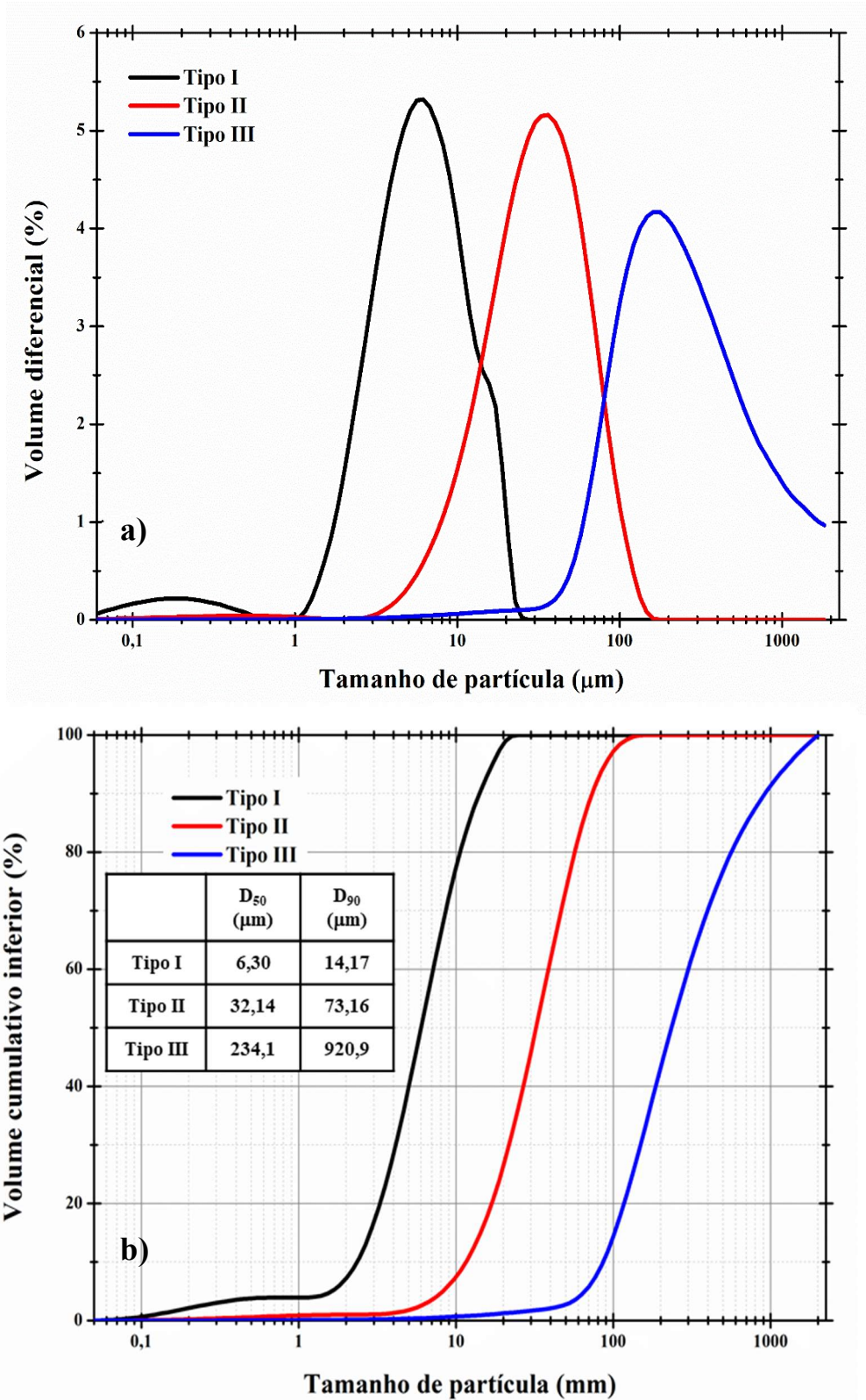


Figura 5.10: Distribuição do tamanho das partículas dos pós de Al utilizados.

5.3.2 Caracterização dos geopolímeros porosos

5.3.2.1 Volume de expansão

Nas figuras 5.11, 5.12 e 5.13 estão apresentadas as pastas no estado fresco depois de finalizado o ensaio da determinação do volume de expansão.

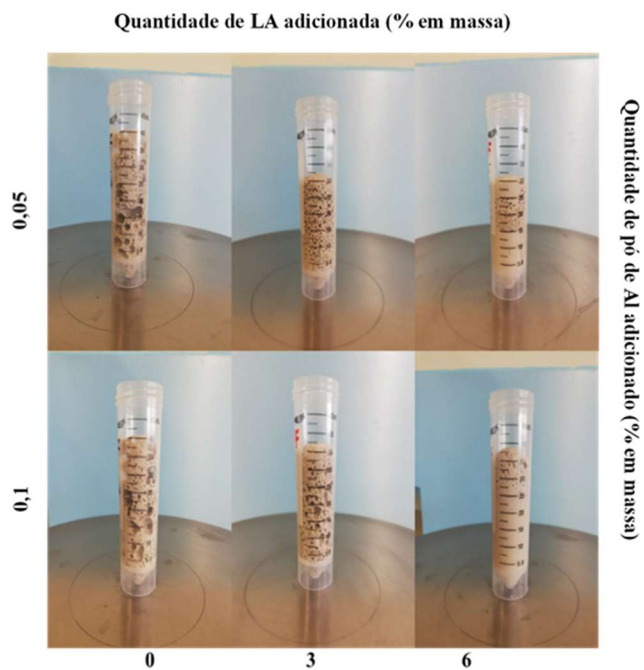


Figura 5.11: Volume máximo atingido pelas pastas de GP porosos (pó de Al tipo I).

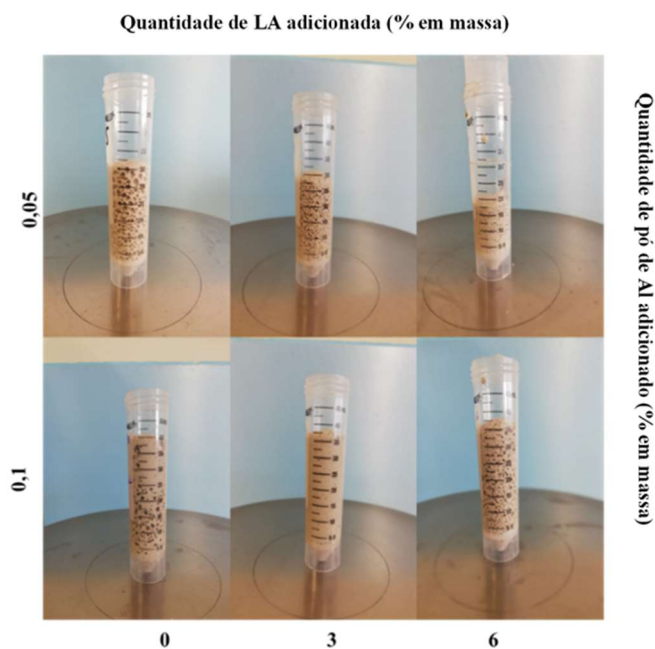


Figura 5.12: Volume máximo atingido pelas pastas de GP porosos (pó de Al tipo II).

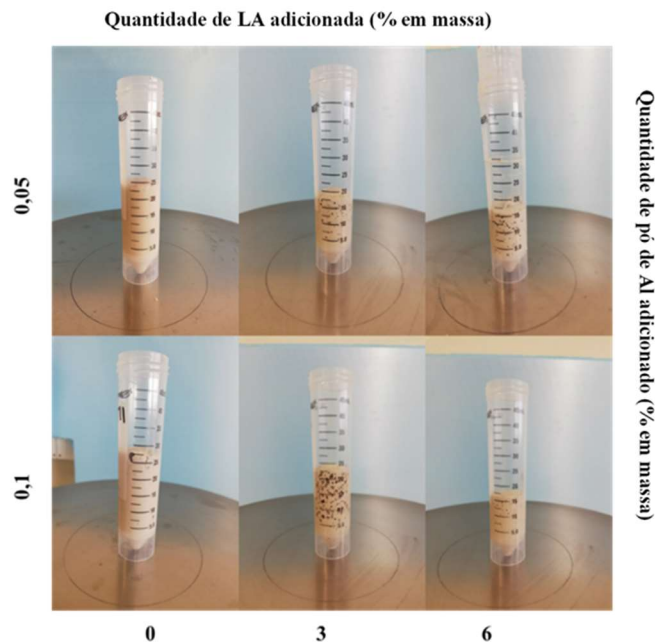


Figura 5.13: Volume máximo atingido pelas pastas de GP porosos (pó de Al tipo III).

Como se pode observar nas figuras acima, quando é utilizado, como formador de poros, o pó de Al tipo I e não se adiciona LA, obtêm-se os maiores valores para a expansão (maior volume; figura 5.11) mas a estrutura porosa após deixar de libertar ar colapsa por completo (ver figura 5.14). A adição da LA promove a estabilização da pasta, evitando o colapso da estrutura porosa, originando materiais que, após endurecerem, exibem os maiores volumes os quais são independentes, para os teores testados (0,05 e 0,1 % em massa), da quantidade de pó de Al adicionado. A LA, como discutido e demonstrado no capítulo 4, atua como acelerador do endurecimento (presa) das pastas com o conseqüente aumento da viscosidade do sistema o que contribui para a estabilização do sistema poroso e evita o seu colapso.

O comportamento das pastas quando é adicionado o pó de Al tipo II e tipo III é completamente diferente (ver figuras 5.12 e 5.13). A adição da LA parece inibir a reação de formação de gases, pois verifica-se uma diminuição do volume máximo nas formulações com LA. Nas pastas com pó de Al tipo II este fenómeno é mais expressivo para as menores quantidades de aditivo porogénico. Nas pastas com o pó de Al tipo III, a diminuição do volume de expansão é similar para ambas quantidades de pó de Al (0,05 e 0,1 % em massa) testadas.



Figura 5.14: Amostras de GP porosas fabricadas com o pó de Al tipo I e sem adição de LA.

Com o intuito de tentar perceber melhor este comportamento na figura 5.15 está patente o efeito da quantidade (0, 3 e 6 % em massa) de LA, do teor (0,05 e 0,1 % em massa) de pó de Al e do seu tipo (I, II e III) na expansão relativa e na velocidade de expansão das pastas geopoliméricas porosas preparadas.

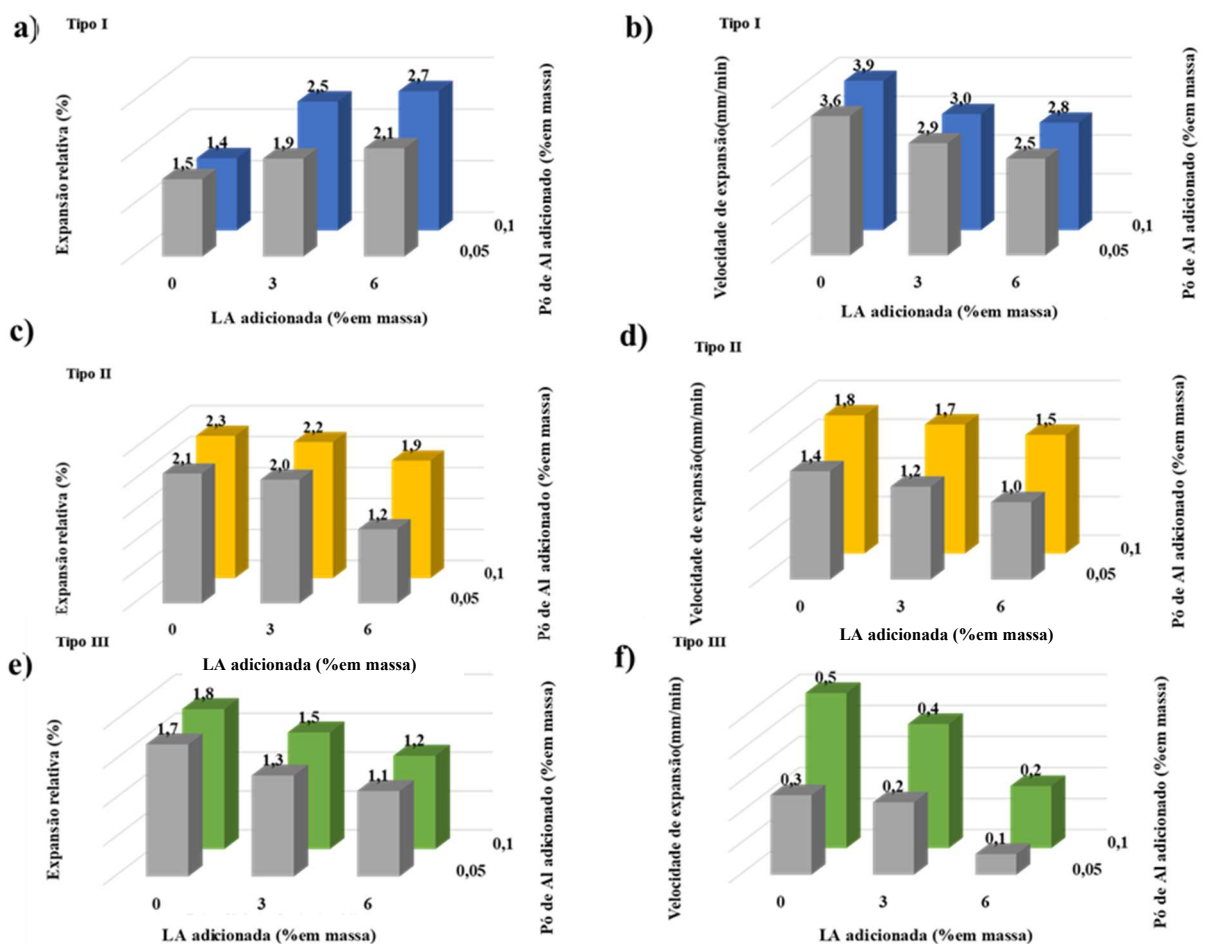


Figura 5.15: Expansão relativa e velocidade de expansão das pastas de GP porosas preparadas com distintos tipos de pó de Al.

Na figura 5.15a constatasse que a LA tem um efeito positivo na expansão relativa das pastas quando é utilizado pó de Al de menor granulometria (tipo I). Neste caso, a adição de LA induz um aumento da expansão volúmica relativa das pastas independentemente da quantidade de pó de Al adicionada (0,05 e 0,1 % em massa). Para as amostras preparadas com 6 % (em massa) de LA a adição de 0,05 % em e 0,1 % de pó de Al promove, respetivamente, um incremento de ~ 50 % e de ~93 %.

No caso dos pós de Al de granulometria média (tipo II) e grosseira (tipo III), o efeito da adição da LA às pastas não é positivo pois observa-se uma diminuição da expansão volúmica relativa com o incremento do teor de LA. Para o pó de Al tipo II o efeito é mais significativo para as menores quantidades de aditivo porogénico (0,05 %), com uma redução na expansão volúmica relativa de cerca de 75% *versus* os 17% observados para quantidades superiores (0,1 %) e 6 % de LA.

As pastas em que se utilizou o pó de Al tipo III e 6 % de LA exibiram uma diminuição na expansão volúmica relativa semelhante para os dois teores de pó de Al (33% para 0,05 % em massa e 35% para 0,1 % em massa). Estas diferenças de comportamento podem ser explicadas através da velocidade de expansão volúmica relativa. Nas formulações sem LA e com pó de Al tipo I a velocidade de expansão volúmica relativa é a mais elevada (3,6 e 3,9 mm/min), seguida da pasta com Al do tipo II (1,4 e 1,8 mm/min) e, finalmente, do tipo III (inferiores a 1 mm/min). Este comportamento pode ser explicado pela diferença do D_{50} das partículas dos três tipos de pós de Al testados, o pó de Al tipo I apresenta o menor valor de D_{50} (6,30 μm) e, portanto, maior área superficial específica e maior reatividade.

Para velocidades de expansão volúmica relativa elevadas ($> 2,5$ mm/min) o aumento da viscosidade da pasta, induzida pela introdução da LA, aumenta a expansão volúmica relativa como mostra a figura 5.15a e 5.15b.

Pelo contrário, para velocidades de expansão volúmica relativa inferiores a 1,8 mm/min (ver figuras 5.15d e 5.15f), a introdução da LA provoca uma diminuição na expansão volúmica relativa. Este comportamento pode ser devido ao fato de a velocidade de endurecimento dos geopolímeros ser mais elevada do que a velocidade da reação de expansão. Este efeito é ainda mais visível para velocidades inferiores a 0,5 mm/min (ver figura 5.15f), onde a incorporação de 6 % em massa de LA quase inibe o processo de formação de poros.

5.3.2.2 Análise da arquitetura porosa

As microestruturas dos GP porosos preparados, obtidas por microscopia ótica, estão apresentadas nas figuras 5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21, juntamente com a distribuição da área de poro (determinada pelo programa ImageJ). As imagens 2D e 3D das formulações 3 e 6, obtidas por tomografia micro-computacional de raios X, estão patentes na figura 5.22. O número de poros, o diâmetro Feret e a área média e máxima dos poros estão sumarizadas na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Resultados da caracterização, recorrendo à microscopia ótica, dos GP porosos preparados.

Amostra	Pó de Al	Quantidade de pó de Al (% em massa)	Quantidade de LA (% em massa)	Número de poros*	Diâmetro Feret (mm)*	Área média de poro (mm ²)*	Área máxima de poro (mm ²)*
1	Tipo I	0,05	0	35±9	1,05	0,99	16,1±16,4
2			3	59±10	0,82	0,81	3,52±0,84
3			6	189±40	0,63	0,29	2,53±0,77
4		0,10	0	41±38	2,56	5,43	33,3±13,4
5			3	134±18	0,56	0,40	19,1±5,8
6			6	41±4	1,63	1,53	4,63±1,91
7	Tipo II	0,05	0	59±8	1,14	1,12	6,41±0,95
8			3	47±11	1,25	1,44	6,69±0,89
9			6	87±6	0,49	0,93	3,45±1,43
10		0,10	0	47±25	1,45	2,47	16,3±5,1
11			3	32±14	1,97	2,95	16,6±2,3
12			6	13±7	2,43	3,39	11,4±4,51
13	Tipo III	0,05	0	27±3	1,92	2,21	17,59±7,17
14			3	26±7	1,74	2,02	12,8±4,1
15			6	33±3	1,26	0,92	5,81±3,21
16		0,10	0	17±5	2,25	3,79	22,89±12,35
17			3	40±5	1,71	1,87	19,72±6,54
18			6	14±2	2,73	4,48	18,39±1,36

* O cálculo destes parâmetros foi realizado em 4 zonas distintas das seções transversais de duas amostras.

As imagens obtidas por microscopia ótica das amostras preparadas com o pó de Al tipo I e sem LA (Figura 5.16 e 5.17) mostram uma distribuição de tamanho dos poros muito heterogénea: poros muito grandes coexistem com poros muito pequenos. Os poros de maiores dimensões resultam da coalescência de dois ou mais poros pequenos. A adição de LA dificulta a coalescência dos poros, sendo este efeito claramente constatado para ambas as quantidades de formador de poros adicionado (0,05 e 0,1 % em massa), como pode ser observado nas figuras 5.16 e 5.17.

As amostras preparadas com 0,05 % (em massa) de pó de Al tipo II (Figura 5.18) e sem LA exibem uma distribuição de tamanho dos poros menos heterogénea e os poros exibem uma

forma circular/semicircular. A incorporação de 3 % (em massa) de LA promove uma redução da quantidade de poros de menor tamanho, no entanto o número de poros de maior tamanho mantem-se. O incremento do teor de LA para 6 % (em massa) induz uma diminuição da gama do tamanho dos poros. Para maiores teores de pó de Al (0,1% em massa) a incorporação da LA não afeta significativamente a distribuição de tamanhos dos poros (ver figura 5.19).

As amostras dos GP porosos preparadas com pó de Al de maior granulometria ($D_{50} = 234,1 \mu\text{m}$, figuras 5.20 e 5.21) exibem distribuições do tamanho dos poros muito heterogêneas, independentemente da presença da LA. A adição de 6 % (em massa) de LA à composição com 0,1 % em massa de pó de Al, além da heterogeneidade da distribuição de tamanho dos poros, provoca uma diminuição da porosidade do material, como pode ser observado na figura 5.21.

Em termos de área máxima dos poros (ver tabela 5.2), a adição de 6 % (em massa) de LA promove uma diminuição de cerca de 84 % (de 16,1 para 2,53 mm^2 e de 33,3 para 5,63 mm^2 , respetivamente) nas amostras dos GP porosos preparados com o pó de Al tipo I. Esta redução varia entre 30 % e 46 % (de 6,41 mm^2 para 3,45 mm^2 e de 16,4 mm^2 para 11,4 mm^2 , respetivamente) quando é utilizado pó de Al tipo II. Nas amostras preparadas com pó de Al tipo III esta diminuição está entre 67 % e 20 % (de 17,59 mm^2 para 5,81 mm^2 e de 22,89 mm^2 para 18,39 mm^2).

Os geopolímeros preparados com LA e pó de Al tipo I exibem uma distribuição do diâmetro poro (0,63-1,63 mm) menor do que a reportada por Roviello *et al.* [219] (0,57-4,84 mm), que usou aditivos comerciais (resina epóxi - Epojet - e um dimetilsiloxano oligomérico - Globasil AL20), e por Ducman e Korat [94] (0,12-6,0 mm), que também usaram aditivos comerciais. Pelo contrário, os GP porosos em que foi incorporada clara de ovo (A4344 80%, Panreac) [95] e lauril sulfato de sódio [220] exibiram uma distribuição do tamanho dos poros estreita, de 0,10 a 0,32 mm e 0,12 a 0,61 mm, respetivamente.

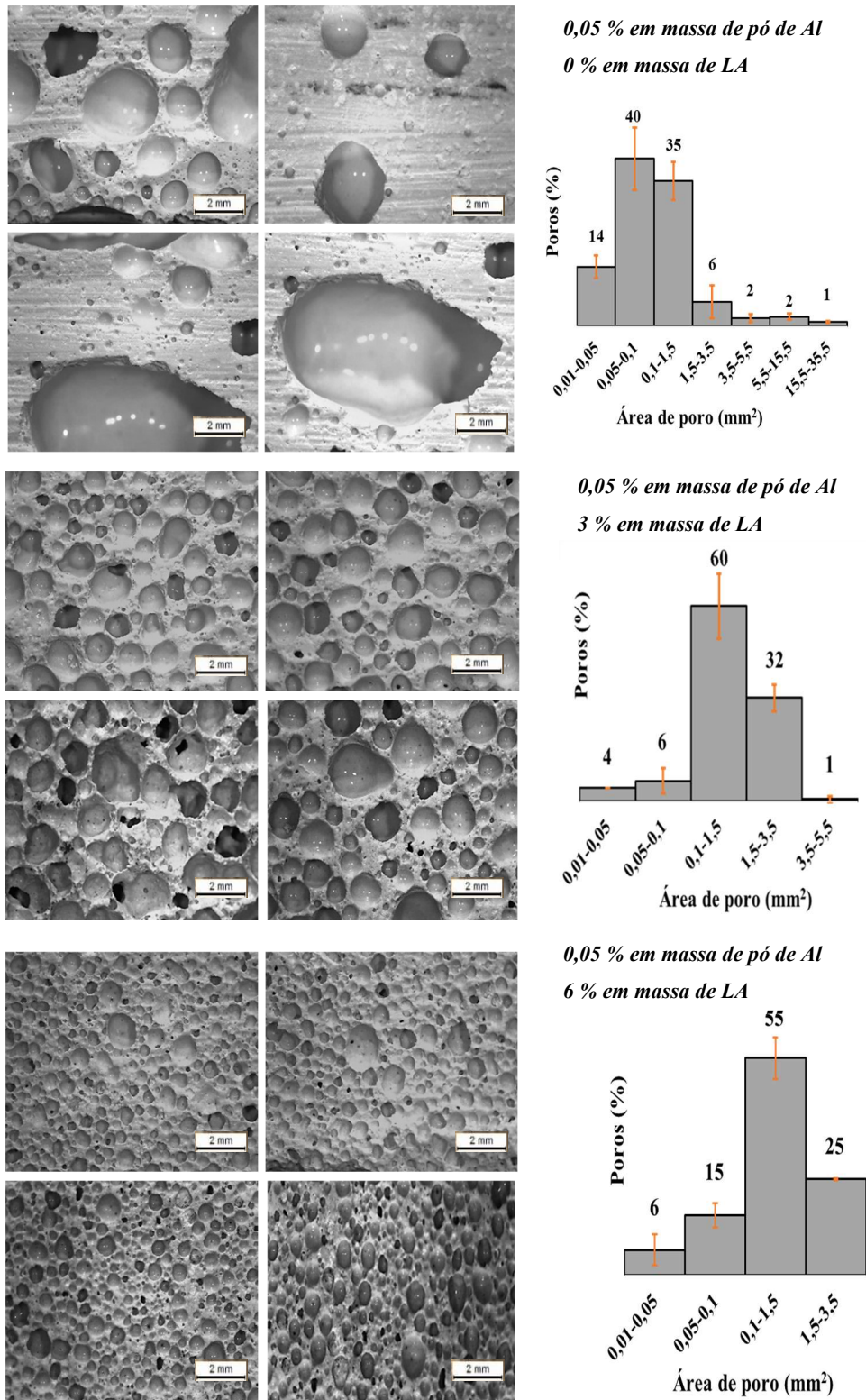
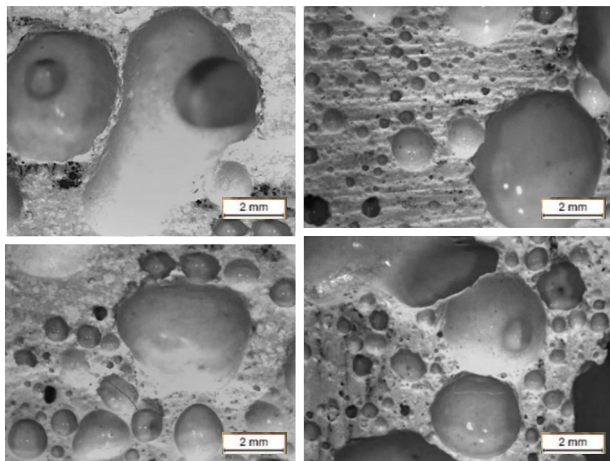
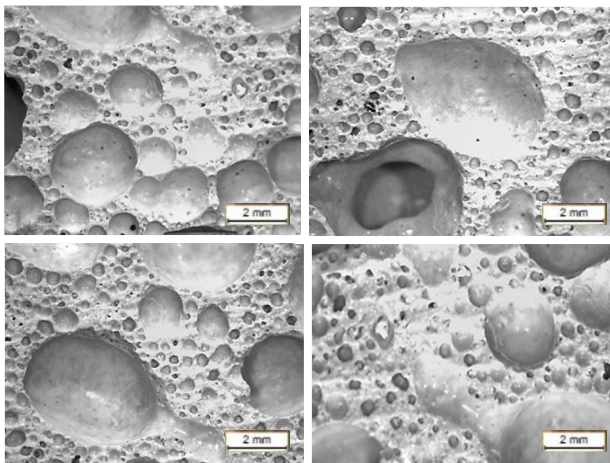
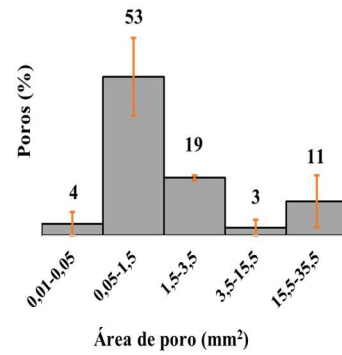


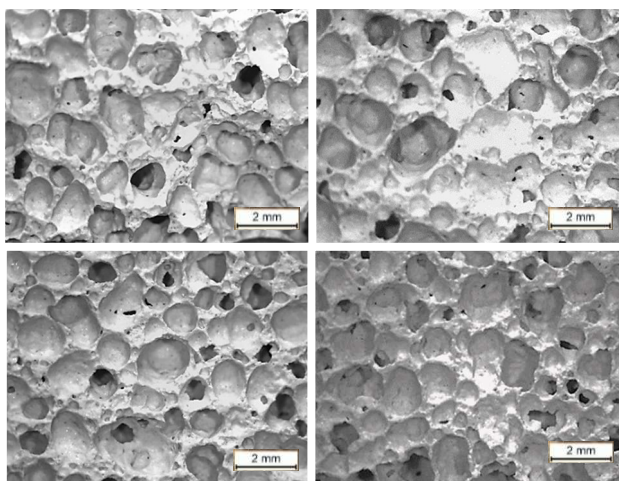
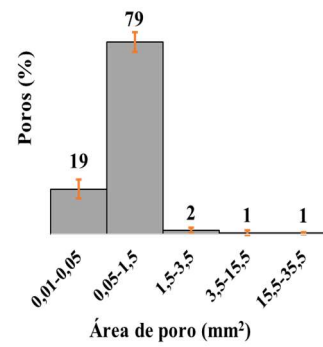
Figura 5:16: Imagens de microscopia ótica das seções transversais representativas e distribuição da área dos poros das amostras com o pó de Al tipo I.



0,1 % em massa de pó de Al
0% em massa de LA



0,1 % em massa de pó de Al
3 % em massa de LA



0,1 % em massa de pó de Al
6 % em massa de LA

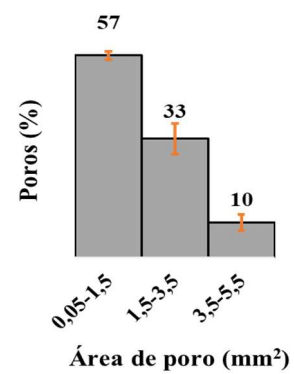


Figura 5:17: Imagens de microscopia ótica das seções transversais representativas e distribuição da área dos poros das amostras com o pó de Al tipo I (cont.).

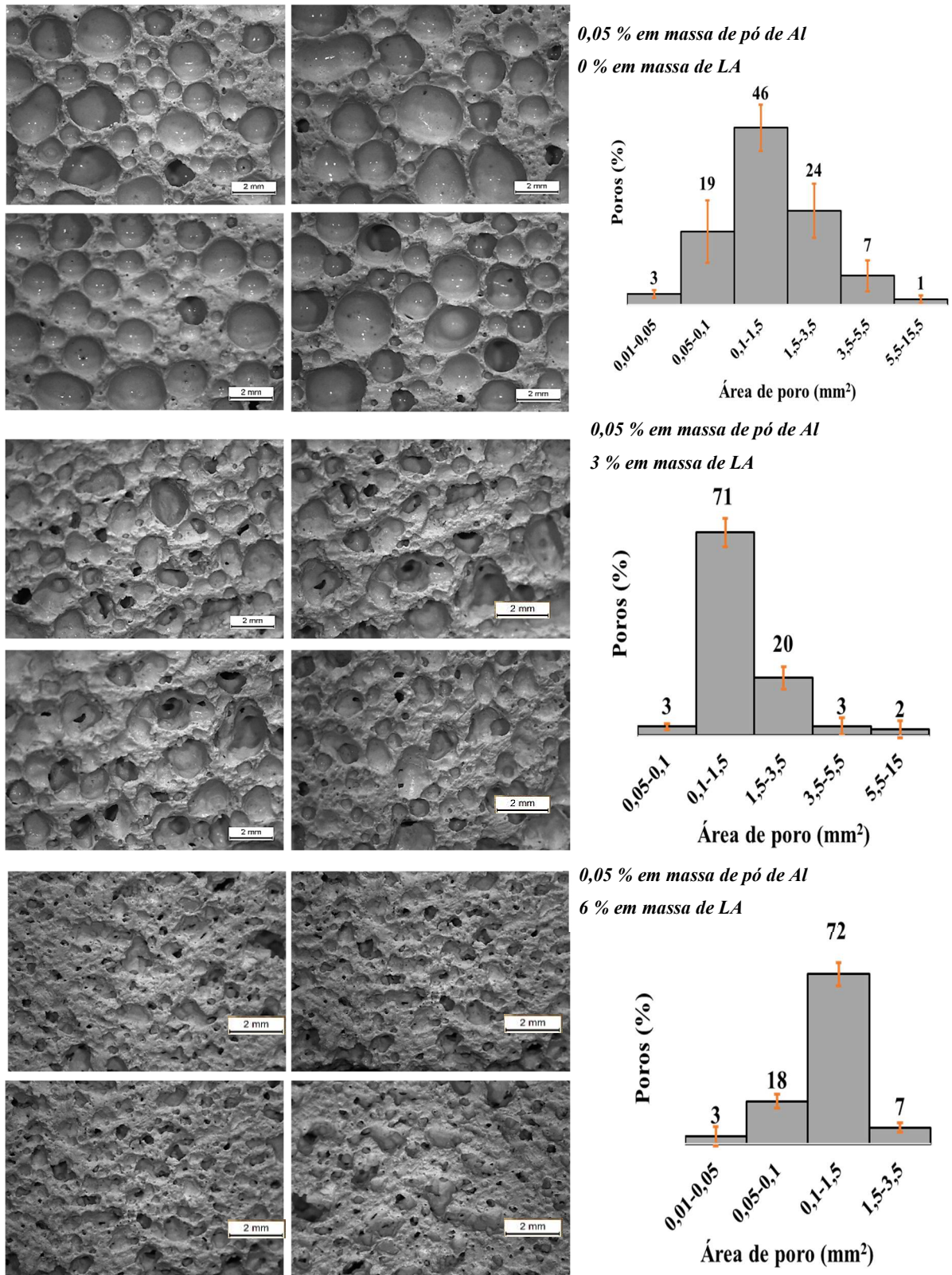


Figura 5:18: Imagens de microscopia ótica das seções transversais representativas e distribuição da área dos poros das amostras com o pó de Al tipo II.

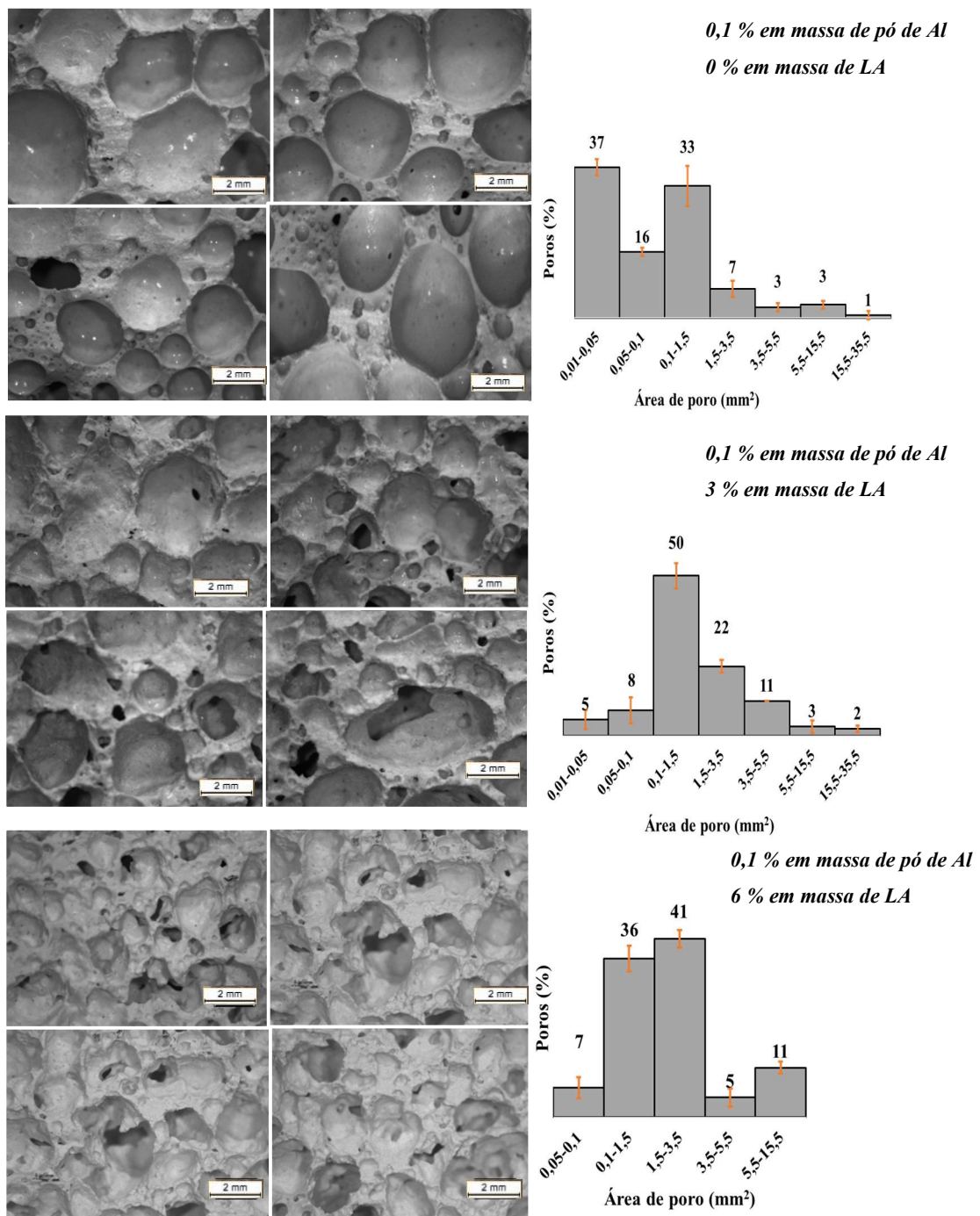


Figura 5:19: Imagens de microscopia ótica das seções transversais representativas e distribuição da área dos poros das amostras com o pó de Al tipo II (cont.).

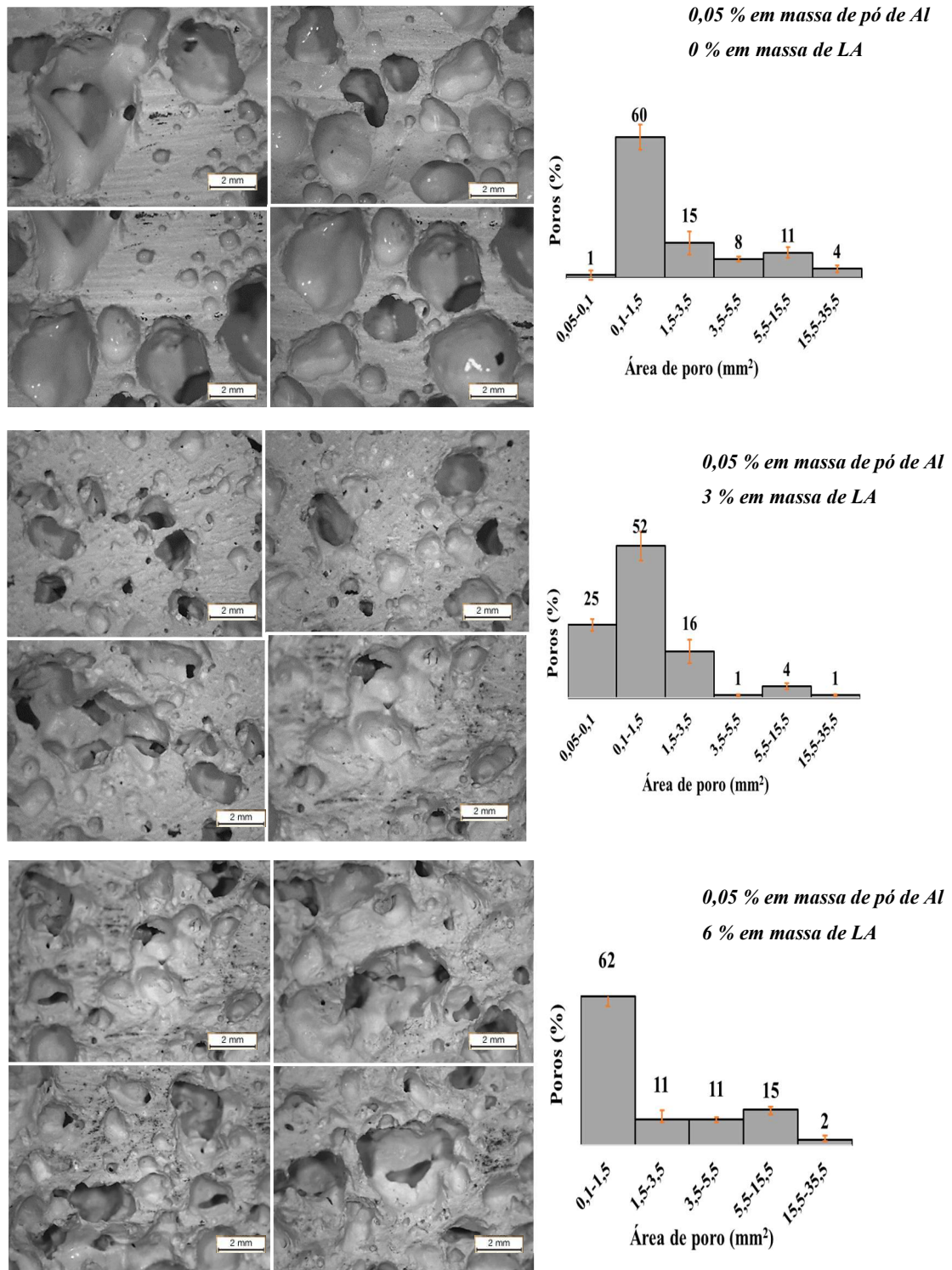
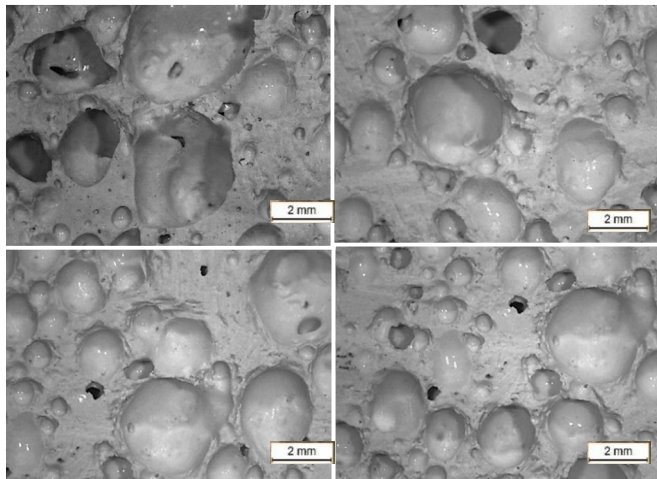
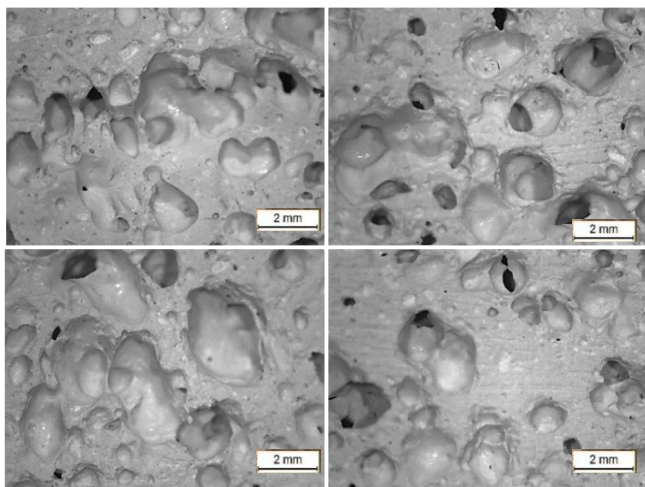
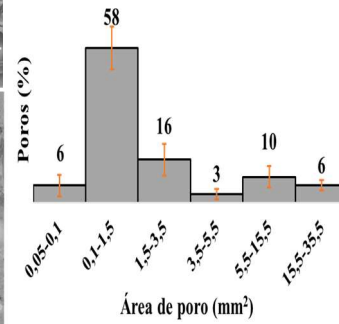


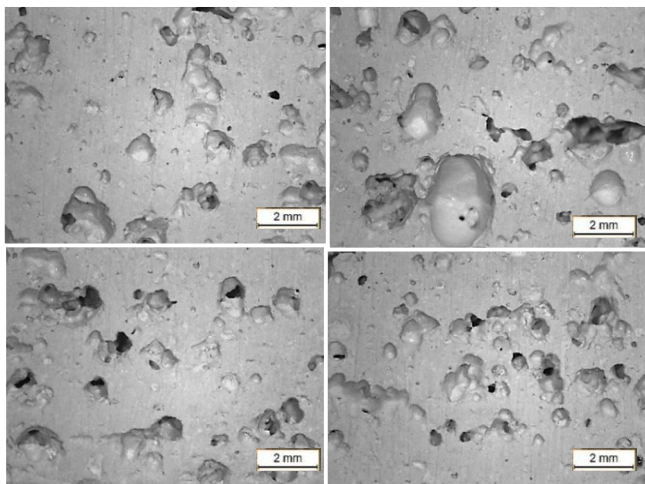
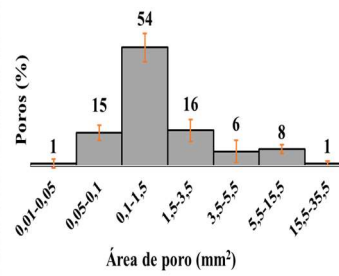
Figura 5:20: Imagens de microscopia ótica das seções transversais representativas e distribuição da área dos poros das amostras com o pó de Al tipo III.



0,1 % em massa de pó de Al
0 % em massa de LA



0,1 % em massa de pó de Al
3 % em massa de LA



0,1 % em massa de pó de Al
6 % em massa de LA

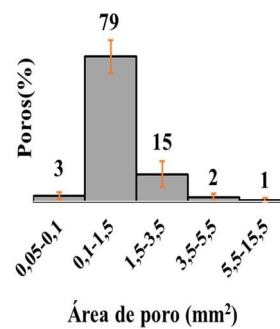


Figura 5:21: Imagens de microscopia ótica das seções transversais representativas e distribuição da área de poro das amostras com o pó de Al tipo III (cont.).

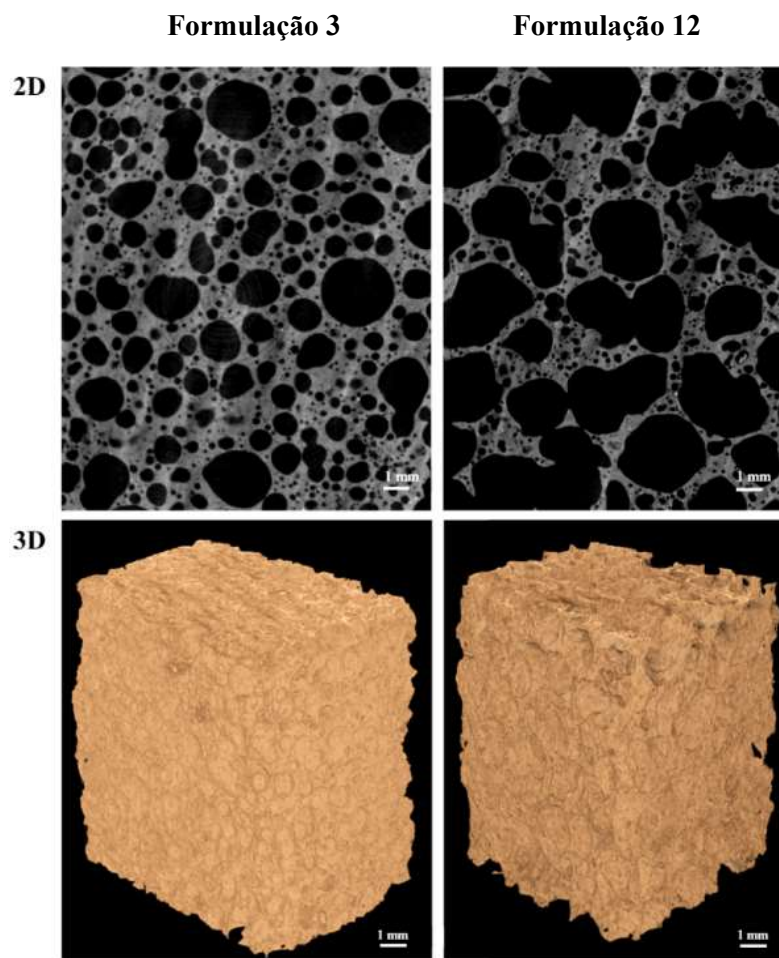


Figura 5.22: Imagens obtidas por micro-tomografia de raios X dos GP porosos selecionados.

5.3.2.3 Propriedades físicas

O efeito da quantidade de LA e da granulometria do pó de Al (tipo I, II e III) na absorção de água, porosidade (total e aberta) e densidade aparente das amostras de GP porosos com 28 dias de cura está apresentado nas figuras 5.23 e 5.24.

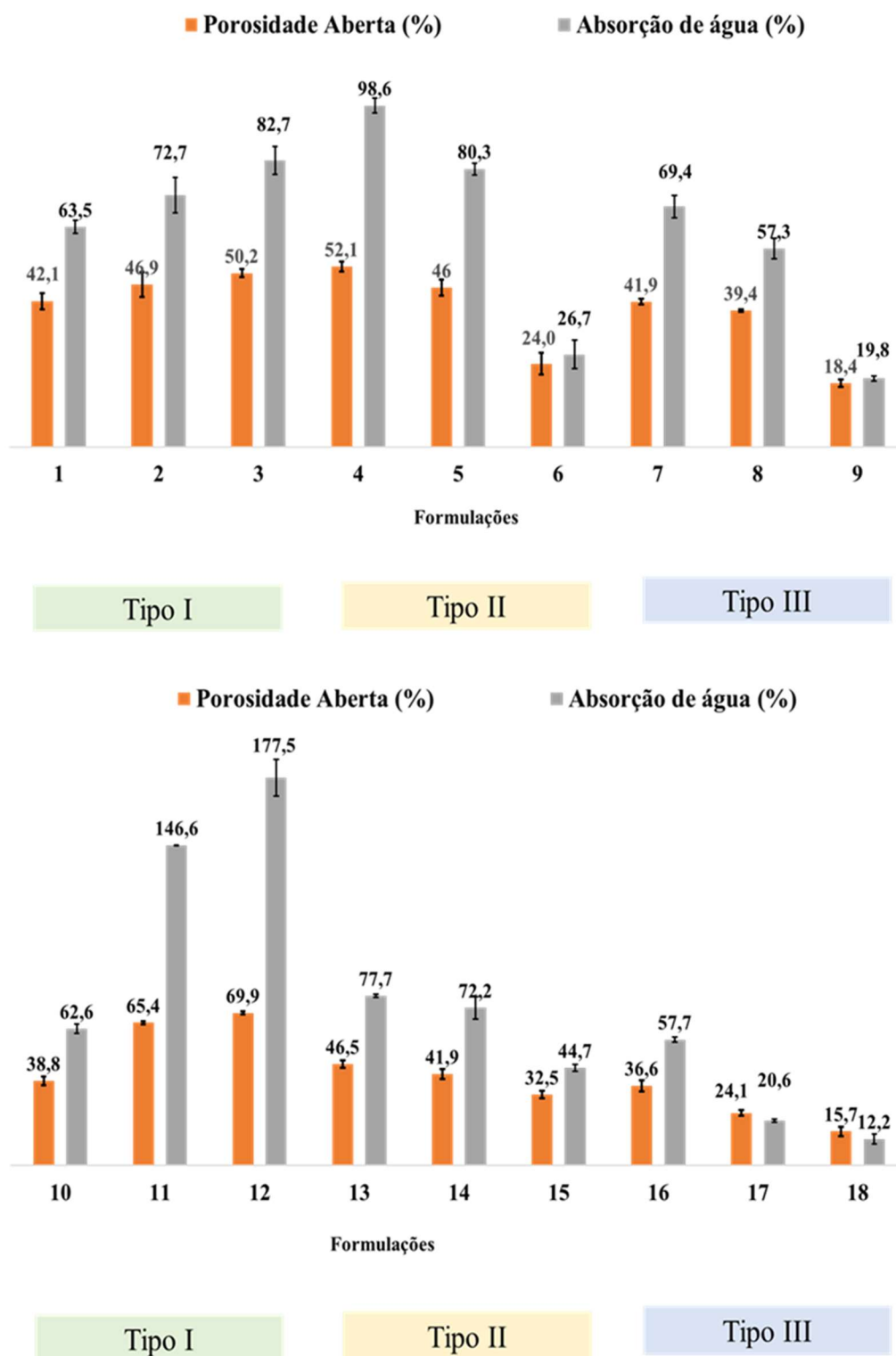


Figura 5.23: Efeito da quantidade de LA e da granulometria do pó de Al na porosidade aberta e na absorção de água dos GP porosos.

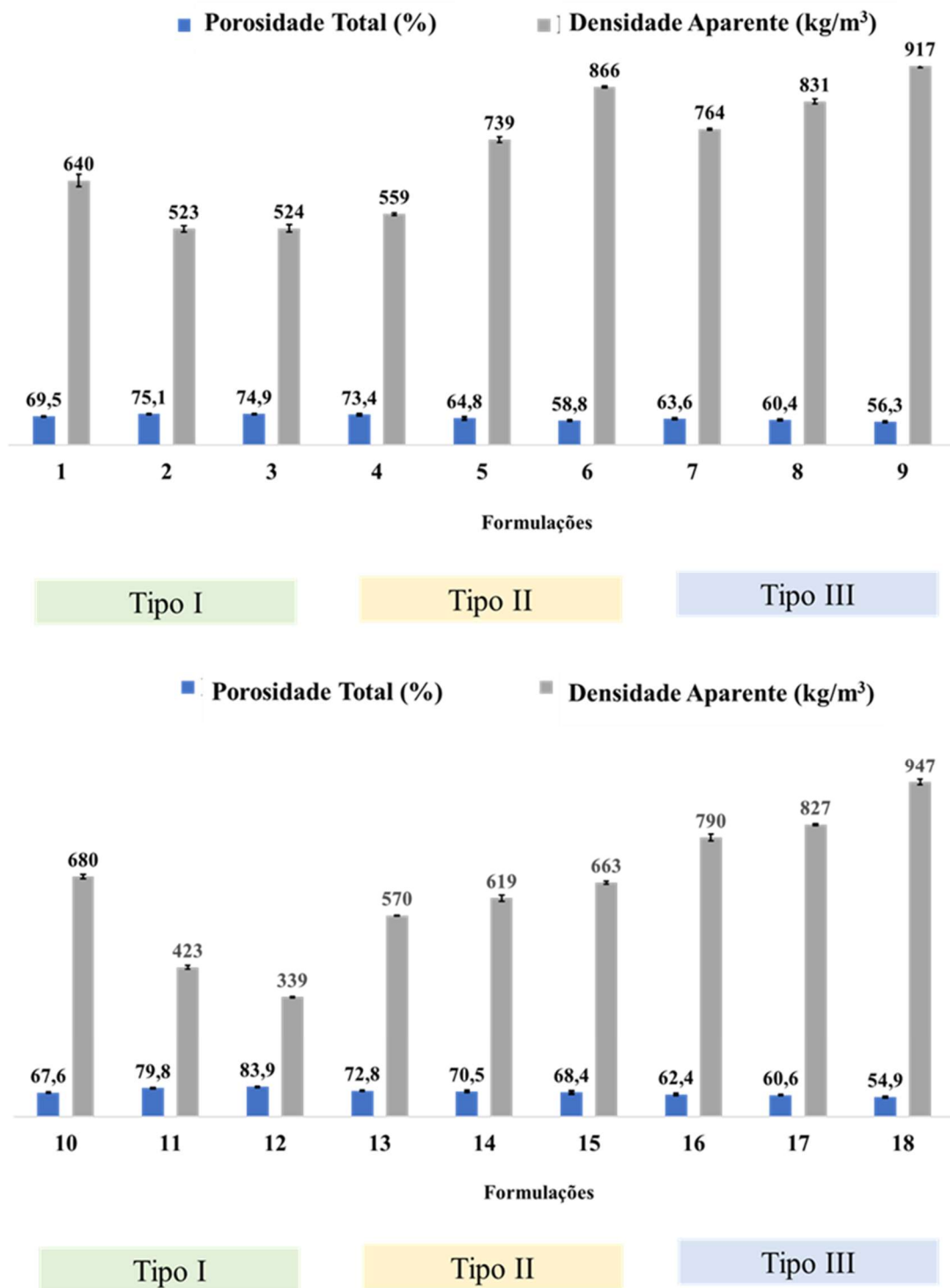


Figura 5.24: Efeito da quantidade de LA e da granulometria do pó de Al na porosidade total e na densidade aparente dos GP porosos.

A adição, à pasta geopoliméricas, sem LA, de 0,05 % (em massa) de pó de Al promoveu, como era esperado, um aumento da porosidade total das amostras, de 48,1% (ver capítulo 4, tabela 4.9) para cerca de 70 % (tipo I), 73% (tipo II) e 64 % (tipo III). No entanto, o incremento do conteúdo de pó de Al para 0,1 % (em massa) promove uma diminuição da porosidade (total e aberta) e, conseqüentemente, da absorção da água (ver figuras 5.23 e 5.24, formulações 1, 4, 7, 10, 13 e 16). Esta inversão do efeito do pó de Al pode estar relacionada com um aumento da taxa de libertação de gás, o que induz a formação de poros maiores os quais podem coalescer (pelo menos parcialmente) levando ao colapso da arquitetura porosa, como pode ser observado na figura 5.14 [219,221].

A adição simultânea, às pastas geopoliméricas, de LA e pó de Al tipo I permite controlar a distribuição do tamanho dos poros, sendo assim possível obter materiais com maior porosidade (ver figuras 5.23 e 5.24) e, conseqüentemente, maior água absorção e menor densidade aparente.

Um comportamento completamente diferente é observado quando são utilizados os pós de Al tipo II e III, pois a incorporação da LA provoca uma diminuição da porosidade total e aberta dos GP porosos. Assim, a absorção de água diminui, com o aumento do teor de LA, de cerca de 73 % (formulações 4 e 6), ~71 % (formulações 7 e 9), ~42 % (formulações 13 e 15) e ~79 % (formulações 16 e 18) valores.

Além disso, observou-se que a quantidade de agente porogénico influencia o comportamento da LA. Para as formulações com 0,05 % em massa de pó de Al tipo I, a adição de 3 % (em massa) de LA induziu um aumento da percentagem de absorção da água (de 63,5 para 72,7 %), da porosidade total (de 69,5 para 75,1 %) e da porosidade aberta (de 42,1 para 46,9 %). Os GP porosos com a maior quantidade de LA (formulação 3) exibem uma maior absorção de água (82,7 %) e porosidade aberta (50,2 %); no entanto, a porosidade total permanece por volta de 75 %. Um comportamento diferente foi observado para as amostras preparadas um maior conteúdo de pó de Al tipo I (0,1 % em massa) pois a porosidade total aumentou com a quantidade de LA (67,6, 79,8 e 83,9 %, respetivamente, para as formulações 10, 11 e 12). A mesma tendência foi observada para a percentagem de absorção de água, porosidade aberta e densidade aparente. Assim, a amostra com 6 % (em massa) de LA (formulação 12) exhibe 177,5 % de absorção água, 70 % de porosidade aberta e uma densidade aparente de 0,339 g/cm³.

Estes valores não são muito diferentes dos reportado por Novais *et al.* [23] para GP porosos produzidos com 0,08 % (em massa) de pó de Al e 0,05 % (em massa) de um agente surfactante comercial (Hotaspor OSB, Clariant). Estes autores [23] obtiveram materiais com uma porosidade total de 86,8 %, uma absorção de água de 112 % e uma densidade aparente de 0,43 g/cm³.

5.3.2.4 Propriedades dos GP porosos selecionados

Os resultados anteriormente obtidos realçam os benefícios da incorporação da LA quando é utilizado o pó de Al com a menor granulometria (tipo I, D₅₀ = 6,30 µm). Com base nesta premissa, foram selecionadas as amostras dos GP porosos que usam este agente porogénico (formulações 1, 2, 3, 10, 11 e 12) para serem caracterizadas em termos de condutividade térmica, coeficiente de resistência à difusão de vapor de água (μ) e resistência à compressão após 28 dias de cura.

5.3.2.4.1 Condutividade térmica

Como esperado [222], a condutividade térmica das amostras é fortemente afetada pela sua porosidade. Neste trabalho, conseguiram-se obter amostras com baixa condutividade térmica, por exemplo, 0,082 W/mK para a amostra com 0,1 % (em massa) de agente porogénico e 6 % (em massa) de LA. Este valor é comparável ao exibido pelos materiais isolantes comumente utilizados na construção civil, nomeadamente as placas de gesso (0,093 – 0,13 W/mK), o betão celular (0,081-0,19 W/mK) e a argila expandida (0,085-0,160 W/mK) [223]. No entanto, este valor é inferior aos encontrados na literatura (0,12 W/mK) para materiais com porosidade total semelhante (~85%) [224,225].

5.3.2.4.2 Permeabilidade ao vapor de água

De acordo com a figura 5.25, independentemente do teor de agente porogénico, a adição de LA provoca sempre uma diminuição do coeficiente de resistência à difusão de vapor de água. As amostras preparadas com 0,05 % (em massa) de agente porogénico exibem uma redução do coeficiente de resistência à difusão de vapor de água de 6,2 para 5,1 (\approx 18 %); nas que contêm 0,1 % (em massa) de agente porogénico a diminuição é de cerca de 49 % (de 6,8 para 3,5).

A porosidade aberta parece ser o parâmetro que mais influencia o coeficiente de resistência à difusão de vapor de água pois o valor mais elevado (3,5) é observado para as amostras com maior porosidade aberta (~ 70%). Este facto é observado na figura 5.26, onde se observa uma dependência exponencial entre as duas variáveis, matematicamente descrita pela equação 5.6.

$$y = 14,938 \exp(-0,021x) \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Onde x corresponde à percentagem de porosidade aberta e y ao coeficiente de resistência à difusão de vapor de água.

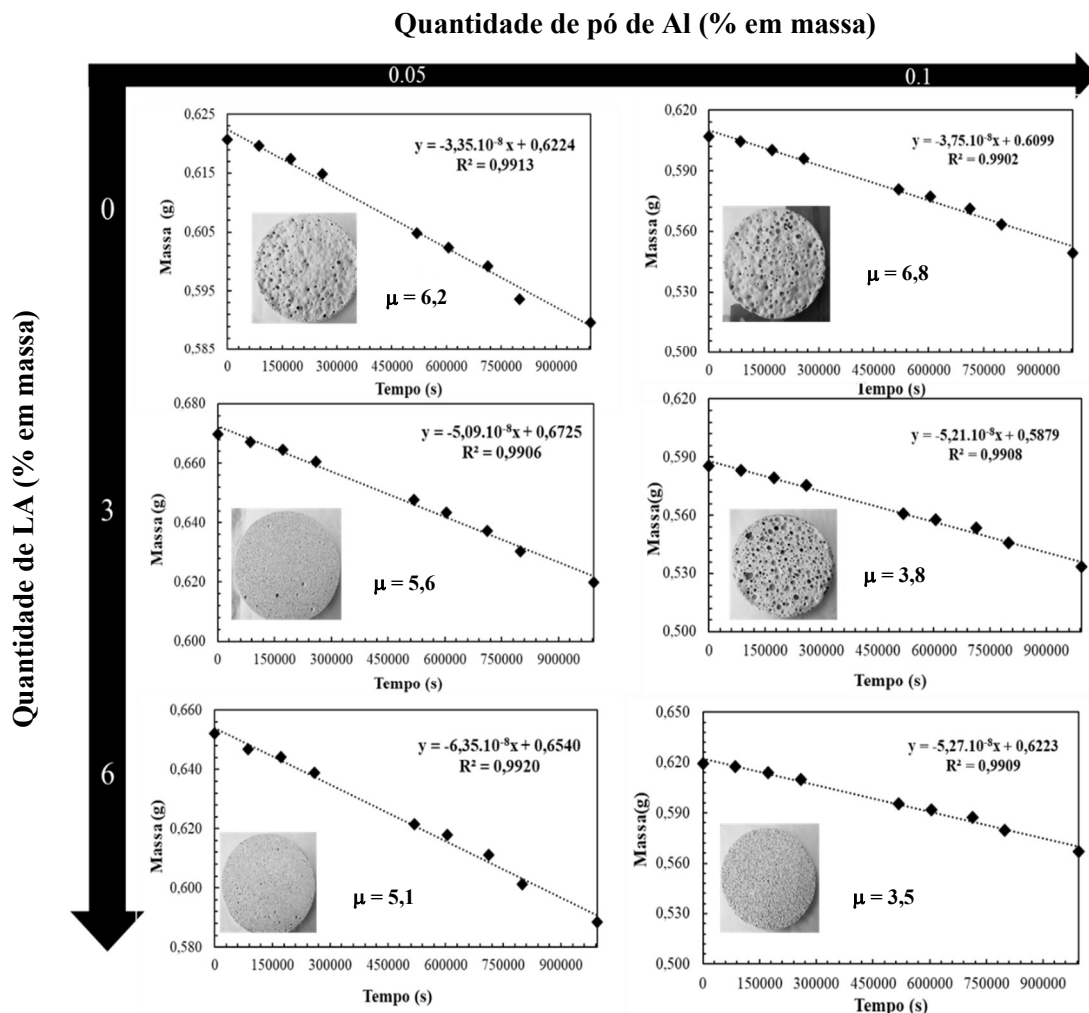


Figura 5.25: Massa de vapor de água que se passa através da amostra *versus* tempo de ensaio e coeficiente de resistência à difusão de vapor de água (μ).

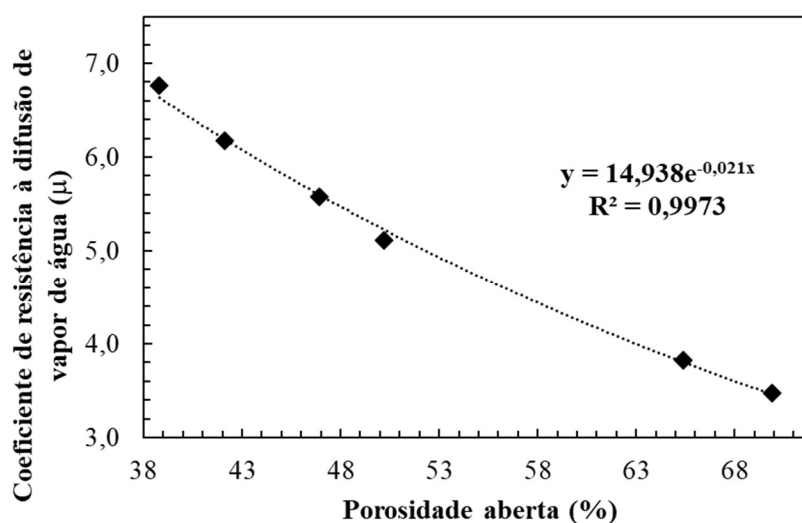


Figura 5.26: Efeito da porosidade aberta no coeficiente de resistência à difusão de vapor de água.

A criação de porosidade aberta foi relatada por outros autores como sendo a principal responsável pela diminuição dos valores de coeficiente de resistência à difusão de vapor de água. Por exemplo, Ducman *et al.* [226] introduziu agregados leves em betão, reduzindo o coeficiente de μ de 84 para 18. A mesma abordagem foi utilizada por Corinaldesi [227] que substituiu a areia em argamassas por tijolos esmagados (porosidade aberta $\sim 49\%$), diminuindo o coeficiente de resistência à difusão de vapor de água de 8,2 para 5,1.

Durante a utilização normal das habitações, a acumulação de vapor de água no interior das mesmas pode originar condensação (especialmente em áreas mais frias e menos ventiladas) o que pode ser prejudicial para a saúde dos moradores (aparecimento de fungos e mofo) e para a salubridade do edifício. Neste contexto, devido ao baixo valor do coeficiente de resistência à difusão de vapor de água, os materiais desenvolvidos são excelentes candidatos para mitigar os problemas de humidade dos edifícios [226].

5.3.2.4.3 Resistência à compressão

A resistência mecânica também é fortemente afetada pela porosidade das amostras [228]. As amostras menos porosas (produzidas sem agente porogénico) exibem maior resistência à compressão (17 MPa) do que as amostras porosas (< 4 MPa, ver tabela 5.3).

Tabela 5.3: Resistência mecânica à compressão e condutividade térmica das amostras de GP porosos e respectivas referências.

Amostra	Pó de Al adicionado (% em massa)	LA adicionada (% em massa)	Resistência mecânica à compressão (MPa)	Condutividade térmica (W/mK)
Referência (sem agente porogénico)	0	0	16,55±0,41	0,316±0,06
		3	17,14±1,21	0,246±0,06
		6	17,64±0,65	0,238±0,03
1 2 3	0,05	0	3,49±0,47	-
		3	3,09±0,67	0,138±0,02
		6	3,04±0,12	0,122±0,08
10 11 12	0,10	0	3,65±0,47	-
		3	2,40±0,30	0,114±0,14
		6	1,92±0,12	0,082±0,03

A tabela 5.4 compara as propriedades do geopolímero mais poroso preparado neste trabalho (formulação 12, 6 % em massa LA e 0,1 % em massa de pó de Al) com os valores encontrados na literatura para amostras obtidas pela mesma técnica (“*direct foaming*”). O precursor aluminossilicato, o agente porogénico e os agentes surfactantes utilizados estão sumariados para facilitar a análise. Ao comparar GP porosos com percentagens de porosidade total semelhantes (entre 81 e 87 %), é evidente que a amostra preparada neste trabalho exhibe uma resistência à compressão mais elevada. Isto facilita o seu manuseamento e transporte, minimizando, assim, os riscos de fratura antes de o material ser aplicado

Tabela 5.4: Resultados reportados na literatura para GP porosos.

Precursor aluminossilicato	Agente porogénico	Agente surfactante	Porosidade total (%)	Resistência à compressão (MPa)	Referência
CVQC	Al	Comercial não especificado	58	3,3	[94]
CVQC	H ₂ O ₂	Dodecil sulfato de sódio	55	2,6	[91]
MK	H ₂ O ₂	Clara de ovo (A4334, 80 %)	81	1,1	[95]
MK e Diatomite	Si	Proteína vegetal	85	1,0	[229]
MK e CVQBF	H ₂ O ₂	Comercial não especificado	81	0,3	[73]
MK	H ₂ O ₂	Tween 80	85	0,6	[230]
MK e CVQBF	Al	Comercial não especificado	87	<1,0	[23]
MK	Al	LA	84	1,9	<i>Este trabalho*</i>

*Resultados da formulação 12 preparada neste trabalho.

CAPÍTULO 6: Preparação e caracterização de argamassas geopoliméricas

6.1 Enquadramento

No capítulo 4 foi estudada a viabilidade da substituição parcial do silicato de sódio por CQCA, o efeito da natureza do catião (Na^+ e K^+) e da concentração de hidróxido alcalino na resistência mecânica das amostras de GPs. Concluiu-se que é possível reduzir a concentração, de 10M para 5M, do hidróxido alcalino e substituir, parcialmente, o silicato de sódio (até 20 % em massa) por CQCA. Os materiais resultantes apresentam uma melhoria significativa das propriedades finais relativamente aos processados sem adição de CQCA. A resistência à compressão das amostras preparadas com 20 % (em massa) de CQCA e curadas durante 28 dias aumentou de 6,2 para 21,7 MPa (KOH 5M) e de 4,6 para 13,4 MPa quando se utilizou NaOH 5M.

Esta redução da alcalinidade, mantendo um desempenho mecânico aceitável, pode ser um fator importante a ter em conta em aplicações reais, contribuirá para diminuir a probabilidade de aparecerem eflorescências e, portanto, fenómenos de degradação e perda da estabilidade estrutural [231,232]. Além disso, tem benefícios económicos óbvios.

Como nas aplicações reais não se usa apenas pasta (ligante), à semelhança dos sistemas à base de cimento comum, foram preparadas argamassas geopoliméricas (AGPs) tendo como base as formulações das pastas mais promissoras. A aplicação em vista é um revestimento exterior, vulgarmente denominadas como argamassas de reboco. Estas argamassas desempenham um papel chave na proteção das edificações contra os agentes de degradação externos como, por exemplo, as mudanças climáticas bruscas, os choques mecânicos e a contaminação ambiental [233,234].

Neste capítulo descreve-se o desempenho das AGPs desenvolvidas face à ação de um agente de degradação: a água. Este foi aferido através de ensaios de absorção de água por capilaridade, ciclos de secagem e permeabilidade ao vapor de água. Por último, avaliou-se a sua durabilidade a ciclos de gelo e degelo, tendo-se para tal, avaliado as propriedades físicas e mecânicas das amostras após estes ensaios.

6.2 Procedimento experimental

6.2.1 Materiais e composições das argamassas geopoliméricas

As composições das AGPs apresentadas na tabela 6.1, usam as pastas referenciadas com os números 10 a 18 indicadas no capítulo 4 (tabela 4.4). O agregado utilizado foi uma areia normalizada fornecida pela Weber (ver figura 6.1), cuja distribuição granulométrica está patente na figura 6.2. Nas misturas a razão mássica pasta/areia é de 1:4.



Figura 6.1: Areia normalizada utilizada na preparação das AGPs.

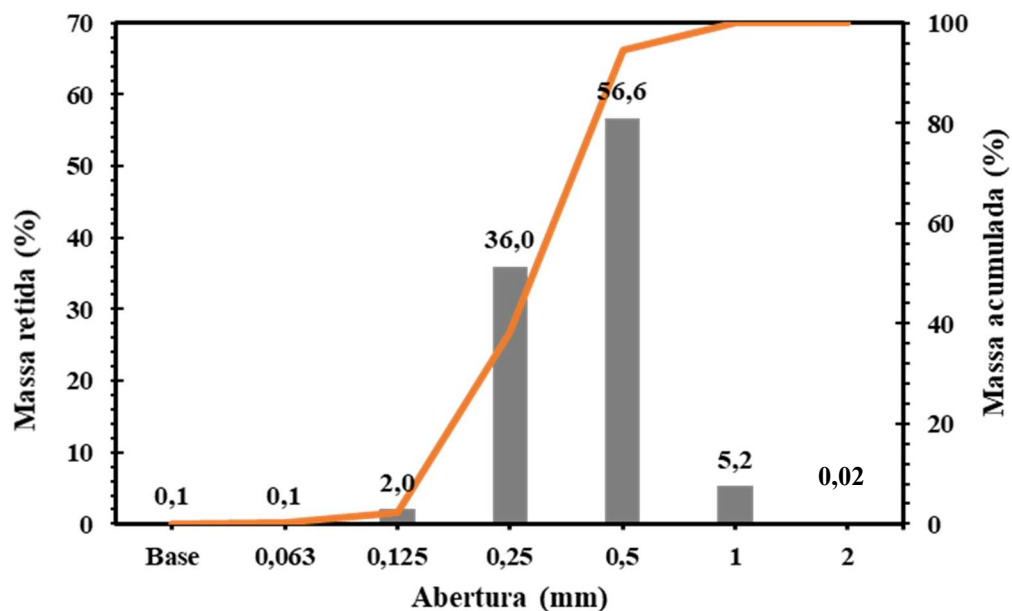


Figura 6.2: Distribuição granulométrica da areia utilizada.

Tabela 6.1: Composição das AGPs preparadas.

Formulação	Concentração de KOH (M)	CQCA (% em massa)	Razão molar (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Razão molar (H ₂ O/K ₂ O)	Razão mássica pasta/areia
1	5	0	3,3	20,5	1/4
2		10	3,5	20,4	
3		20	3,7	20,2	
4	7,5	0	3,3	18,8	
5		10	3,5	18,6	
6		20	3,7	18,3	
7	10	0	3,3	15,6	
8		10	3,5	15,2	
9		20	3,7	14,8	

6.2.2 Obtenção das argamassas geopoliméricas

A preparação e as condições de cura das AGPs foram semelhantes às utilizadas na preparação das respectivas pastas (ver capítulo 4 seção 4.2.2). Foi necessária apenas mais uma etapa na qual foi adicionada a areia calibrada à pasta, recorrendo à mistura mecânica do conjunto durante 1 minuto a 180 rpm (ver figura 6.3).

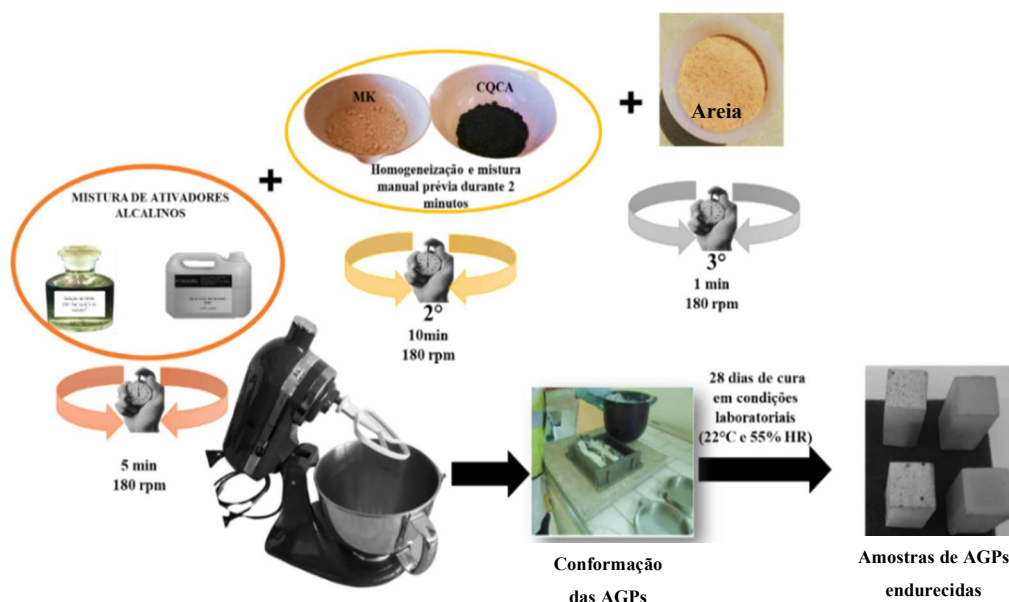


Figura 6.3: Protocolo experimental seguido na preparação das AGPs.

6.2.3 Métodos de caracterização

O desempenho das AGPs após 28 dias de cura foi aferido recorrendo aos ensaios patentes na figura 6.4. Os métodos utilizados na avaliação da permeabilidade ao vapor de água, desempenho mecânico, densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água e consistência por espalhamento já foram descritos no procedimento experimental dos capítulos 4 e 5.

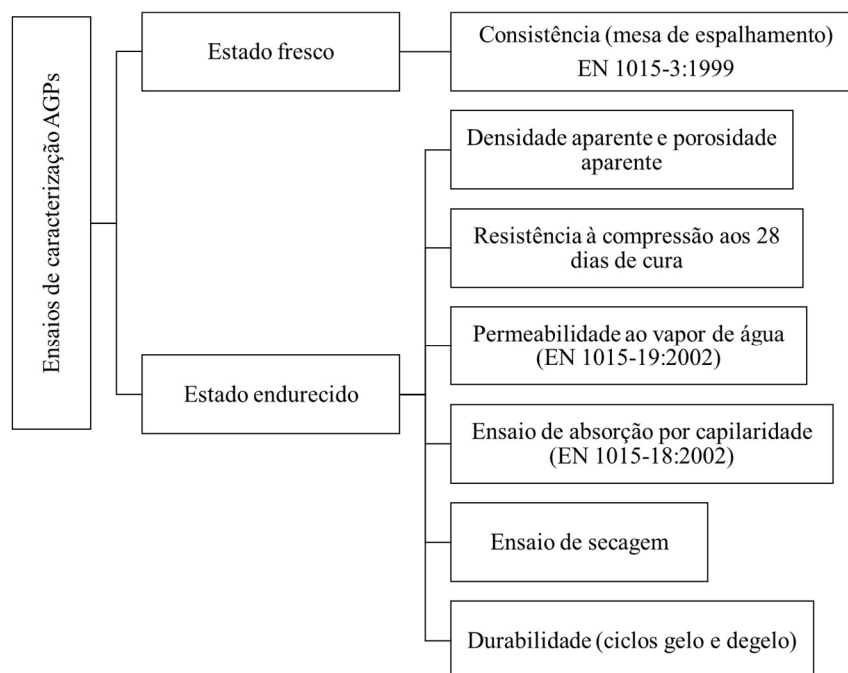


Figura 6.4: Métodos utilizados na caracterização das AGPs preparadas.

6.2.3.1 Ensaio de absorção de água por capilaridade

A determinação da absorção de água por capilaridade das AGPs foi efetuada em amostras com 40x40x80 mm³ e foi realizada, em duplicado, segundo a norma portuguesa NP EN 1015-18:2002 [235]. Para tal, as amostras foram previamente secas numa estufa a 60°C e arrefecidas, até à temperatura ambiente, num exsiccador. De seguida foram colocadas sobre uma esponja absorvente com uma altura de água destilada de aproximadamente 5 mm acima da esponja (Figura 6.5). A face mais rugosa ficou em contacto com a água. As amostras foram pesadas, após intervalos de tempos curtos, até que a amostra atingisse a saturação (não se registasse variação do peso). Antes de proceder às pesagens o excesso de água da face do provete em contato direto com a água foi retirado com um pano húmido.



Figura 6.5: Provetes de AGPs usados no ensaio de absorção de água por capilaridade.

O coeficiente de capilaridade referente à primeira fase da absorção de água, o qual representa a velocidade no período inicial (entre os 10 e 90 minutos de ensaio), foi determinado de acordo com a norma portuguesa NP EN 1015-18:2002, segundo a equação 6.1 [235].

$$C = \frac{(m_2 - m_1)}{A(\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1})} \times 10^3 \quad (\text{Eq.6.1})$$

Onde:

m_2 = massa dos provetes aos 90 minutos (g).

m_1 = massa dos provetes aos 10 minutos (g).

A = área dos provetes (mm^2).

t_2 = 90 minutos.

t_1 = 10 minutos.

O valor assintótico da quantidade máxima de água absorvida, que traduz o comportamento para tempos de exposição mais prolongados, também foi calculado.

6.2.3.2 Ensaio de secagem

Nos ensaios de secagem utilizaram-se os provetes de AGPs usados nos ensaios de absorção de água por capilaridade. Para tal, as amostras foram colocadas num tabuleiro, expondo ao

ar a face contrária à que esteve imersa em água no ensaio de capilaridade. O ensaio foi realizado em condições laboratoriais (temperatura 20 ± 2 °C e humidade relativa 55 ± 5 %). As massas dos provetes foram registadas, no mínimo uma vez por dia, até se atingir um valor constante. A resistência à secagem das amostras de AGPs foi quantificada através do índice de secagem (I_s) apresentado na equação 6.2.

$$I_s = \frac{\int_{t_0}^{t_f} f(w) dt}{w_0 \times t_f} \quad (\text{Eq.6.2})$$

Onde:

w_0 = Teor de água no interior do provete saturado (% em massa).

w_i = Teor de água no interior do provete de AGP no instante i (% em massa).

t_f = Tempo de secagem (h).

6.2.3.3 Ensaio de resistência aos ciclos gelo/degelo

A avaliação da resistência aos ciclos gelo/degelo foi efetuada seguindo as condições (temperatura e número de ciclos) relatadas em diversos trabalhos com argamassas [236,237]. Para cada composição testaram-se doze provetes com $40 \times 40 \times 40$ mm³, e realizaram-se 25 ciclos. Cada ciclo é composto por três etapas:

- ✓ Imersão dos provetes em água destilada à temperatura de 20 ± 2 °C, até ocorrer a sua total saturação 12 provetes para cada lote.
- ✓ Colocação num congelador (-20 ± 2 °C) durante 24 horas.
- ✓ Secagem numa estufa a 60°C durante 24 horas.

No final de cada 5 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos) foram registadas as massas de todas as AGPs e traçadas as curvas de perda de massa em função do número de ciclos. Também foi determinada as densidades aparentes, absorções de água e resistências à compressão. A microestrutura das amostras sujeitas 15 e 25 ciclos de gelo/degelo foi comparada com a respetiva amostra de referência, recorrendo a um microscópio ótico.

Para avaliar o efeito dos 15 e dos 25 ciclos nas propriedades finais das AGPs foi calculado o fator de degradação (F_d) segundo a equação 6.3:

$$F_d(\%) = \frac{(P_{ref} - P_i)}{P_{ref}} \times 100 \quad (\text{Eq.6.3})$$

Onde:

P_{ref} = valor da propriedade da amostra de referência.

P_i = valor da propriedade após 15 ou 25 ciclos de gelo/degelo.

6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Consistência das argamassas geopoliméricas

A figura 6.6 mostra o espalhamento das composições de AGPs preparadas. O valor varia entre 226 mm e 168 mm, para as formulações 1 (sem adição de CQCA e KOH 5M) e 9 (20 % em massa de CQCA e KOH 10M), respetivamente.

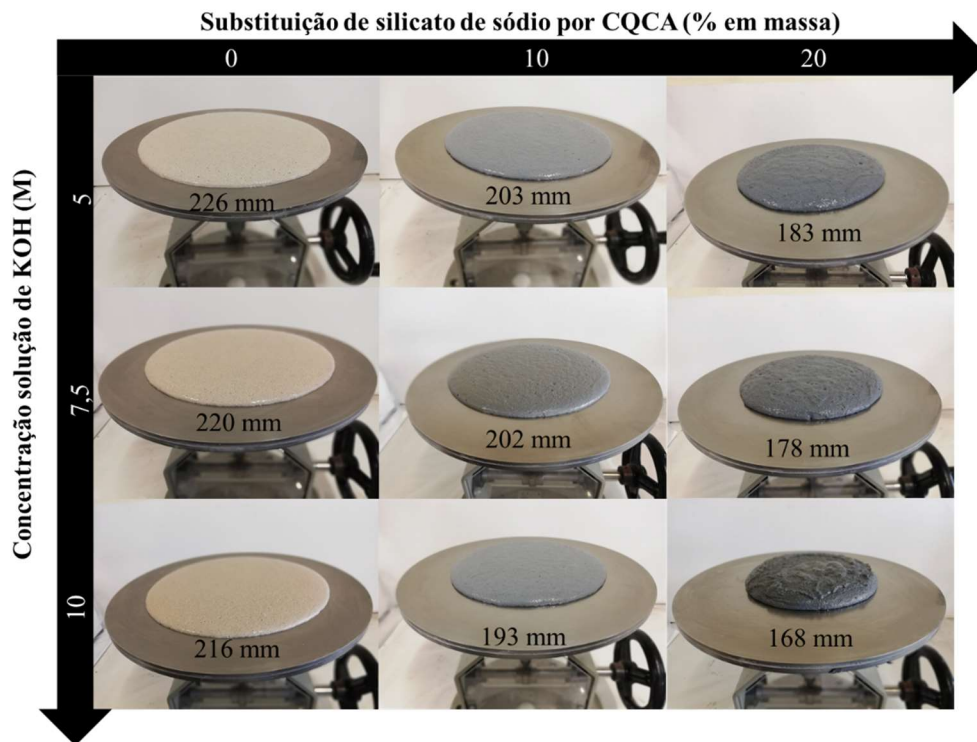


Figura 6.6: Pastas de AGPs após o ensaio de espalhamento e respetivo valor de espalhamento.

Existe uma diminuição clara do valor da consistência das AGPs com o aumento do teor de substituição do silicato de sódio pelas CQCA e com o incremento da concentração de KOH. Este decréscimo é devido às características físico químicas das partículas de CQCA, em especial a sua elevada área superficial específica ($26,5 \text{ m}^2/\text{g}$) e reduzida granulometria ($D_{50} = 9,73 \text{ }\mu\text{m}$). Além disso, o carácter adsorvente da cinza contribui para sequestrar alguma água, tornando as misturas menos fluidas [238,239]. Os gráficos apresentados na figura 6.7

mostram estas tendências. Na figura 6.7a observa-se uma diminuição do valor do espalhamento de cerca de 4,4% (sem CQCA), 5,2% (10 % em massa de CQCA) e 4,1% (20 % em massa de CQCA) com o aumento da concentração de KOH. Esta diminuição é mais significativa com o incremento da substituição de silicato de sódio por CQCA até 20 % em massa, de 23,5% (KOH 5M), 22,7% (KOH 7,5M) e 23,1%e (KOH 10M), como mostra a figura 6.7b.

Segundo a norma europeia EN 1015:2 (1998) [240], o valor do espalhamento de uma argamassa de cal hidráulica e de cimento para revestimentos exteriores deve situar-se entre 165 e 185 mm para densidades aparentes superiores a 1200 kg/m³. Neste sentido, as AGPs com 20% em massa de CQCA apresentam os valores de espalhamento mais próximos das argamassas de ligantes comerciais. As restantes formulações de AGPs preparadas apresentam espalhamentos entre 226 mm e 193 mm, valores superiores aos apresentados pelas argamassas comerciais utilizadas para esta função.

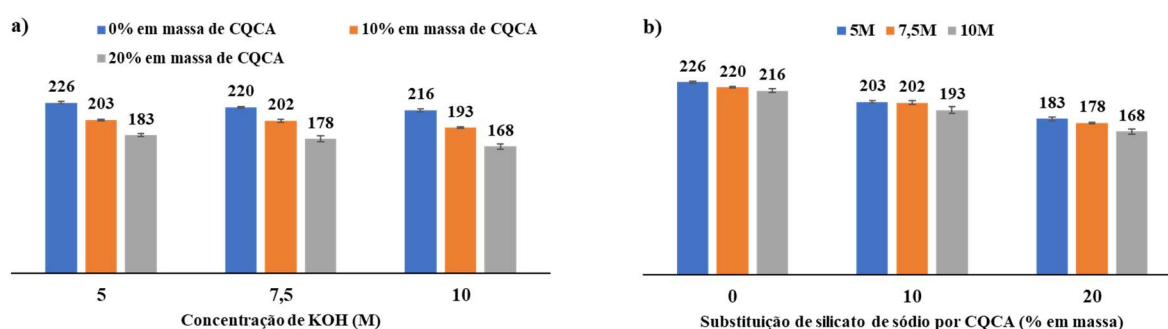


Figura 6.7: Efeito da concentração do KOH e da substituição de silicato de sódio por CQCA na consistência das pastas de AGPs.

6.3.2 Desempenho das AGPs face à ação da água

A impermeabilidade de uma argamassa de revestimento exterior é definida pela sua capacidade de impedir a entrada da água do exterior e pela capacidade de libertação, por secagem, da água em excesso. De acordo com a literatura [233,241], o revestimento ideal deve ter um elevada permeabilidade ao vapor de água e um baixo coeficiente de capilaridade para que a água absorvida por ação direta de agentes externos como, por exemplo, a chuva seja seca rapidamente.

Na tabela 6.2 estão sumariados os valores dos parâmetros que avaliam o desempenho, em termos de permeabilidade ao vapor de água, das formulações de AGPs preparadas, nomeadamente o coeficiente de resistência à difusão de vapor de água e a permeabilidade. A análise desta tabela permite concluir que quanto maior é a permeabilidade ao vapor de água, menor é o coeficiente de resistência à difusão de vapor de água. A formulação 1 é a que apresenta o maior valor para a permeabilidade ($2,79 \cdot 10^{-11}$ kg/m.s.Pa) e o menor valor para a resistência à difusão de vapor de água (6,5). No extremo oposto está a formulação 9 que origina a AGPs mais impermeável, ou seja, com o menor valor de permeabilidade ($0,78 \cdot 10^{-11}$ kg/m.s.Pa) e o maior valor da resistência à difusão de vapor de água (19,3). Segundo a norma EN 998-1 (CEN, 2010) [242] o μ deve ser inferior a 15. Assim, todas as formulações de AGPs desenvolvidas, exceto as 7, 8 e 9, cumprem as especificações da norma. O aumento do teor de substituição do silicato de sódio pelas CQCA permite melhorar a capacidade de impermeabilização ao vapor de água das AGPs, independentemente da concentração de KOH utilizada. A substituição de silicato de sódio por 10 % em massa da CQCA tem um forte impacto nos valores do coeficiente de resistência à difusão de vapor de água (μ) observando-se um incremento de 101,5 %, 38,5 % e 17,4 %, respetivamente, para as formulações preparadas com 5M, 7,5M e 10M de KOH. O aumento da quantidade de CQCA (20 % em massa) torna este efeito menos expressivo, observando-se um incremento de 2,2 % (5M), 2,7 % (7,5M) e 4,7 % (10M) em relação às formulações com 10 % em massa. Além disso, o efeito das CQCA no valor de resistência à difusão de vapor de água é atenuado com o aumento da concentração de KOH, sendo os incrementos 106,2 % (5M), 29,7 % (7,5M) e 21,2 % (10M) para substituições de silicato de sódio por CQCA de 20 % em massa.

Tabela 6.2: Resultados da permeabilidade ao vapor de água e do coeficiente de resistência à difusão de vapor de água.

Formulações	Substituição de silicato de sódio por CQCA (% em massa)	KOH (M)	Permeabilidade ao vapor de água ($\times 10^{-11}$) (kg/m.s.Pa)	Coefficiente de resistência à difusão de vapor de água (μ)
1	0	5	2,79	6,5
2	10		1,42	13,1
3	20		1,38	13,4
4	0	7,5	1,51	10,4
5	10		1,19	14,4
6	20		1,17	14,8
7	0	10	1,10	15,4
8	10		0,92	18,4
9	20		0,78	19,3

A figura 6.8 mostra a variação, observada durante o ensaio de absorção de água por capilaridade, da massa por unidade de área das amostras de AGPs em função do tempo. O aumento da concentração de KOH promove, na fase inicial do ensaio, uma diminuição do declive da curva o que traduz um decréscimo da velocidade de absorção de água.

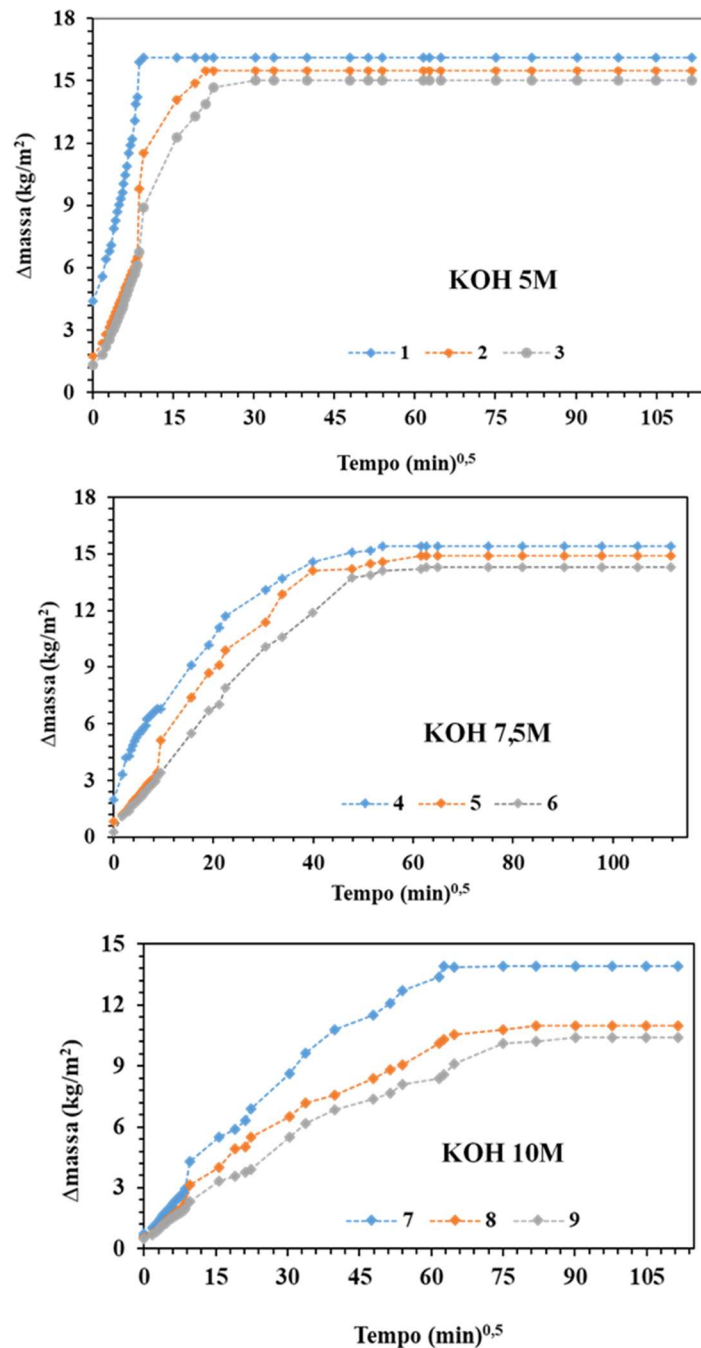


Figura 6.8: Absorção de água por capilaridade das formulações preparadas com distintas soluções de KOH.

As amostras preparadas sem CQCA e com KOH 10M (formulação 4) e 7,5M (formulação 7), demoram, aproximadamente 47 (4210 minutos) e 32 (2908 minutos) vezes mais tempo a atingir a saturação do que a formulação preparada com a solução 5M de KOH (90 minutos—formulação 1).

Uma tendência semelhante é observada nas amostras em que o silicato de sódio foi substituído por 20 % (em massa) de CQCA. O tempo necessário para atingir a saturação das amostras aumenta 4,9 (5M), 1,3 (7,5M) e 2,4 (10M) vezes, relativamente ao das formulações de AGPs preparadas sem CQCA. Consta-se ainda que, a quantidade máxima de água absorvida por unidade de área diminui com o incremento da concentração de KOH e com a substituição do silicato de sódio (até 20 % em massa, ver tabela 6.3) por CQCA, ocorrendo um decréscimo de 6,8 % (5M), 7,1 % (7,5M) e 10,7 % (10M), relativamente às formulações sem CQCA. Esta diminuição da velocidade de absorção de água pode ser explicada pelos valores obtidos para o coeficiente de capilaridade.

A incorporação das CQCA provoca uma diminuição deste coeficiente e, portanto, um decréscimo da velocidade na primeira etapa de absorção de água, denominado humedecimento, de cerca de 51,4 % (5M), 39,6 % (7,5M) e 42,3 % (10M) relativamente às formulações sem CQCA. Por outro lado, o ligeiro decréscimo da quantidade máxima de água absorvida pode ser devido à presença nas CQCAs de resíduos de carbono de carácter hidrofóbico, no entanto, a razão principal é o fato de as amostras exibirem uma menor porosidade aparente (ver tabela 6.3) [243].

Segundo a norma NP EN 998-1 (CEN, 2010) [242], o coeficiente de capilaridade do material deve ser inferior a $0,2 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$ para condições de exposição severa, e inferior a $0,4 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$ para exposição a chuva moderada.

A utilização das CQCA, como substituto do ativador químico (silicato de sódio), melhora significativamente o desempenho das amostras de AGPs em termos de absorção de água por capilaridade. Com base nos valores apresentados na tabela 6.3 e nos limites superiores especificados pela norma NP EN 998-1 (CEN, 2010), as formulações 8 e 9 suportam condições de chuva severa e as formulações 5, 6 e 7 são adequadas para revestimentos exteriores expostos a chuva moderada.

Uma maior porosidade aparente traduz-se numa maior interligação entre a rede de poros do material, o que facilita a saída da água do interior das amostras. Este fato pode ser observado nos resultados sumariados na tabela 6.3: a formulação 1 possui maior porosidade aparente

(22,7 %) e menor índice de secagem (0,092 kg/m²h); a formulação 9 exibe a menor porosidade aparente (16,2%) e o maior índice de secagem (0,124 kg/m²h). A figura 6.9 mostra a correlação linear inversa entre estas duas propriedades.

Comparando com os estudos encontrados na literatura [244,245] e tendo em conta que ainda não existe legislação sobre este parâmetro, as AGPs desenvolvidas apresentam valores para o índice de secagem entre 0,092 e 0,124 kg/m²h, ou seja, muito inferiores aos apresentados por argamassas de revestimento exterior de cal aérea e hidráulica (índice de secagem > 0,22 kg/m²h). Esta diferença é significativamente atenuada quando são adicionados aditivos, nomeadamente, introdutores de ar (0,13 kg/m².h), pozolanas (0,18 kg/m².h) ou misturas dos dois materiais (0,14 kg/m².h).

Tabela 6.3: Valores de porosidade aparente, coeficiente de capilaridade, absorção de água e índice de secagem.

Formulação	Substituição do silicato de sódio por CQCA (% em massa)	Concentração de KOH (M)	Porosidade aparente (%)	Coefficiente de capilaridade (kg/m ² .min ^{0,5})	Absorção de água máxima por capilaridade (kg/m ²)	Índice de secagem (kg/m ² .h)
1	0	5	22,7±0,9	1,44±0,03	16,1±0,1	0,092
2	10		20,1±0,7	0,73±0,09	15,5±0,2	0,104
3	20		19,2±1,1	0,70±0,03	15,0±0,1	0,113
4	0	7,5	20,4±1,3	0,48±0,07	15,4±0,2	0,102
5	10		19,9±0,3	0,31±0,04	14,9±0,1	0,112
6	20		18,9±0,8	0,29±0,05	14,3±0,6	0,117
7	0	10	18,5±0,5	0,26± 0,02	13,9±0,1	0,119
8	10		16,9±0,2	0,19±0,03	12,6±0,3	0,122
9	20		16,2±0,7	0,15±0,02	12,4±0,2	0,124

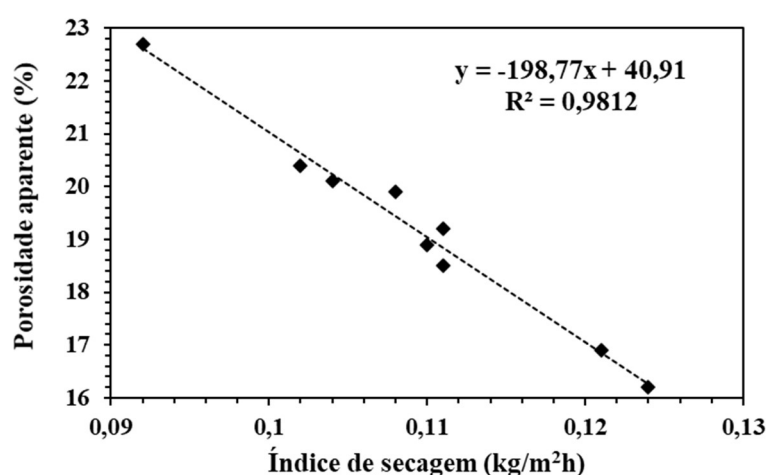


Figura 6.9: Correlação entre a porosidade aparente e o índice de secagem das AGPs preparadas.

6.3.3 Resistência aos ciclos de gelo/degelo

A evolução da perda de massa das amostras com o número de ciclos de gelo/degelo está patente na figura 6.10.

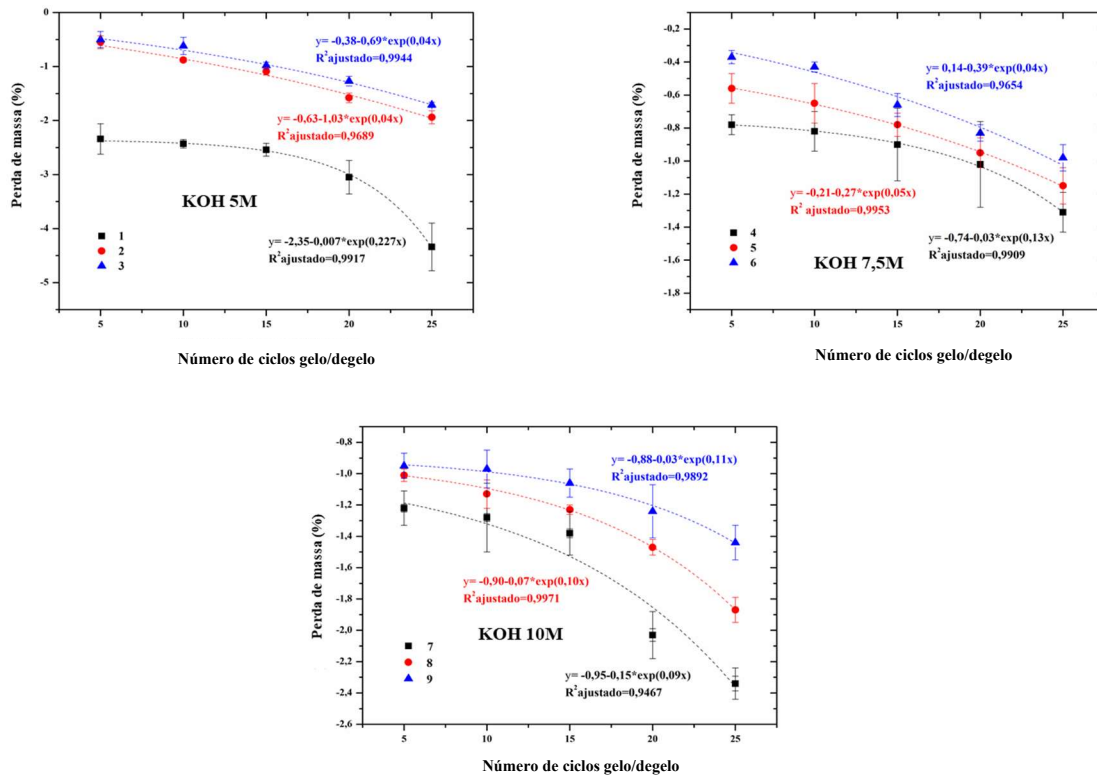


Figura 6.10: Evolução da perda de massa das formulações de AGPs preparadas com soluções de KOH distintas.

Em geral, observa-se uma perda de massa para todas as composições de AGPs, que aumenta com o incremento da concentração do ativador alcalino. Esta perda de massa pode ser devida à lixiviação de compostos alcalinos por combinar na estrutura geopolimérica [246,247]. Ao fim de 15 ciclos de gelo/degelo, as composições preparadas com a solução de KOH, independentemente da concentração do ativador, apresentam perdas de massa da mesma ordem de grandeza (entre 0,66 % e 2,54 %). Os valores de perda de massa também mostram que a utilização das CQCA, como substituto parcial do ativador alcalino, aumenta a resistência das argamassas aos ciclos de gelo/degelo. Esta tendência é mais expressiva nas composições preparadas com a solução de KOH menos concentrada (5M, formulação 3).

A perda da integridade das amostras é confirmada pelas imagens, obtidas por microscopia ótica, das amostras após 15 ciclos de gelo/degelo apresentadas nas figuras 6.11 - 6.19. Durante a etapa de saturação das amostras com água destilada, a água fica retida nos microporos e, durante os períodos de congelamento, o seu volume aumenta (9 %). Este fenómeno gera tensões e microfissuras no interior das amostras, as quais tendem a propagar-se e a aumentar de tamanho com a repetição dos ciclos gelo/degelo. Assim, podem ocorrer danos estruturais moderados, como se pode observar nas imagens da composição 1 apresentadas na figura 6.11 [136].

Os provetes da formulação 1 (sem CQCA e com KOH 5M) exibem várias macro fissuras superficiais e perda de alguns dos componentes como os agregados. O aumento da incorporação de CQCA (10 e 20 % em massa) promove uma redução significativa na profundidade e na severidade das macro fissuras, como mostram as figuras 6.12 e 6.13. As outras composições não revelam este tipo de degradação superficial (ver figuras 6.14-6.19) após 15 ciclos de gelo/degelo.

Ao fim de 25 ciclos, nas argamassas com KOH 5M (Figura 6.10), a perda de massa aumenta para 4,34, 1,71 e 1,52 % (formulação 1, 2 e 3), o que se traduz numa enorme perda da integridade superficial da formulação 1 relativamente as formulações 2 e 3 (figuras 6.20, 6.21 e 6.22.)

As formulações 4, 5 e 6 (figuras 6.23, 6.24 e 6.25) em que a concentração do KOH é 7,5M, apresentam perdas de massa pouco significativas, da mesma ordem de grandeza das formulações 2 e 3 (1,31-0,98 %, figura 6.10), e mantêm a coesão estrutural.

Na superfície das amostras preparadas com a solução 10 M e com CQCA (formulações 8 e 9) podem ser observadas eflorescências (ver figuras 6.27 e 6.28), o que pode explicar a perda de massa destas formulações (1,3 e 1,8 %), devido à saída do excesso de álcalis. A maior perda de massa observada para a formulação 7 (sem CQCA), 2,4 %, explica o surgimento de fissuras e, portanto, perda de integridade (figura 6.26).

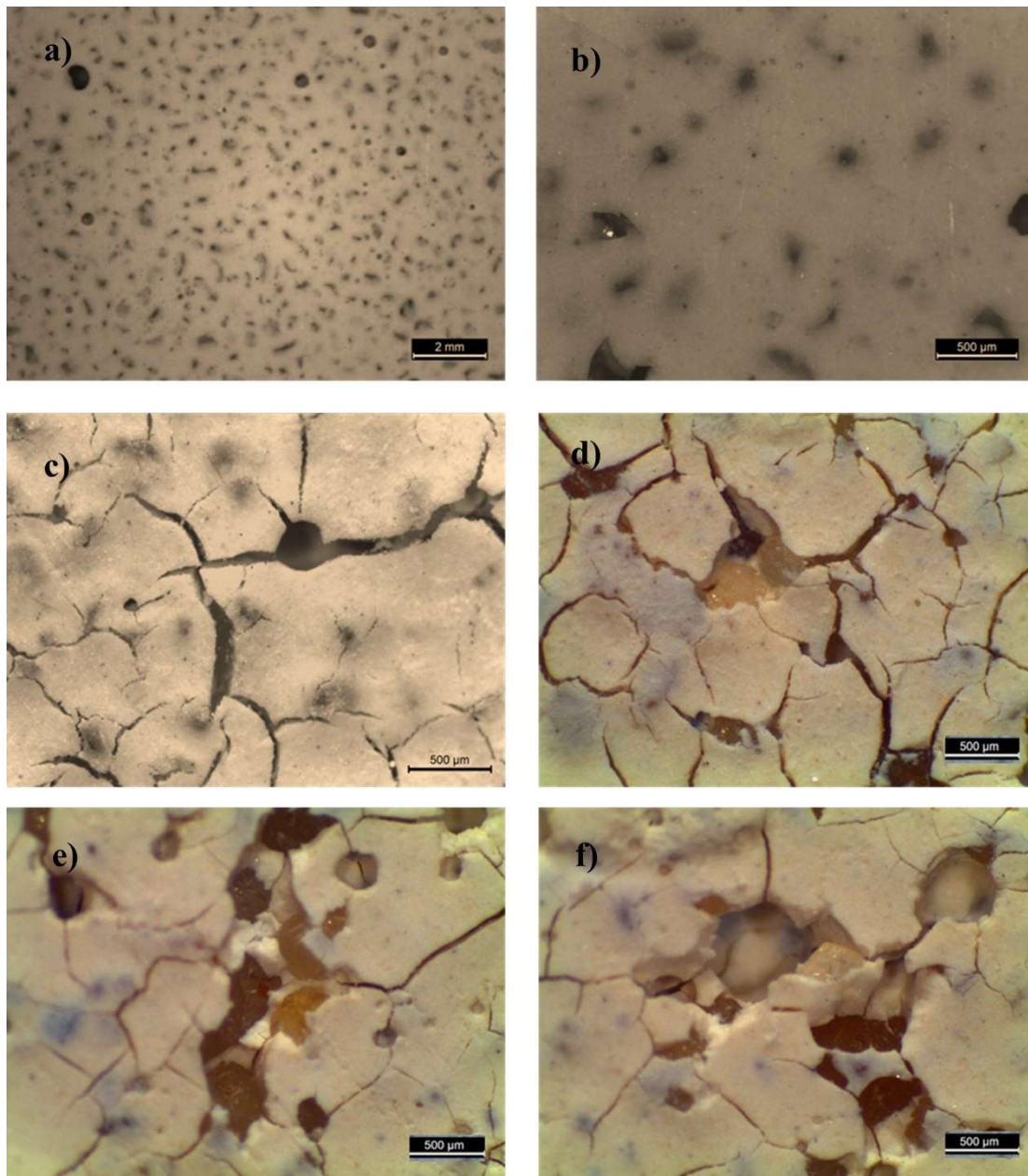


Figura 6.11: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 1: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.

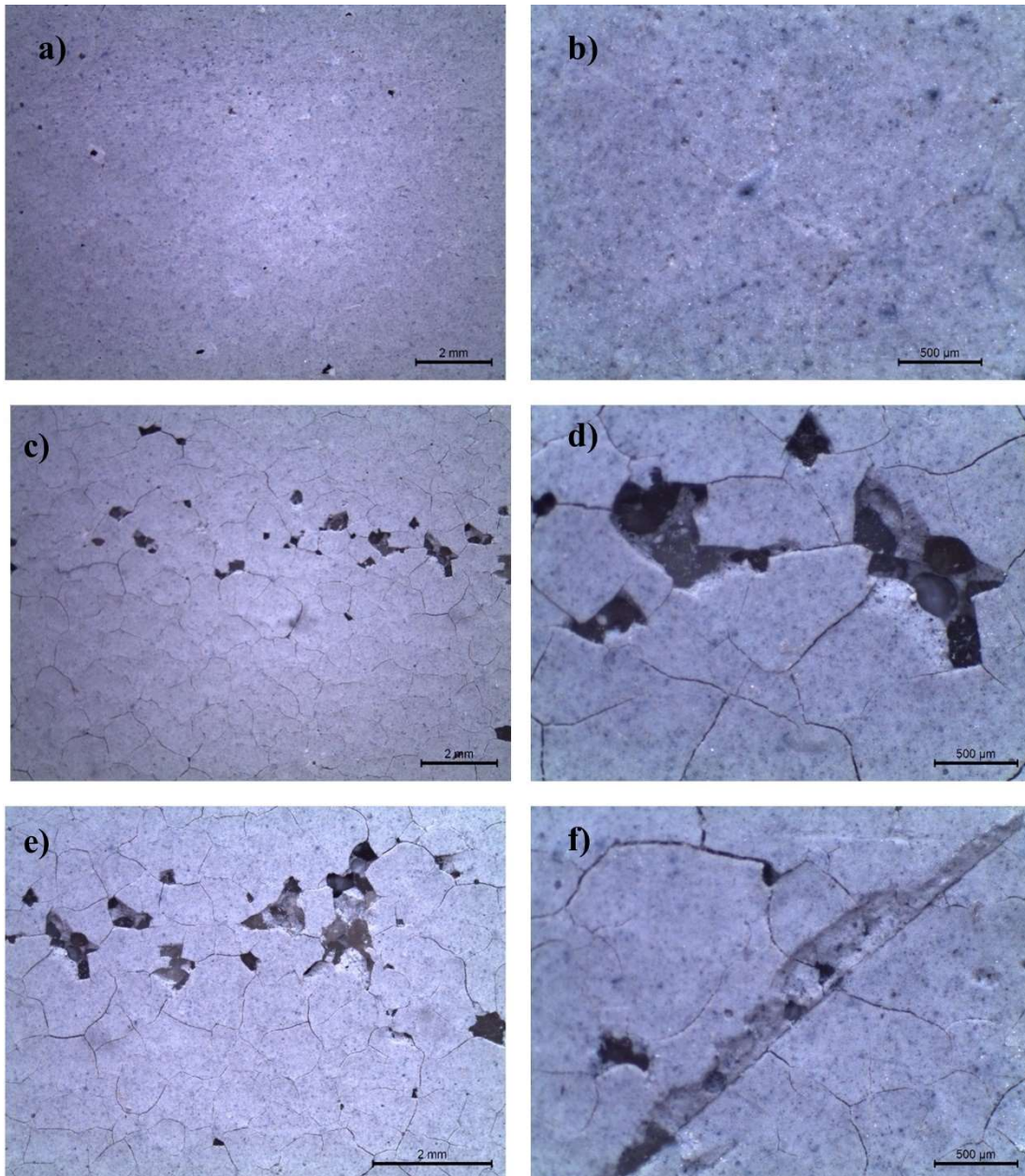


Figura 6.12: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 2: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.

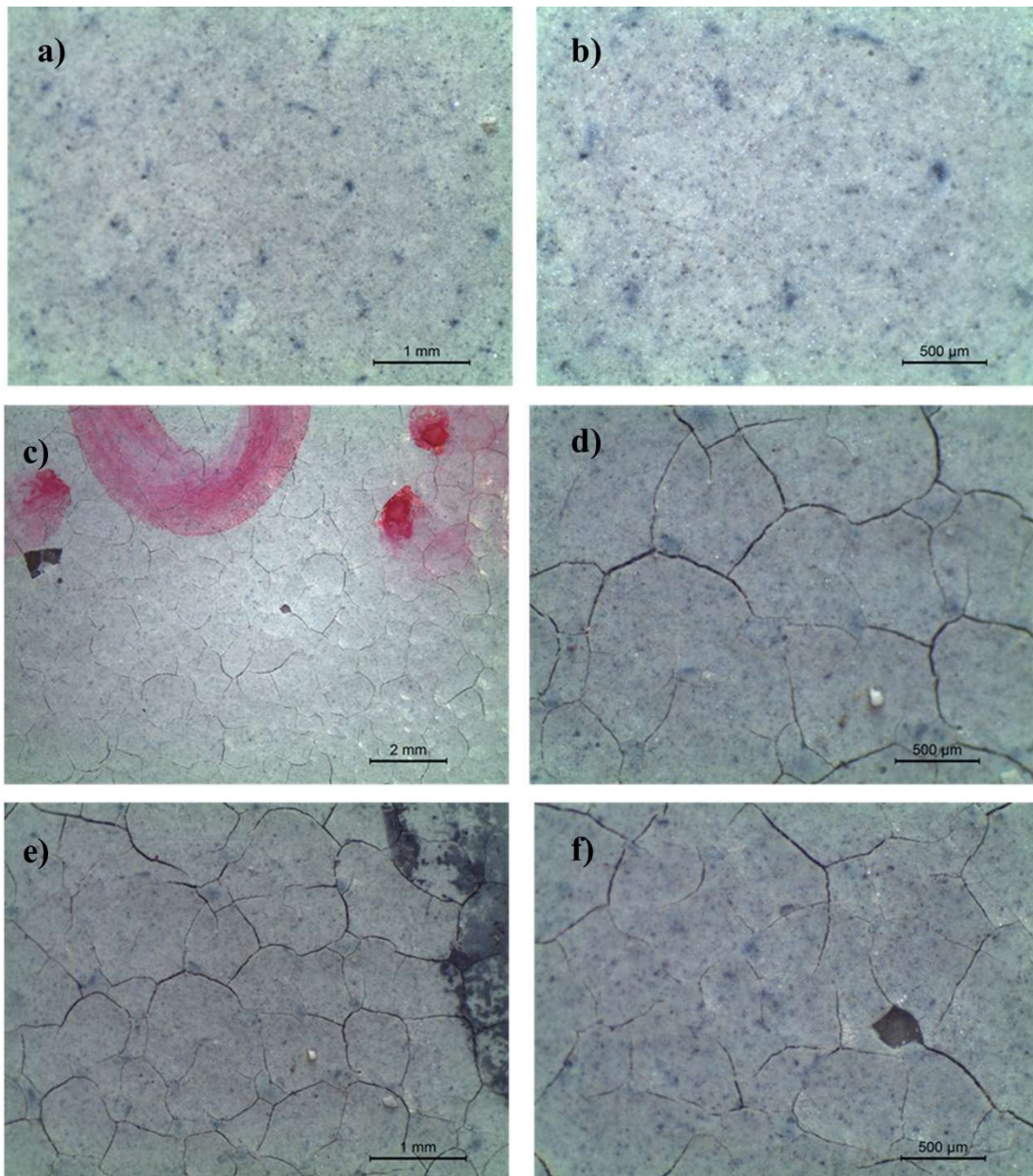


Figura 6.13: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 3: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.

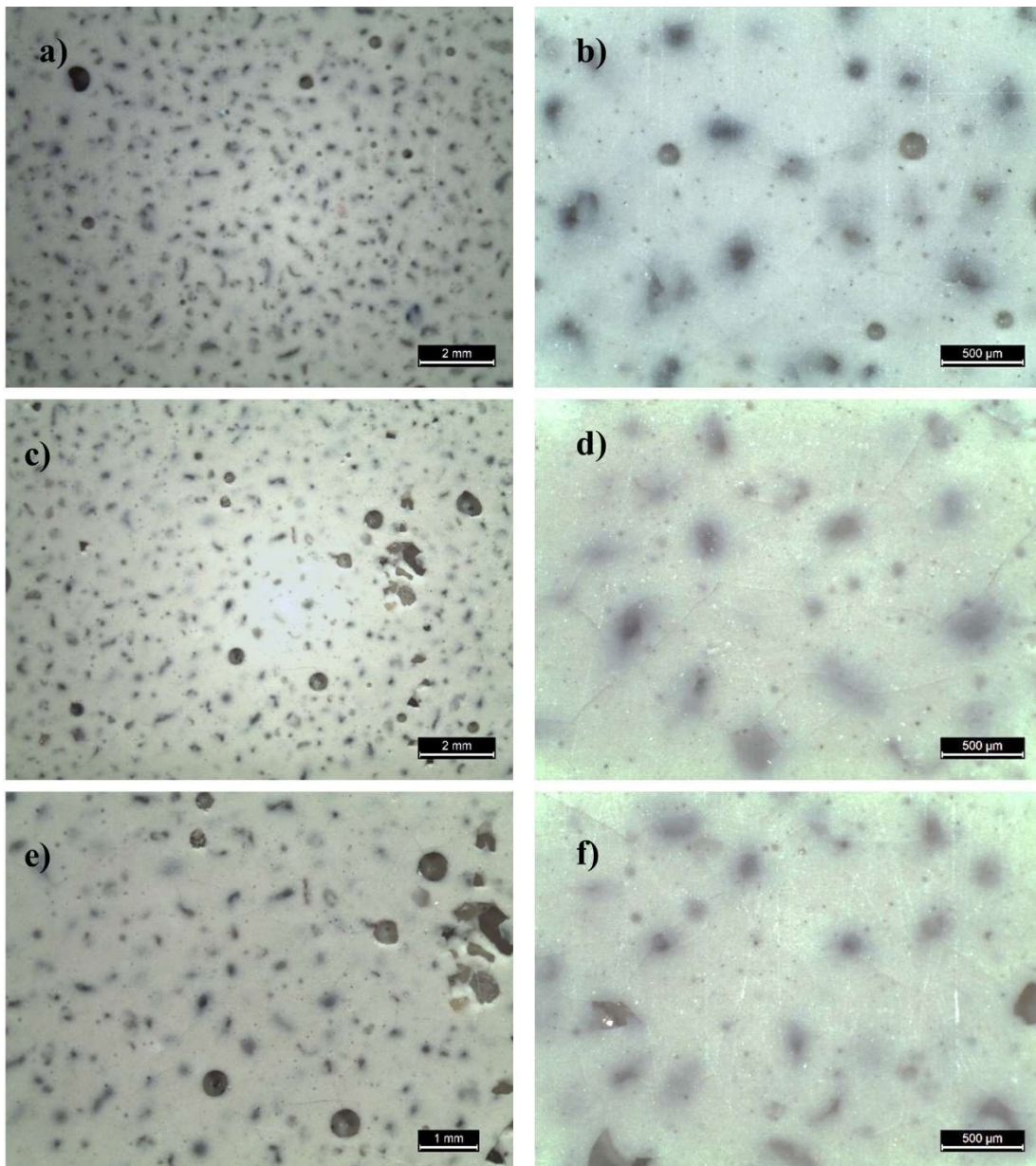


Figura 6.14: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 4: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.

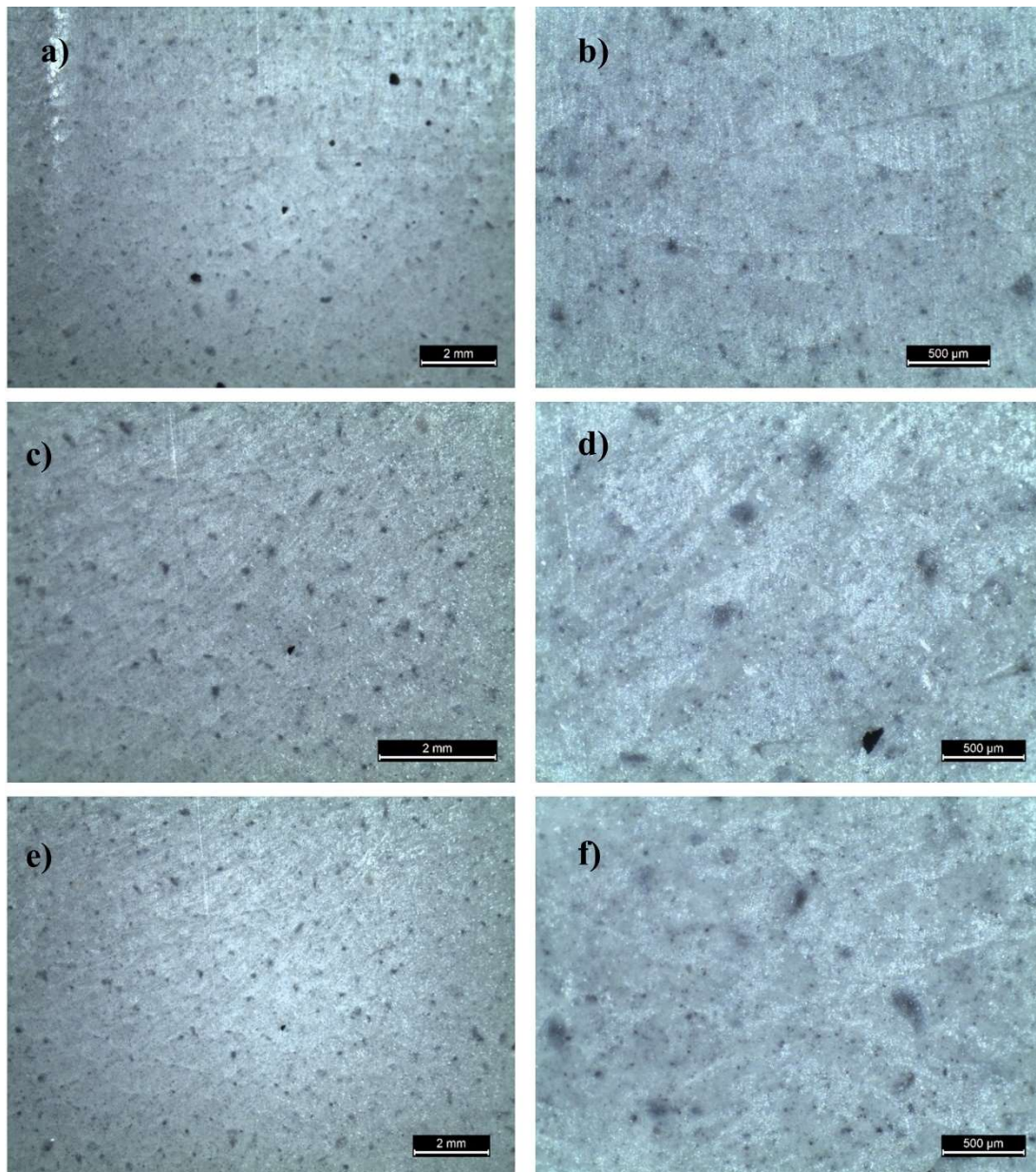


Figura 6.15: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 5: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.

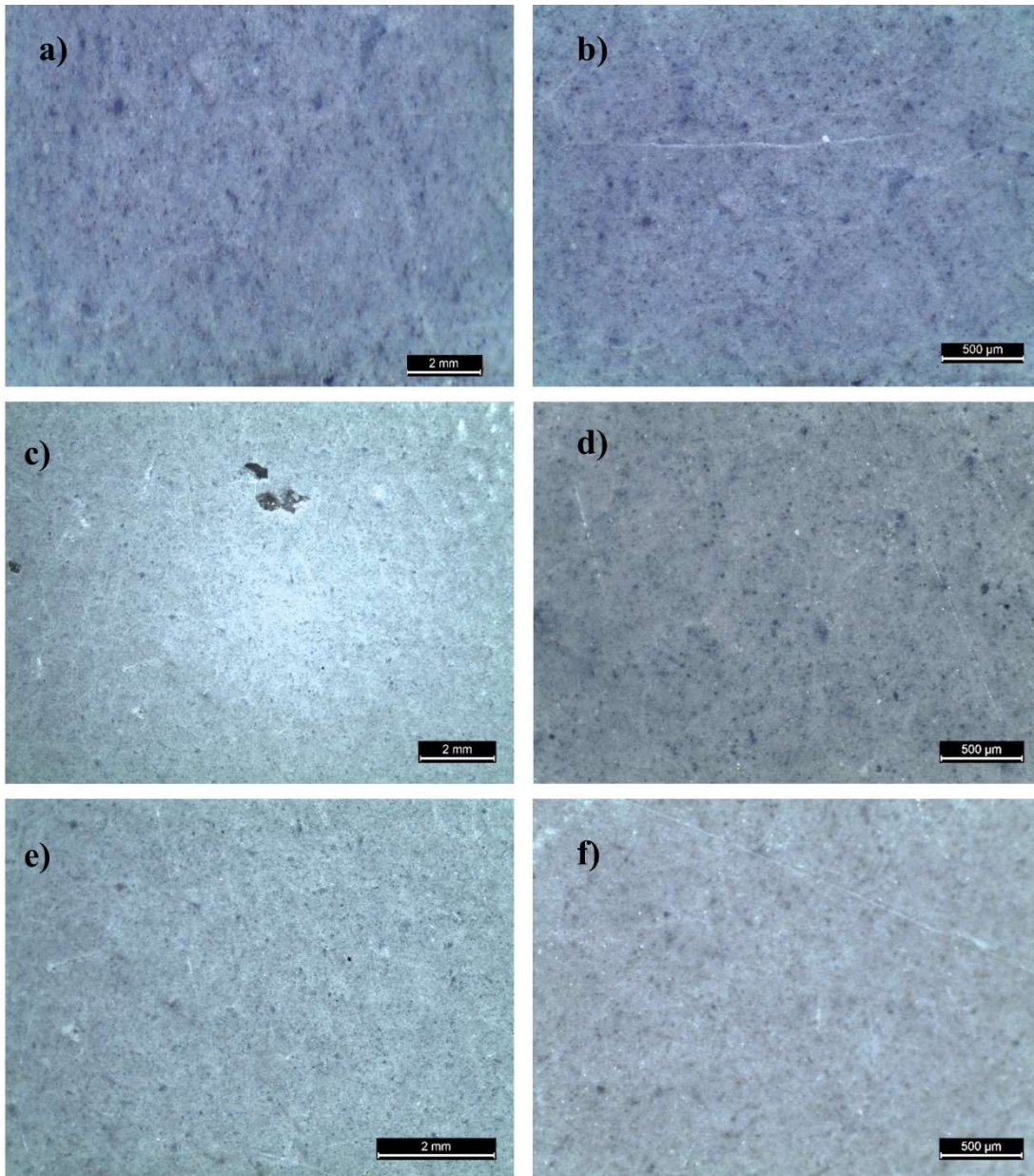


Figura 6.16: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 6: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.

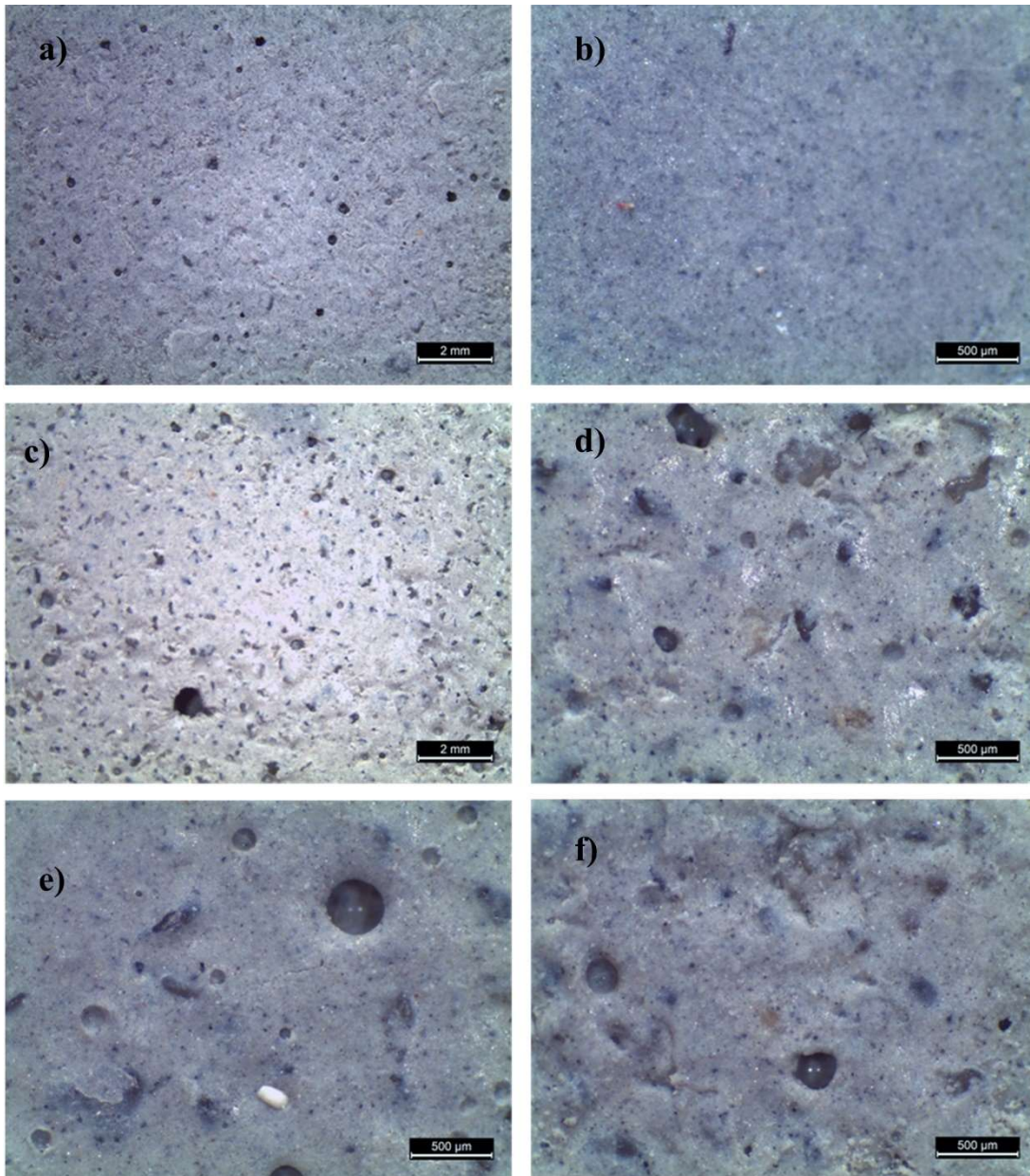


Figura 6.18: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 8: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.

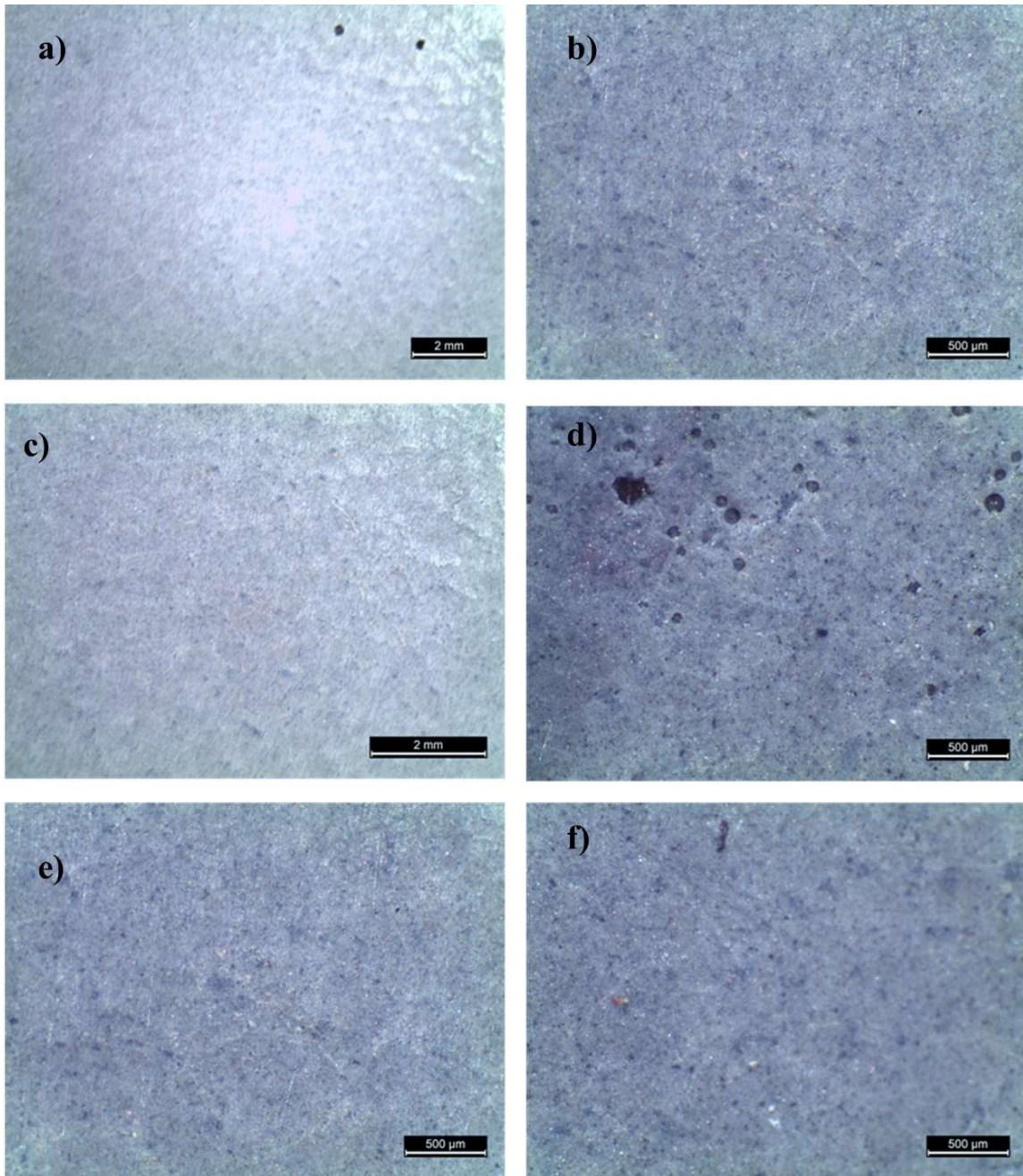


Figura 6.19: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 9: (a,b) provetes referência após 70 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 15 ciclos de gelo/degelo.

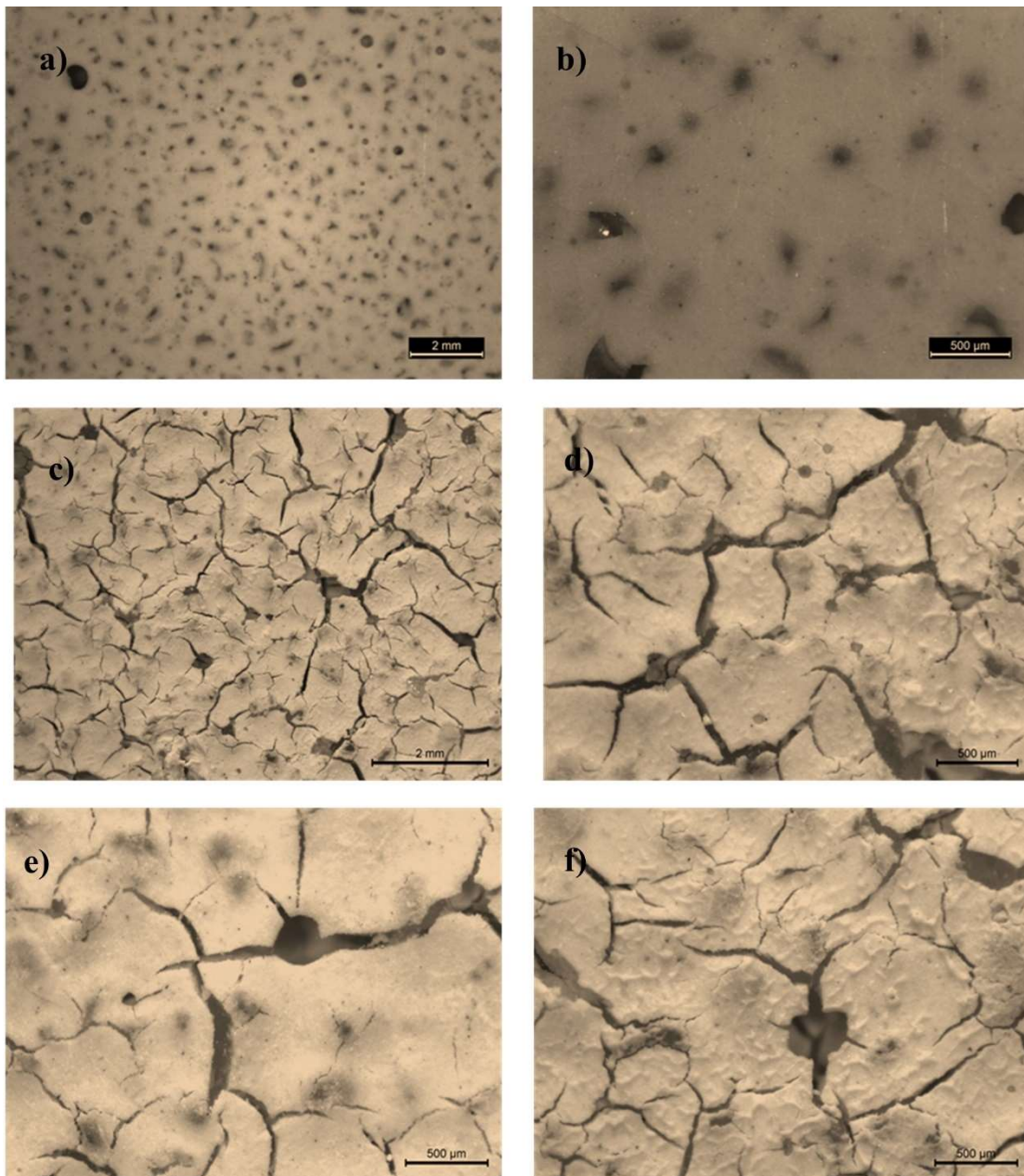


Figura 6.20: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 1: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.

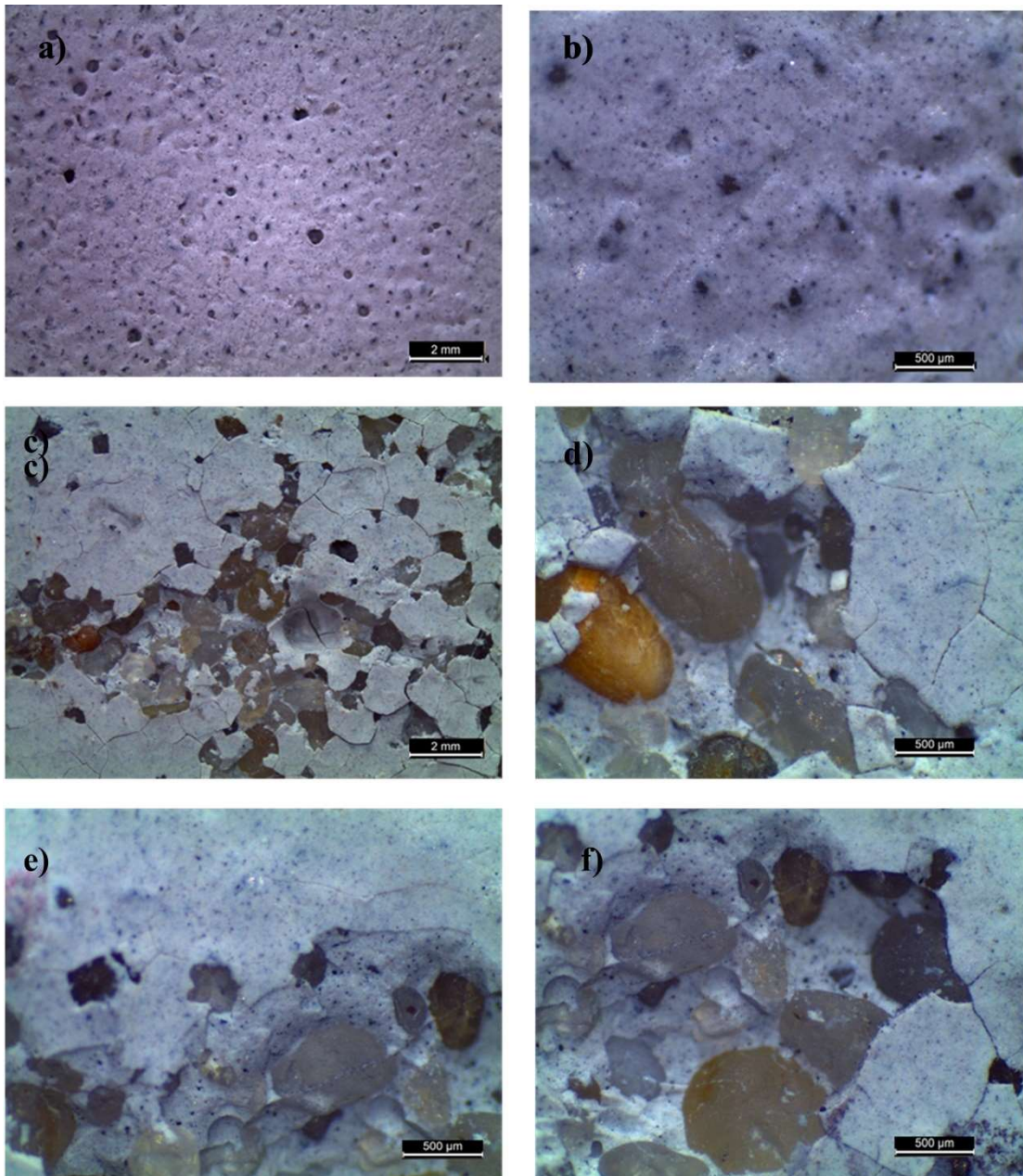


Figura 6.21: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 2: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.

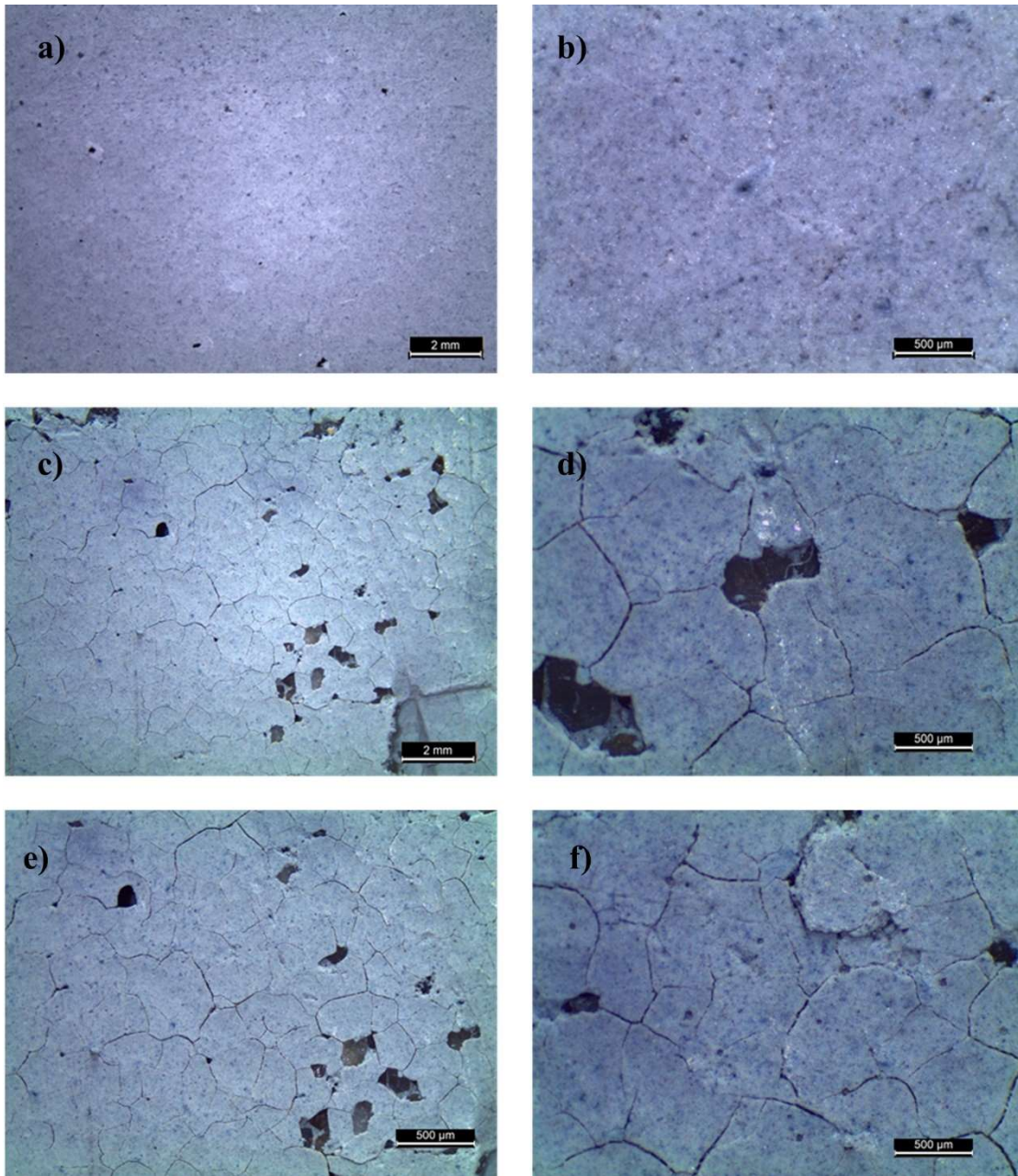


Figura 6.22: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 3: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.

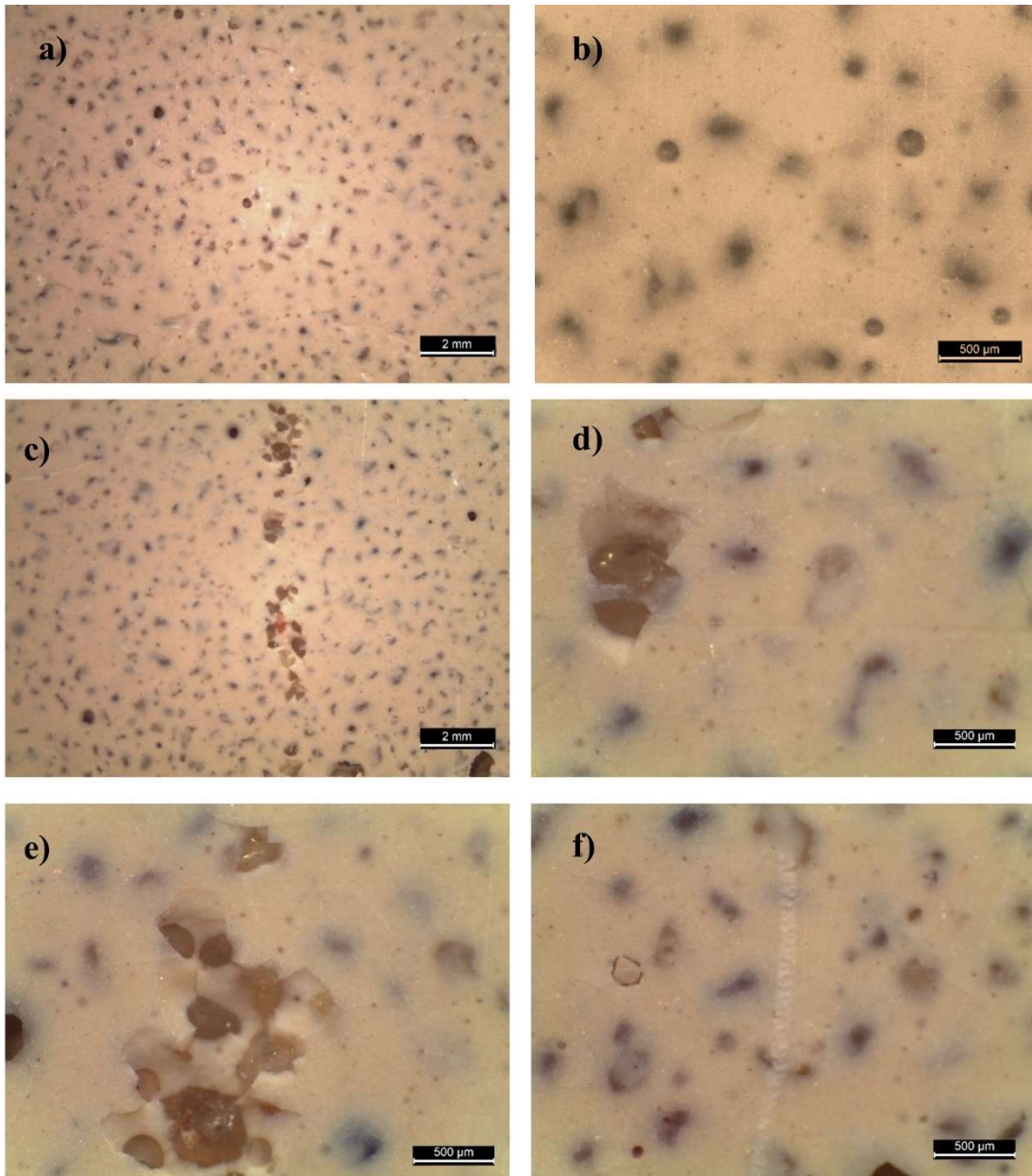


Figura 6.23: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 4: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.

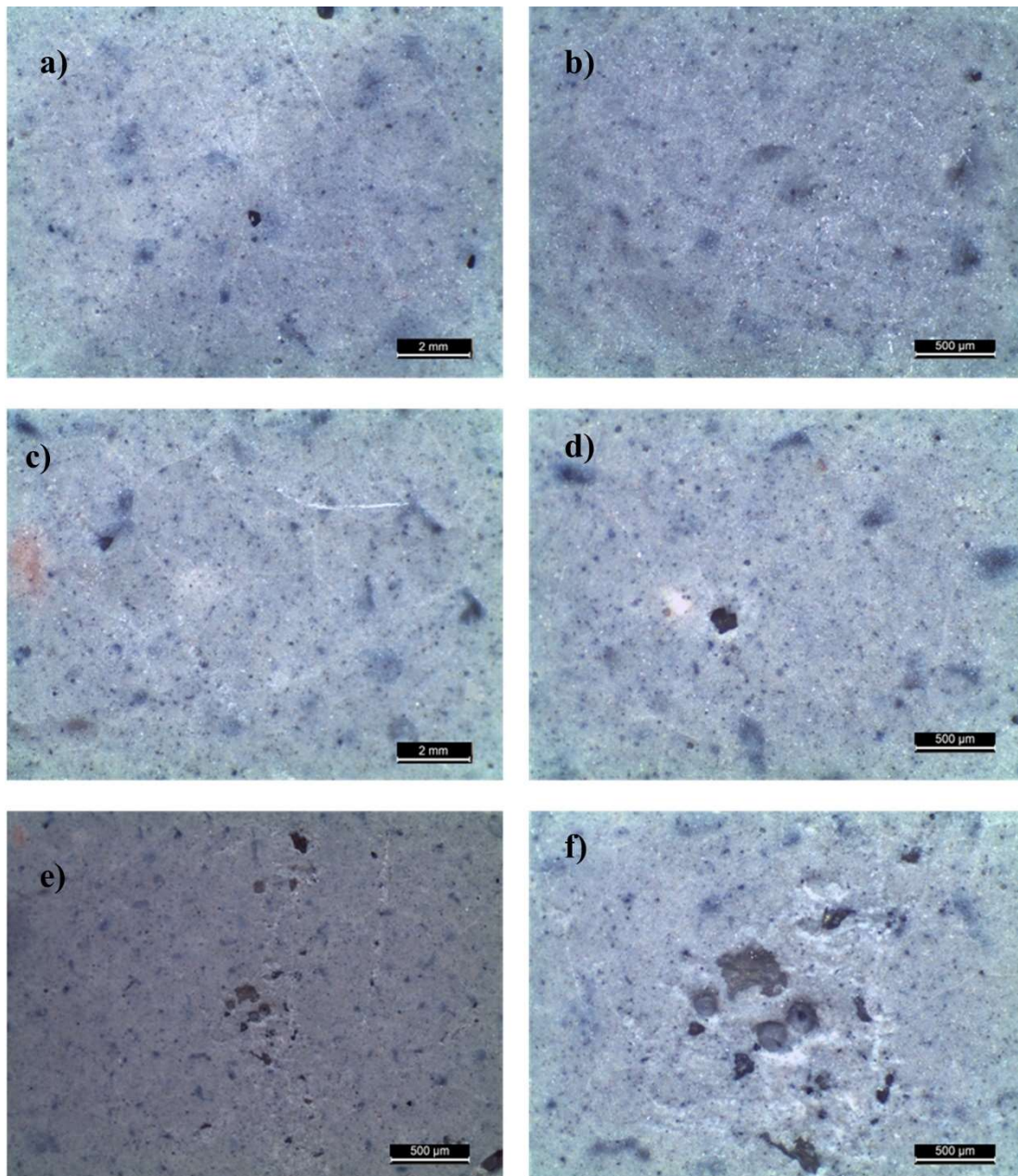


Figura 6.24: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 5: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.

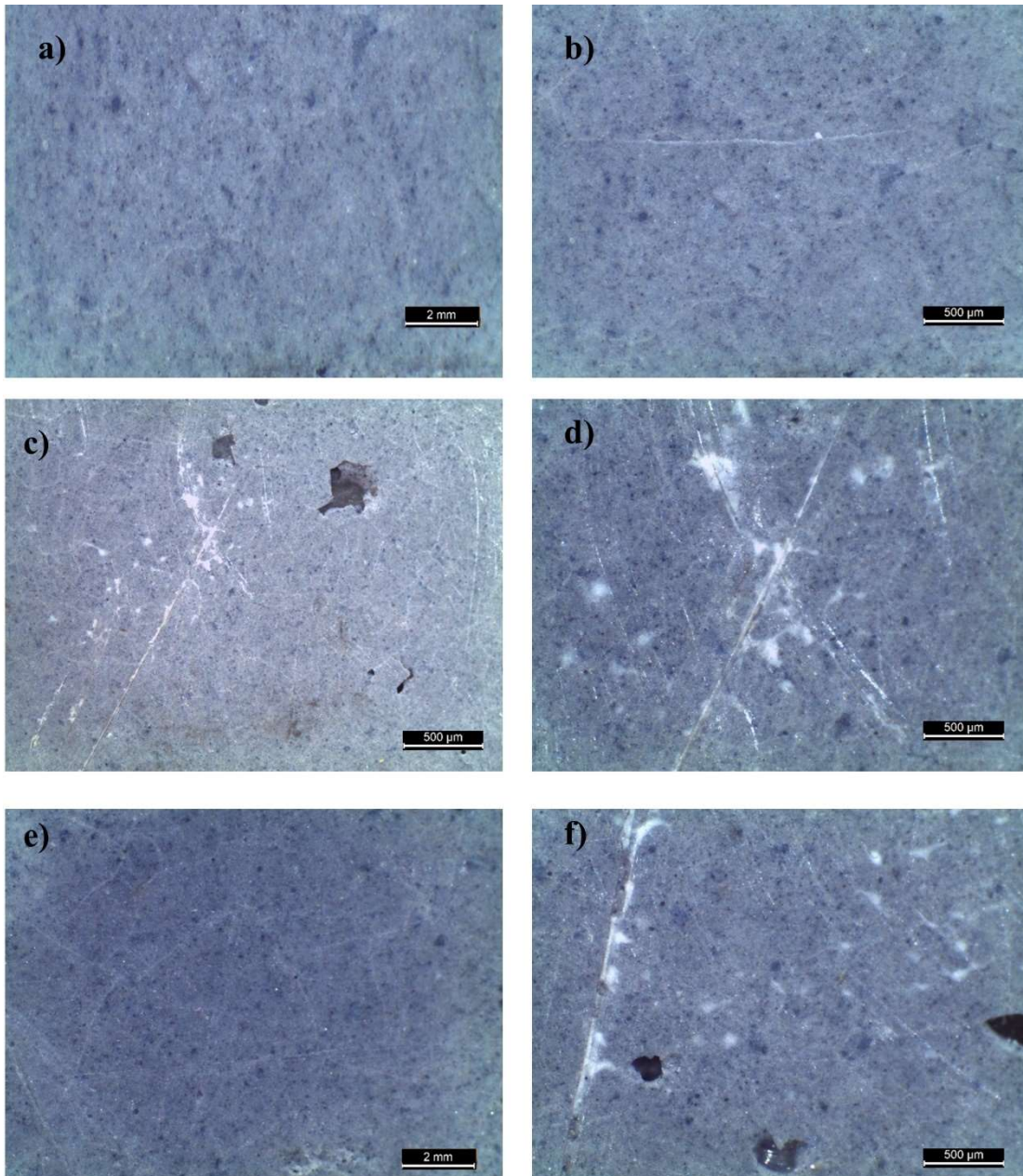


Figura 6.25: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 6: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.

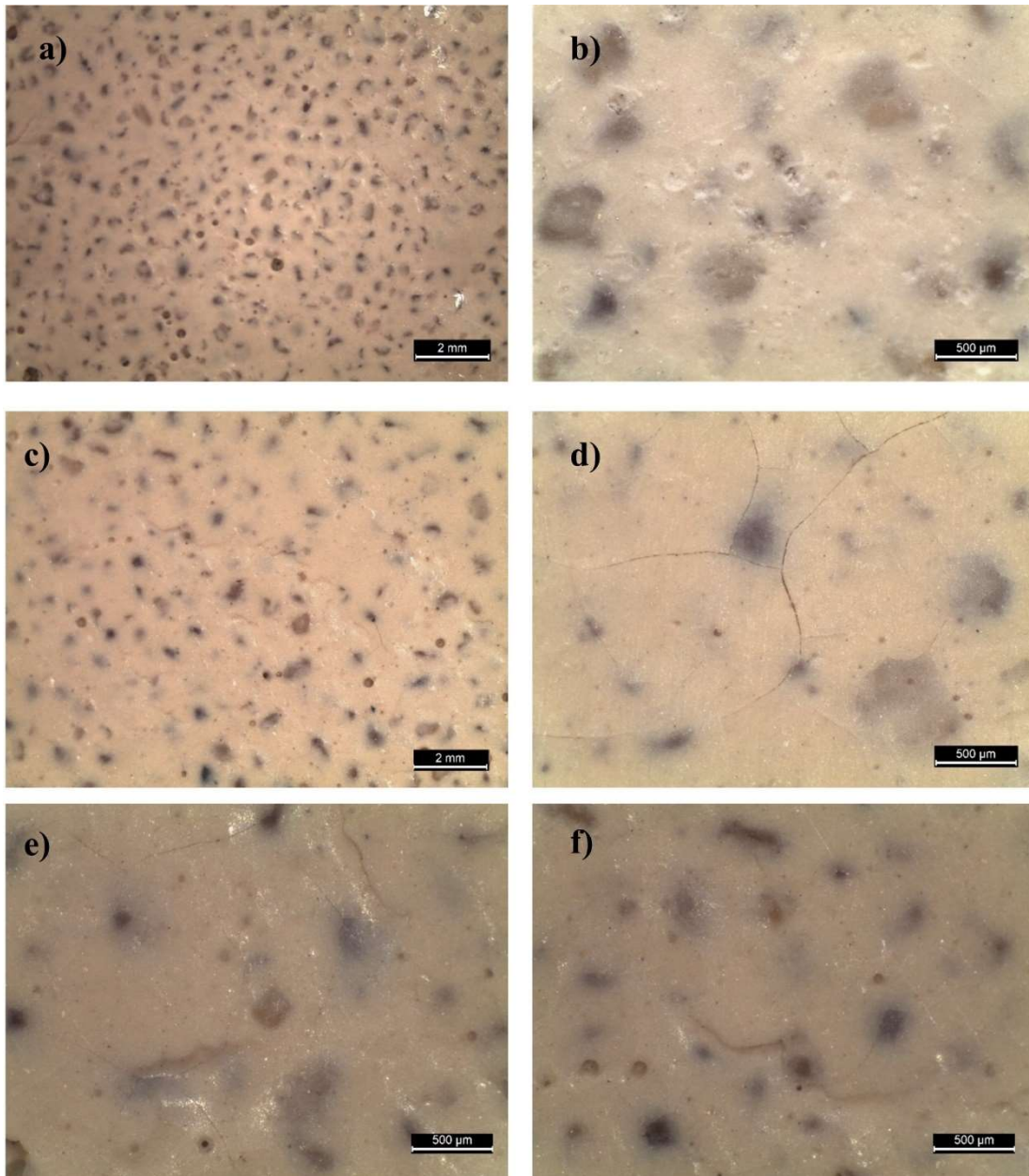


Figura 6.26: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 7: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.

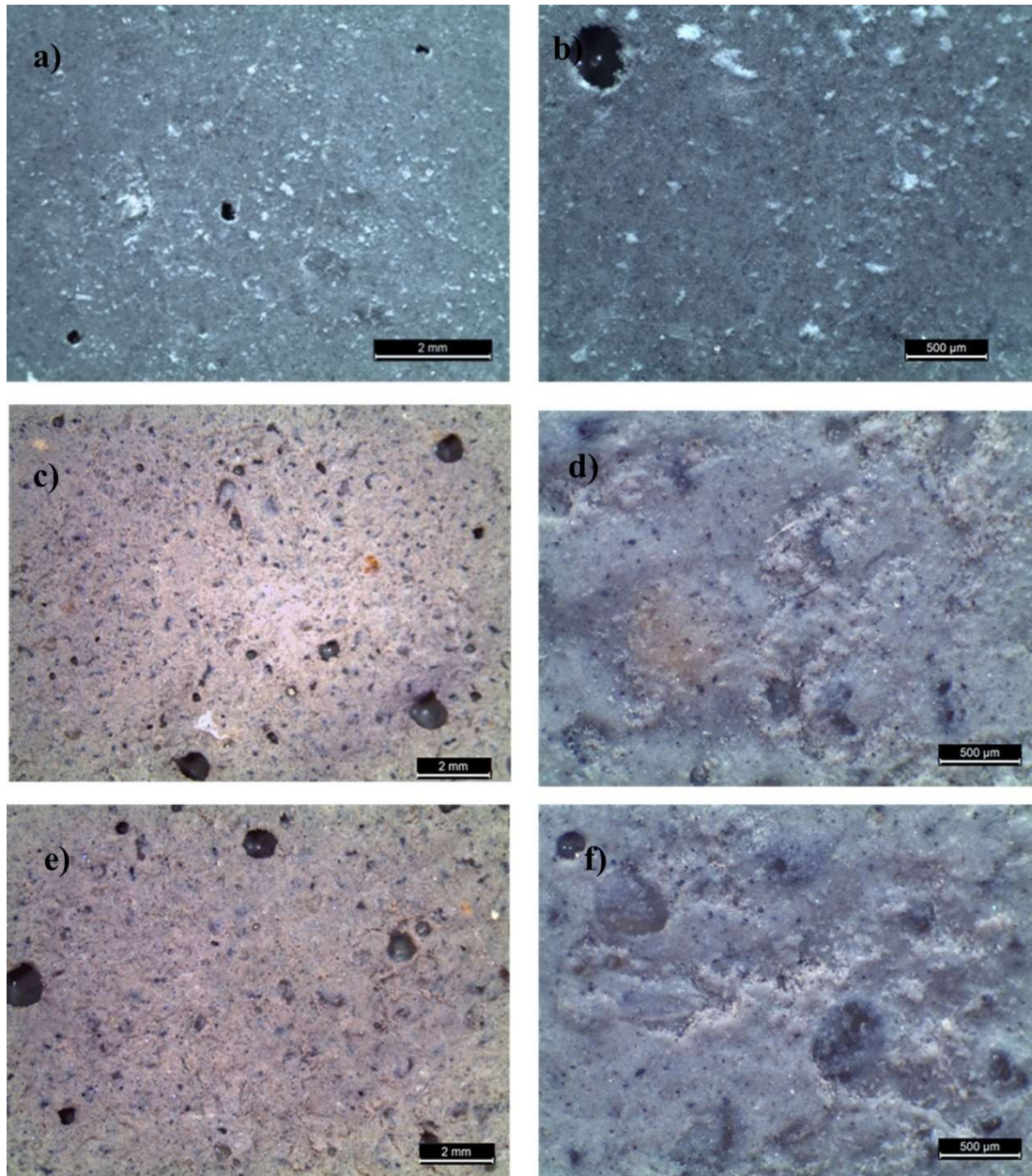


Figura 6.27 Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 8: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.

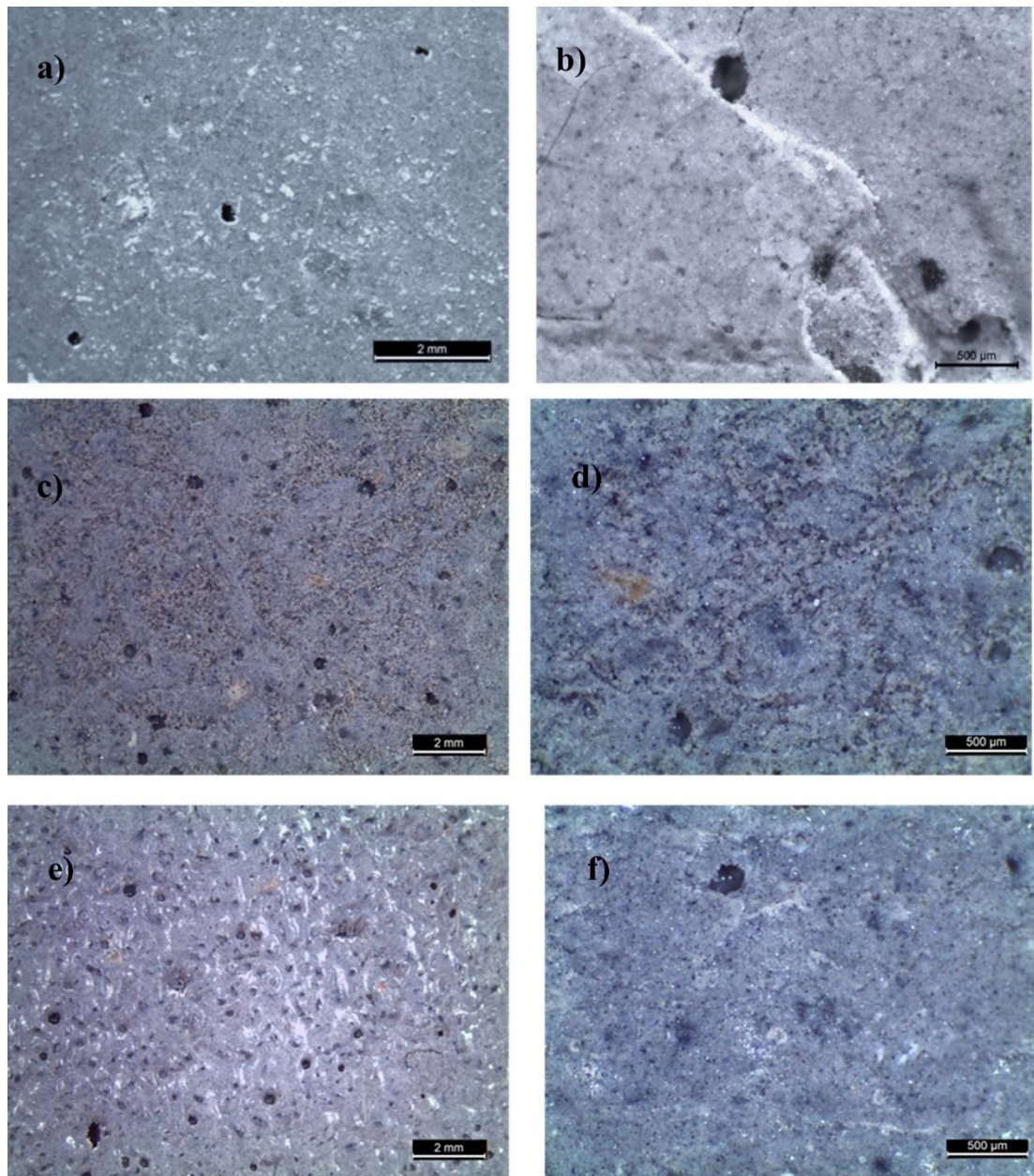


Figura 6.28: Imagens obtidas por microscopia ótica da formulação 9: (a,b) provetes referência após 100 dias de cura e (c, d, e, f) após terem sido submetidos a 25 ciclos de gelo/degelo.

A resistência aos ciclos de gelo/degelo das AGPs preparadas foi avaliada através da determinação do fator de degradação (F_d) (ver equação 6.3), o qual é calculado tendo em conta os valores das propriedades finais das amostras de AGPs de referência (28, 70 e 100 dias de cura).

De uma forma geral, estes valores de referência não sofrem grande variação com o aumento do tempo de cura de 28 para 100 dias. No entanto, constata-se que o seu desempenho é melhor quando a concentração de KOH aumenta e se substitui ativador por CQCA.

O parâmetro F_d quantifica os malefícios causados pelos ciclos gelo/degelo (15 e 25 ciclos) no desempenho das amostras e tem em conta os valores obtidos para a resistência mecânica à compressão, a densidade aparente e a absorção de água - ver figura 6.29 e tabelas 6.4, 6.5 e 6.6.

Como se pode observar na figura 6.29a, ao fim de 15 ciclos de gelo/degelo as amostras de AGPs preparadas com a solução 5M de KOH (formulações 1) são as que exibem os valores de F_d mais elevados. A substituição do silicato de sódio por 20 % em massa de CQCA promove diminuição do F_d (54,7 % na resistência mecânica à compressão, 42,9 % na absorção de água e 57,7 % na densidade aparente). Para as formulações com KOH 7,5M e 10M (formulações 4 e 7) os valores de F_d das três propriedades em análise são muito inferiores pelo que o efeito da CQCA é, por isso, bastante menos notório (ver figura 6.29a). O aumento do número de ciclos gelo/degelo de 15 para 25 provoca um incremento do F_d para todas as composições/propriedades (figura 6.29b). Os benefícios resultantes da substituição do ativador alcalino por CQCA (redução do F_d) é mais evidente nas AGPs preparadas com a solução 7,5M de KOH: 20,7 % (resistência à compressão), 39,4 % (absorção de água) e 40 % (densidade aparente). Nas amostras preparadas com 10M a diferença é: 11,6 % (resistência à compressão), 35,8 % (absorção de água) e 35 % (densidade aparente).

Estes resultados mostram que a resistência à compressão é a propriedade mais afetada pelo aumento do número de ciclos de gelo/degelo, seguida da absorção de água e da densidade aparente. Os benefícios resultantes da substituição do silicato de sódio por CQCA é mais evidente para baixas concentrações de KOH (5M) como se pode observar pelos valores obtidos para o fator de degradação das propriedades finais. Por exemplo, para 20 % de substituição do silicato de sódio por CQCA, o fator de degradação da resistência à compressão das amostras é 21,2 %, 8,8 % e 13,7 %, respetivamente, para 5, 7,5 e 10 M de KOH e 25 ciclos de gelo/degelo.

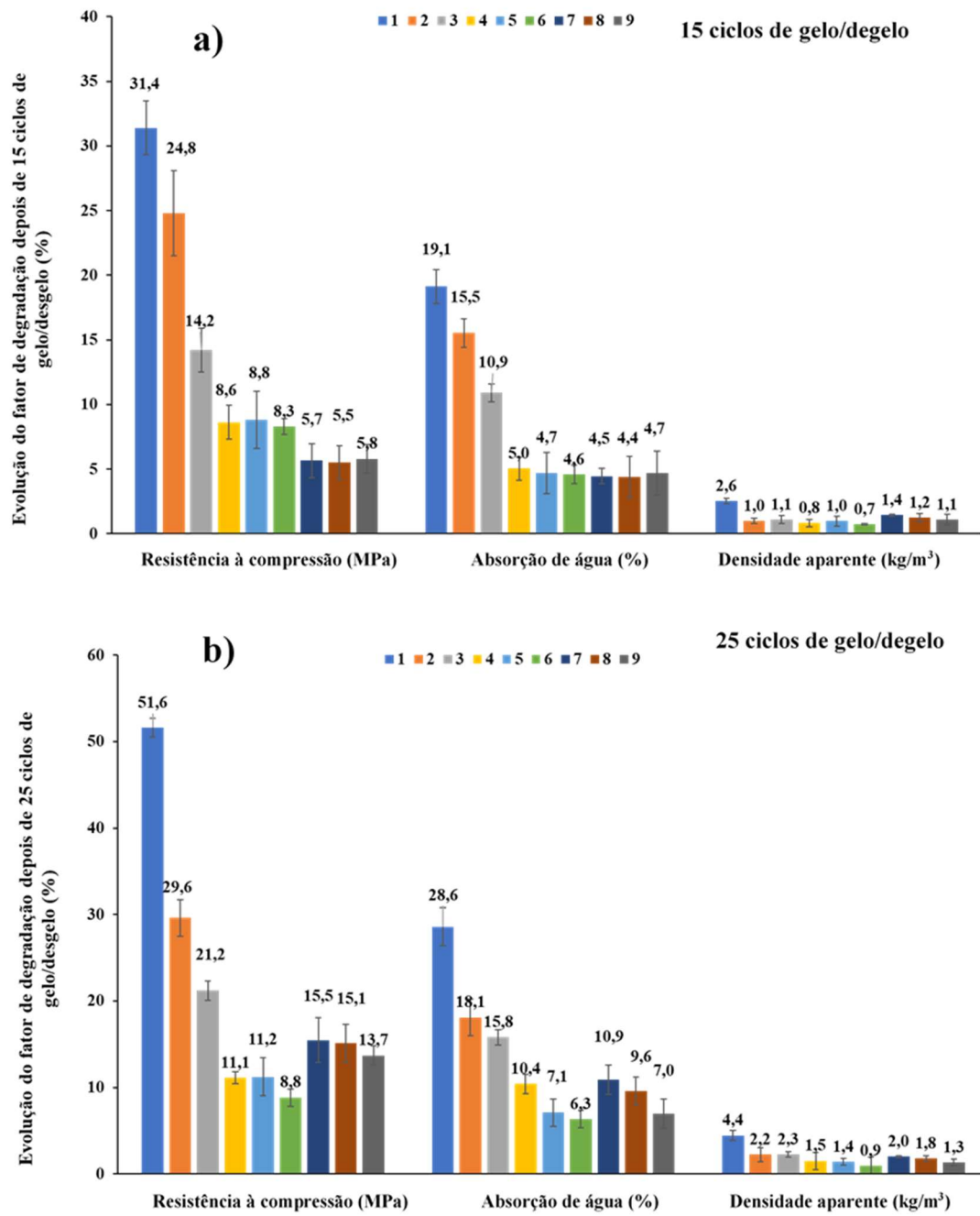


Figura 6.29: Evolução do fator de degradação das distintas propriedades após os ciclos de gelo/degelo.

Tabela 6.4: Resistência mecânica à compressão das amostras de referência com distintos tempos de cura e das amostras submetidas aos ciclos de gelo/degelo.

Formulação	Resistência à compressão (MPa)				
	28 dias	70 dias ¹	15 ciclos gelo/degelo	100 dias ²	25 ciclos de gelo/degelo
1	9,2±0,2	10,7±2,4	7,3±0,7	12,6±3,2	5,1±0,5
2	17,9±4,7	22,9±3,3	17,22±1,2	18,1±2,4	12,8±2,3
3	24,7±3,1	27,4±1,1	23,5±2,2	27,3±5,5	21,5±1,3
4	32,5±0,4	28,5±7,2	26,04±1,2	29,7±1,3	26,4±2,4
5	33,0±4,6	33,6±4,9	30,8±1,1	33,9±2,1	30,1±3,8
6	43,1±5,8	46,0±1,9	42,13±1,9	47,5±0,9	43,3±2,6
7	33,7±3,6	35,9±1,8	33,87±2,1	37,5±2,2	31,7±1,4
8	37,0±1,9	40,5±2,2	38,34±0,9	39,3±2,8	33,9±1,8
9	47,7±2,5	49,8±3,6	47,5±1,9	49,1±5,6	41,7±2,9

¹Amostras de referência vs. amostras submetidas a 15 ciclos de gelo/degelo.

²Amostras de referência vs. amostras submetidas a 25 ciclos de gelo/degelo.

Tabela 6.5: Densidade aparente das amostras de referência com distintos tempos de cura e das amostras submetidas aos ciclos de gelo/degelo.

Formulação	Densidade aparente (kg/m ³)				
	28 dias	70 dias ¹	15 ciclos gelo/degelo	100 dias ²	25 ciclos de gelo/degelo
1	1645±11	1683±22	1640±8	1687±7	1612±8
2	1722±20	1772±13	1754±11	1744±18	1705±15
3	1778±9	1796±19	1776±6	1767±6	1727±6
4	1689±11	1704±18	1690±7	1717±11	1691±5
5	1746±15	1741±4	1724±13	1760±12	1735±9
6	1787±5	1779±17	1766±9	1790±11	1773±6
7	1730±8	1742±6	1717±8	1752±9	1717±11
8	1780±11	1775±10	1753±12	1812±4	1780±13
9	1846±10	1841±9	1821±23	1857±9	1832±15

¹Amostras de referência vs. amostras submetidas a 15 ciclos de gelo/degelo.

²Amostras de referência vs. amostras submetidas a 25 ciclos de gelo/degelo.

Tabela 6.6: Absorção de água das amostras de referência e das amostras submetidas aos ciclos de gelo/degelo.

Formulação	Absorção de água (%)				
	28 dias	70 dias ¹	15 ciclos gelo/degelo	100 dias ²	25 ciclos de gelo/degelo
1	12,6±0,2	11,5±2,2	13,7±0,6	12,9±2,4	16,2±0,3
2	10,6±0,5	10,3±1,1	11,9±1,4	10,5±1,3	12,4±0,4
3	9,8±0,3	10,1±0,5	10,9±0,9	10,1±2,5	11,7±0,8
4	12,1±2,2	11,9±1,6	12,5±0,2	12,5±3,1	13,8±1,1
5	10,9±1,4	10,8±2,3	11,3±0,4	11,3±2,9	12,1±0,9
6	9,2±1,1	9,1±1,1	9,5±1,1	9,5±1,4	10,1±1,3
7	11,0±1,5	11,2±0,8	11,7±0,9	11,0±1,2	12,2±0,6
8	9,4±0,6	9,1±0,3	9,5±1,3	9,4±1,8	10,3±0,2
9	8,3±0,8	8,5±2,6	8,9±0,3	8,6±0,3	9,2±0,2

¹ Amostras de referência vs. amostras submetidas a 15 ciclos de gelo/degelo.

² Amostras de referência vs. amostras submetidas a 25 ciclos de gelo/degelo.

CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O trabalho realizado tinha como objetivo encontrar formas de valorizar diversos resíduos, nomeadamente, as cinzas volantes da queima de biomassa florestal, cinzas da queima da casca de arroz e lama de anodização, todos eles com um grande impacto ambiental. As cinzas foram avaliadas como precursores geopoliméricos e a lama resultante da anodização do alumínio foi estudada como aditivo para controlar a arquitetura porosa das estruturas leves.

7.1 Conclusões

Conclusões da caracterização físico/química dos resíduos e avaliação da sua reatividade em meio alcalino (capítulo 3)

- ✓ As CQCA são uma fonte interessante de Si isto porque exibem uma elevada reatividade em meio alcalino fornecendo, rapidamente, quantidades de SiO_2 superiores a 70 % em massa quando a concentração de NaOH é superior a 5M. Este comportamento deve-se à sua elevada porosidade e área superficial específica (26,5 m^2/g).
- ✓ A LA pode funcionar como agente corretor do conteúdo de Al no sistema pois, devido à elevada sua reatividade, fornece rapidamente ao meio, independentemente da sua alcalinidade, quantidades de Al_2O_3 superiores a 40 % em massa.
- ✓ A lixiviação de Si e de Al dos aluminossilicatos estudados (MK e CVQBF) é muito mais lenta (entre 24 e 192 horas) do que o observado para as fontes puras (LA e CQCA) de Si e Al (entre 30 e 60 minutos).
- ✓ A quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 fornecida pelo MK é 5 vezes maior do que a disponibilizada pelas CVQBF. No caso do MK obtêm-se para o SiO_2 : 33,5 % - NaOH 5M; 40,3 % - NaOH 10M, e para o Al_2O_3 : 30,0 % - NaOH 5M; 35,2 % - NaOH 10M. As CVQBF disponibilizam $\approx 7,5$ % de SiO_2 e $\approx 6,3$ % de Al_2O_3 .
- ✓ A concentração do ativador alcalino (NaOH) tem uma grande influência na quantidade de material lixiviado pelo MK. Pelo contrário, não tem uma influência significativa para a LA e para as CQCA.

- ✓ As CVQBF não solubilizam valores expressivos de Si e Al, mas aportam cálcio (cerca de 15 % em massa) ao sistema que pode ter um papel importante na melhoria do desempenho mecânico do material.

Conclusões da preparação e caracterização das pastas geopoliméricas (capítulo 4)

- ✓ Os valores do rendimento da reação (α) das pastas geopoliméricas baseadas em CVQBF são superiores aos exibidos pelas baseadas em MK (63,3 *versus* 49,9; 69,4 *versus* 64,6 e 73,7 *versus* 65,9 % respectivamente), as razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,5; 3,3 e 4,5).
- ✓ O desenvolvimento da "resistência à compressão precoce" e o maior rendimento da reação nas amostras geopoliméricas baseadas nas CVQBF dever-se à presença de fases amorfas (geles hidratados de silicato de cálcio e de alumínio e cálcio) e aos subprodutos de cloretos de magnésio e cálcio formados.
- ✓ A LA permite aumentar a viscosidade e diminuir o tempo de presa das pastas geopoliméricas sem alterar significativamente as propriedades finais dos materiais.
- ✓ Os resultados obtidos na ATR-FTIR e no RMN de ^{27}Al e ^{29}Si permitem concluir que a LA tem um papel ativo no processo de geopolimerização.
- ✓ A substituição de silicato de sódio por CQCA na composição dos ativadores alcalinos ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MOH}$, $M=\text{K}^+/\text{Na}^+$), melhora, significativamente, as propriedades físicas das materiais após 28 dias de cura. A resistência à compressão mais elevada (38,5 MPa) foi obtida para a amostra em que 20 % (em massa) do Na_2SiO_3 foi substituído por CQCA e se usou uma solução KOH 10 M.
- ✓ As pastas preparadas com KOH apresentam melhores propriedades físicas do que as preparadas com NaOH.
- ✓ A incorporação de 20 % (em massa) de CQCA permite obter pastas geopoliméricas com uma resistência à compressão aceitável (21,7 MPa) com concentrações de KOH relativamente baixas, 5M, se comparadas com as pastas sem CQCA (6,2 MPa).

Conclusões da preparação e caracterização de geopolímeros porosos (capítulo 5)

- ✓ A granulometria do pó de Al (formador de poros) tem uma grande influência na arquitetura porosa do material.
- ✓ Para granulometrias do pó de Al maiores ($D_{50} = 32,14 \mu\text{m}$ e $D_{50} = 234,1 \mu\text{m}$) a adição da LA dificulta o processo de expansão das pastas pois promove um aumento rápido da viscosidade da pasta, em comparação a velocidade de formação de gás, o que provoca a diminuição do volume de expansão até ao ponto de inibir o processo de formação de poros.
- ✓ A LA, quando é utilizado o agente porogénico de granulometria mais fina ($D_{50} = 6,30 \mu\text{m}$), favorece o processo de expansão da pasta e evita o colapso da arquitetura porosa dos GPs. Além disso, permite controlar a quantidade de poros, o seu tipo (abertos ou fechados) e a sua distribuição de tamanhos.
- ✓ É possível utilizar um resíduo, a LA, em vez dos agentes surfactantes comerciais comumente utilizados na obtenção de GP porosos.
- ✓ Recorrendo à adição de LA é possível obter materiais muito porosos (porosidade total $\approx 84 \%$ e aberta $\approx 70 \%$) e cuja porosidade pode ser controlada através da quantidade de LA e de aditivo porogénico.
- ✓ As amostras preparadas com 0, 1% (em massa) de pó de Al (tipo I) e 6% (em massa) de LA são muito leves (densidade aparente de $0,339 \text{ g/cm}^3$), boas isolantes térmicas ($0,082 \text{ W/mK}$) e apresentam um coeficiente à difusão de vapor de água relativamente baixo (3,5).
- ✓ O valor obtido para a resistência à compressão dos GP porosos ($\approx 2 \text{ MPa}$) é satisfatório tendo em conta a sua porosidade (total $\approx 84 \%$ e aberta $\approx 70 \%$).

Conclusões da preparação e caracterização de argamassas geopoliméricas (capítulo 6)

- ✓ A substituição parcial do silicato de sódio por CQCA (10 e 20 % em massa) permite obter AGPs com melhor desempenho em termos de permeabilidade ao vapor de água ($< 2,79 \cdot 10^{-11} \text{ kg/m.s.Pa}$), coeficiente de capilaridade ($< 0,4 \text{ kg/m}^2\text{min}^{0,5}$), índices de

secagem ($< 0,13 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$), inferiores ao das argamassas formuladas com ligantes comerciais e coeficientes de resistência à difusão de vapor de água < 15 (dentro dos limites legais exigíveis para revestimentos exteriores).

- ✓ A permeabilidade das AGPs formuladas com 20 % (em massa) de CQCA garante a sua resistência à degradação perante mudanças de temperatura/humidade, simuladas nos ensaios de gelo/degelo. A sua perda de massa, após 25 ciclos de gelo/degelo, foi de 27 e 23 % quando são utilizadas, na sua preparação, soluções de KOH 7,5 e 10M.
- ✓ As amostras preparadas com a solução de KOH 10M e CQCA (10 e 20 % em massa), apresentam um baixo coeficiente de capilaridade ($< 0,2 \text{ kg/m}^2\cdot\text{min}^{0,5}$) e um valor de coeficiente de resistência à difusão de vapor de água elevado (> 18) o que diminui a probabilidade de aparecimento de eflorescências.
- ✓ A formulação com 20 % em massa de CQCA e KOH 10M exhibe, após 25 ciclos de gelo/degelo, uma resistência mecânica superior a 40 MPa e uma absorção de água inferior a 10 %.

7.2 Trabalhos futuros

Os trabalhos futuros estão sumariados a continuação:

- ✓ Simplificar os pré-tratamentos das amostras para quantificar sua reatividade.
- ✓ Esclarecer os mecanismos de atuação da lama nas pastas.
- ✓ Otimização do comportamento reológico das pastas.
- ✓ Modelação da relação entre arquitetura porosa e as propriedades.
- ✓ Aprofundar os estudos de durabilidade (e.g. resistência ao ataque ácido e aos sulfatos).

REFERÊNCIAS

- [1] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Van Deventer, Geopolymer technology: The current state of the art, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2917–2933. doi:10.1007/s10853-006-0637-z.
- [2] C. Chen, G. Habert, Y. Bouzidi, A. Jullien, Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation, *J. Clean. Prod.* 18 (2010) 478–485. doi:10.1016/j.jclepro.2009.12.014.
- [3] A.M. Aguirre-Guerrero, R.A. Robayo-Salazar, R.M. de Gutiérrez, A novel geopolymer application: Coatings to protect reinforced concrete against corrosion, *Appl. Clay Sci.* 135 (2017) 437–446. doi:10.1016/j.clay.2016.10.029.
- [4] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study, *Microporous Mesoporous Mater.* 106 (2007) 180–191. doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.055.
- [5] X.Y. Zhuang, L. Chen, S. Komarneni, C.H. Zhou, D.S. Tong, H.M. Yang, W.H. Yu, H. Wang, Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications, *J. Clean. Prod.* 125 (2016) 253–267. doi:10.1016/j.jclepro.2016.03.019.
- [6] K.B. Jones, L.F. Ruppert, S.M. Swanson, Leaching of elements from bottom ash, economizer fly ash, and fly ash from two coal-fired power plants, *Int. J. Coal Geol.* 94 (2012) 337–348. doi:10.1016/j.coal.2011.10.007.
- [7] T. Kosor, B. Nakić-Alfirević, A. Gajović, Geopolymerization index of fly ash geopolymers, *Vib. Spectrosc.* 85 (2016) 104–111. doi:10.1016/j.vibspec.2016.04.005.
- [8] S.K. Nath, S. Maitra, S. Mukherjee, S. Kumar, Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers, *Constr. Build. Mater.* 111 (2016) 758–765. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.106.
- [9] S. Kumar, F. Kristály, G. Mucsi, Geopolymerisation behaviour of size fractioned fly ash, *Adv. Powder Technol.* 26 (2015) 24–30. doi:10.1016/j.appt.2014.09.001.
- [10] N. Ye, Y. Chen, J. Yang, S. Liang, Y. Hu, B. Xiao, Q. Huang, Y. Shi, J. Hu, X. Wu, Co-disposal of MSWI fly ash and Bayer red mud using an one-part geopolymeric system, *J. Hazard. Mater.* 318 (2016) 70–78. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.06.042.
- [11] W. Hajjaji, S. Andrejkovičová, C. Zanelli, M. Alshaaer, M. Dondi, J.A. Labrincha, F. Rocha, Composition and technological properties of geopolymers based on

- metakaolin and red mud, *Mater. Des.* 52 (2013) 648–654. doi:10.1016/j.matdes.2013.05.058.
- [12] S.R. Zedan, M.R. Mohamed, D.A. Ahmed, A.H. Mohammed, Effect of demolition/construction wastes on the properties of alkali activated slag cement, *HBRC J.* 13 (2017) 331–336. doi:10.1016/j.hbrcj.2015.12.001.
- [13] K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Miner. Eng.* 20 (2007) 1261–1277. doi:10.1016/j.mineng.2007.07.011.
- [14] L.K. Turner, F.G. Collins, Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete, *Constr. Build. Mater.* 43 (2013) 125–130. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023.
- [15] E.D. Rodríguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, J. Paya, J.M. Monzo, M.V. Borrachero, Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder, *Cem. Concr. Compos.* 35 (2013) 1–11. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.08.025.
- [16] M. Fawer, M. Concannon, W. Rieber, Life cycle inventories for the production of sodium silicates, *Int. J. Life Cycle Assess.* 4 (1999) 207–212. doi:10.1007/BF02979498.
- [17] R.M. Novais, L.H. Buruberri, G. Ascensão, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Porous biomass fly ash-based geopolymers with tailored thermal conductivity, *J. Clean. Prod.* 119 (2016) 99–107. doi:10.1016/j.jclepro.2016.01.083.
- [18] R.M. Novais, L.H. Buruberri, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters, *J. Hazard. Mater.* 318 (2016) 631–640. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.07.059.
- [19] S. Candamano, P. Frontera, A. Macario, F. Crea, J.B. Nagy, P.L. Antonucci, Preparation and characterization of active Ni-supported catalyst for syngas production, *Chem. Eng. Res. Des.* 96 (2015) 78–86. doi:10.1016/j.cherd.2015.02.011.
- [20] J. Wu, Z. Zhang, Y. Zhang, D. Li, Preparation and characterization of ultra-lightweight foamed geopolymer (UFG) based on fly ash-metakaolin blends, *Constr. Build. Mater.* 168 (2018) 771–779. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.02.097.
- [21] R.M. Novais, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Porous geopolymer spheres as novel pH buffering materials, *J. Clean. Prod.* 143 (2017) 1114–1122.

- doi:10.1016/j.jclepro.2016.12.008.
- [22] Z.N.M. Ngouloure, B. Nait-Ali, S. Zekeng, E. Kamseu, U.C. Melo, D. Smith, C. Leonelli, Recycled natural wastes in metakaolin based porous geopolymers for insulating applications, *J. Build. Eng.* 3 (2015) 58–69. doi:10.1016/j.jobbe.2015.06.006.
- [23] R.M. Novais, G. Ascensão, N. Ferreira, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Influence of water and aluminium powder content on the properties of waste-containing geopolymer foams, *Ceram. Int.* 44 (2018) 6242–6249. doi:10.1016/j.ceramint.2018.01.009.
- [24] M.S. Cilla, P. Colombo, Geopolymer foams obtained by the saponification/peroxide/gelcasting combined route using different soap foam precursors, *J. Am. Ceram. Soc.* (2017) 1–11. doi:10.1111/jace.14902.
- [25] A.Z. Warid Wazien, M.M. Al Bakri Abdullah, R. Abd Razak, M.A.Z. Mohd Remy Rozainy, M.F. Mohd Tahir, K. Hussin, Potential of geopolymer mortar as concrete repairing materials, *Mater. Sci. Forum.* 857 (2016) 382–387. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.857.382.
- [26] E. Mielcarek, W. Lutz, A. Ritzmann, W.M. Kriven, Testing of geopolymer mortar properties for use as a repair material, *Des. Dev. Appl. Eng. Ceram. Compos.* (2010) 315–324.
- [27] J.C. Wang, Y.C. Wang, L. Ko, J.H. Wang, Greenhouse gas emissions of amusement parks in Taiwan, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 74 (2017) 581–589. doi:10.1016/j.rser.2017.02.070.
- [28] T. Gao, L. Shen, M. Shen, L. Liu, F. Chen, L. Gao, Evolution and projection of CO₂ emissions for China’s cement industry from 1980 to 2020, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 74 (2017) 522–537. doi:10.1016/j.rser.2017.02.006.
- [29] S. Caillat, E. Vakkilainen, Large-scale biomass combustion plants: An overview, Woodhead Publishing Limited, 2013. doi:10.1533/9780857097439.3.189.
- [30] L.A.C. Tarelho, E.R. Teixeira, D.F.R. Silva, R.C.E. Modolo, J.A. Labrincha, F. Rocha, Characteristics of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor, *Energy.* 90 (2015) 387–402. doi:10.1016/j.energy.2015.07.036.
- [31] J. Van Loo, S; Koppejan, *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*, FiSH

- Books, Enfield, London, 2008.
- [32] S. V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification, *Fuel*. 105 (2013) 40–76. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.041.
- [33] J. Latva-Somppi, M. Moisio, E.I. Kauppinen, T. Valmari, P. Ahonen, U. Tapper, J. Keskinen, Ash formation during fluidized-bed incineration of paper mill waste sludge, *J. Aerosol Sci.* 29 (1998) 461–480. doi:10.1016/S0021-8502(97)00291-7.
- [34] A.L. Elled, L.E. Åmand, B.M. Steenari, Composition of agglomerates in fluidized bed reactors for thermochemical conversion of biomass and waste fuels: Experimental data in comparison with predictions by a thermodynamic equilibrium model, *Fuel*. 111 (2013) 696–708. doi:10.1016/j.fuel.2013.03.018.
- [35] K. Ohenoja, J. Pesonen, J. Yliniemi, M. Illikainen, Utilization of fly ashes from fluidized bed combustion: A review, *Sustain.* 12 (2020) 1–26. doi:10.3390/su12072988.
- [36] R. Rajamma, R.J. Ball, L.A.C. Tarelho, G.C. Allen, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira, Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1049–1060. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.07.109.
- [37] G. Liang, Y. Li, C. Yang, C. Zi, Y. Zhang, X. Hu, W. Zhao, Production of biosilica nanoparticles from biomass power plant fly ash, *Waste Manag.* 105 (2020) 8–17. doi:10.1016/j.wasman.2020.01.033.
- [38] R.M. Novais, J. Carvalheiras, D.M. Tobaldi, M.P. Seabra, R.C. Pullar, J.A. Labrincha, Synthesis of porous biomass fly ash-based geopolymer spheres for efficient removal of methylene blue from wastewaters, *J. Clean. Prod.* 207 (2019) 350–362. doi:10.1016/j.jclepro.2018.09.265.
- [39] M. Berra, T. Mangialardi, A.E. Paolini, Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials, *Constr. Build. Mater.* 76 (2015) 286–296. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.11.052.
- [40] R.S. Blissett, N.A. Rowson, A review of the multi-component utilisation of coal fly ash, *Fuel*. 97 (2012) 1–23. doi:10.1016/j.fuel.2012.03.024.
- [41] Z. Wang, Y. Song, Adsorption properties of CFBC ash–cement pastes as compared with PCC fly ash–cement pastes, *Int. J. Coal Sci. Technol.* 3 (2016) 62–67.

- doi:10.1007/s40789-016-0103-8.
- [42] Y. Zou, T. Yang, Rice husk ash and their applications, Elsevier Inc., 2019. doi:10.1016/B978-0-12-812828-2.00009-3.
- [43] W.H. Wang, Y.F. Meng, D.Z. Wang, Effect of rice husk ash on high-temperature mechanical properties and microstructure of concrete, *Kem. u Ind. Chem. Chem. Eng.* 66 (2017) 157–164. doi:10.15255/KUI.2016.054.
- [44] M. Kim, S.H. Yoon, E. Choi, B. Gil, Comparison of the adsorbent performance between rice hull ash and rice hull silica gel according to their structural differences, *LWT - Food Sci. Technol.* 41 (2008) 701–706. doi:10.1016/j.lwt.2007.04.006.
- [45] A. Shakeel, H. Khushnood, M. Irfan, A. Ahmad, A.H. Naqvi, M. Shafi, On the characteristics of clusters produced in 400 GeV p-n interactions, *J. Phys. Soc. Japan.* 55 (1986) 3362–3369. doi:10.1143/JPSJ.55.3362.
- [46] L. Armesto, A. Bahillo, K. Veijonen, A. Cabanillas, J. Otero, Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidised bed, *Biomass and Bioenergy.* 23 (2002) 171–179. doi:10.1016/S0961-9534(02)00046-6.
- [47] M. Nehdi, J. Duquette, A. El Damatty, Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 1203–1210. doi:10.1016/S0008-8846(03)00038-3.
- [48] M.F.M. Zain, M.N. Islam, F. Mahmud, M. Jamil, Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 798–805. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.07.003.
- [49] A. Gholizadeh Vayghan, A.R. Khaloo, F. Rajabipour, The effects of a hydrochloric acid pre-treatment on the physicochemical properties and pozzolanic performance of rice husk ash, *Cem. Concr. Compos.* 39 (2013) 131–140. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.03.022.
- [50] R.A. Bakar, R. Yahya, S.N. Gan, Production of high purity amorphous silica from rice husk, *Procedia Chem.* 19 (2016) 189–195. doi:10.1016/j.proche.2016.03.092.
- [51] A.K. James, R.W. Thring, S. Helle, H.S. Ghuman, Ash management review-applications of biomass bottom ash, *Energies.* 5 (2012) 3856–3873. doi:10.3390/en5103856.
- [52] I.J. Fernandes, D. Calheiro, A.G. Kieling, C.A.M. Moraes, T.L.A.C. Rocha, F.A. Brehm, R.C.E. Modolo, Characterization of rice husk ash produced using different

- biomass combustion techniques for energy, *Fuel*. 165 (2016) 351–359. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.086.
- [53] L. Xiong, E.H. Sekiya, P. Sujaridworakun, S. Wada, K. Saito, Burning temperature dependence of rice husk ashes in structure and property, *J. Met. Mater. Miner.* 19 (2009) 95–99.
- [54] R.S. Bie, X.F. Song, Q.Q. Liu, X.Y. Ji, P. Chen, Studies on effects of burning conditions and rice husk ash (RHA) blending amount on the mechanical behavior of cement, *Cem. Concr. Compos.* 55 (2015) 162–168. doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.09.008.
- [55] W. Xu, T.Y. Lo, S.A. Memon, Microstructure and reactivity of rich husk ash, *Constr. Build. Mater.* 29 (2012) 541–547. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.11.005.
- [56] M.T. Souza, L. Simão, O.R.K. Montedo, F. Raupp Pereira, A.P.N. de Oliveira, Aluminum anodizing waste and its uses: An overview of potential applications and market opportunities, *Waste Manag.* 84 (2019) 286–301. doi:10.1016/j.wasman.2018.12.003.
- [57] C.A. Grubbs, Anodizing of aluminum, *Met. Finish.* 105 (2007) 397–412. doi:10.1016/S0026-0576(07)80359-X.
- [58] J.M.F. Ferreira, S.M. Olhero, Al-rich sludge treatments towards recycling, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2243–2249. doi:10.1016/S0955-2219(02)00023-7.
- [59] F. Raupp-Pereira, R.J. Ball, J. Rocha, J.A. Labrincha, G.C. Allen, New waste based clinkers: Belite and lime formulations, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 511–521. doi:10.1016/j.cemconres.2007.11.008.
- [60] M.L. Pace, A. Telesca, M. Marroccoli, G.L. Valenti, Use of industrial byproducts as alumina sources for the synthesis of calcium sulfoaluminate cements, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 6124–6128. doi:10.1021/es2005144.
- [61] E. Colonetti, E. Hobold Kammer, A. De Noni Junior, Chemically-bonded phosphate ceramics obtained from aluminum anodizing waste for use as coatings, *Ceram. Int.* 40 (2014) 14431–14438. doi:10.1016/j.ceramint.2014.06.039.
- [62] L.H. Buruberri, L. Senff, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Effect of Al anodizing waste on the final properties of porous geopolymers, *Constr. Build. Mater.* 263 (2020). doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.120160.
- [63] M.F. Peintinger, M.J. Kratz, T. Bredow, Quantum-chemical study of stable, meta-

- stable and high-pressure alumina polymorphs and aluminum hydroxides, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 13143–13158. doi:10.1039/c4ta02663b.
- [64] R.Schoen and C.E. Roberson, Structures of aluminium hydroxide and geochemical implications, *Am. Mineral.* 50 (1970) 356–366.
- [65] S. Onutai, S. Jiemsirilers, P. Thavorniti, T. Kobayashi, Aluminium hydroxide waste based geopolymer composed of fly ash for sustainable cement materials, *Constr. Build. Mater.* 101 (2015) 298–308. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.10.097.
- [66] E. Álvarez-Ayuso, H.W. Nugteren, Emission reduction of aluminium anodising industry by production of Mg^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-} -hydrotalcite-type compound, *Chemosphere*. 62 (2006) 155–162. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.03.056.
- [67] T. Antonić, A. Čížmek, C. Kosanović, B. Subotić, Dissolution of amorphous aluminosilicate zeolite precursors in alkaline solutions. Part 1. - Kinetics of the dissolution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 1817–1822. doi:10.1039/FT9938901817.
- [68] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 111–119. doi:10.1016/j.micromeso.2005.11.015.
- [69] A. Hajimohammadi, J.S.J. Van Deventer, Dissolution behaviour of source materials for synthesis of geopolymer binders: A kinetic approach, *Int. J. Miner. Process.* 153 (2015) 80–86. doi:10.1016/j.minpro.2016.05.014.
- [70] H. Akbar, G. Krishan, S.D. Prajapati, R. Saini, Determination of reactive silica (SiO_2) of fly ash, *Rasayan J. Chem.* 9 (2016) 27–30.
- [71] Z. Zhang, J.L. Provis, H. Wang, F. Bullen, A. Reid, Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin, *Thermochim. Acta.* 565 (2013) 163–171. doi:10.1016/j.tca.2013.01.040.
- [72] Z. Zhang, H. Wang, J.L. Provis, F. Bullen, A. Reid, Y. Zhu, Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. the activation of metakaolin with sodium hydroxide, *Thermochim. Acta.* 539 (2012) 23–33. doi:10.1016/j.tca.2012.03.021.
- [73] R.M. Novais, G. Ascensão, L.H. Buruberry, L. Senff, J.A. Labrincha, Influence of blowing agent on the fresh- and hardened-state properties of lightweight geopolymers, *Mater. Des.* 108 (2016) 551–559. doi:10.1016/j.matdes.2016.07.039.
- [74] C.K. Yip, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, The coexistence of geopolymeric gel and

- calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1688–1697. doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.042.
- [75] Z. Zhang, J.L. Provis, A. Reid, H. Wang, Cement and Concrete Research Fly ash-based geopolymers : The relationship between composition , pore structure and ef florescence, *Cem. Concr. Res.* 64 (2014) 30–41. doi:10.1016/j.cemconres.2014.06.004.
- [76] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. Van Deventer, ²⁹Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels, *Langmuir.* 21 (2005) 3028–3036. doi:10.1021/la047336x.
- [77] C. Ng, U.J. Alengaram, L.S. Wong, K.H. Mo, M.Z. Jumaat, S. Ramesh, A review on microstructural study and compressive strength of geopolymer mortar, paste and concrete, *Constr. Build. Mater.* 186 (2018) 550–576. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.07.075.
- [78] T. Juettner, H. Moertel, V. Svinka, R. Svinka, Structure of kaoline-alumina based foam ceramics for high temperature applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1435–1441. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.029.
- [79] C. Bai, P. Colombo, Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: a review , *Ceram. Int.* (2018) 1–16. doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.219.
- [80] V. Medri, E. Papa, J. Dedecek, H. Jirglova, P. Benito, A. Vaccari, E. Landi, Effect of metallic Si addition on polymerization degree of in situ foamed alkali-aluminosilicates, *Ceram. Int.* 39 (2013) 7657–7668. doi:10.1016/j.ceramint.2013.02.104.
- [81] E. Prud’homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arrii-Clacens, J.M. Clacens, S. Rossignol, Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1641–1648. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.014.
- [82] Z. Abdollahnejad, F. Pacheco-Torgal, T. Félix, W. Tahri, J. Barroso Aguiar, Mix design, properties and cost analysis of fly ash-based geopolymer foam, *Constr. Build. Mater.* 80 (2015) 18–30. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.063.
- [83] N. Böke, G.D. Birch, S.M. Nyale, L.F. Petrik, New synthesis method for the production of coal fly ash-based foamed geopolymers, *Constr. Build. Mater.* 75 (2015) 189–199. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.07.041.

- [84] J. Zhang, M. Klasky, B.C. Letellier, The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 175–189. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.11.009.
- [85] A. Hajimohammadi, T. Ngo, P. Mendis, T. Nguyen, A. Kashani, J.S.J. van Deventer, Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H₂O₂: The impact of mix design, *Mater. Des.* 130 (2017) 381–391. doi:10.1016/j.matdes.2017.05.084.
- [86] M. Strozi Cilla, P. Colombo, M. Raymundo Morelli, Geopolymer foams by gelcasting, *Ceram. Int.* 40 (2014) 5723–5730. doi:10.1016/j.ceramint.2013.11.011.
- [87] F. Škvára, R. Šcul, Z. Tišler, P. Skřičík, V. Šmilauer, Z.Z. Cílová, C. Bai, P. Colombo, Preparation and properties of fly ash-based geopolymer foams, *Ceram. Int.* 58 (2014) 188–197. doi:10.1016/j.ceramint.2016.10.205.
- [88] E. Prud'homme, E. Joussein, S. Rossignol, Use of silicon carbide sludge to form porous alkali-activated materials for insulating application, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 224 (2015) 1725–1735. doi:10.1140/epjst/e2015-02494-7.
- [89] Z. Zhang, J.L. Provis, A. Reid, H. Wang, Cement & Concrete Composites Mechanical , thermal insulation , thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete, *Cem. Concr. Compos.* 62 (2015) 97–105. doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.03.013.
- [90] T.C. Hung, J.S. Huang, Y.W. Wang, K.Y. Lin, Inorganic polymeric foam as a sound absorbing and insulating material, *Constr. Build. Mater.* 50 (2014) 328–334. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.09.042.
- [91] L. Korat, V. Ducman, The influence of the stabilizing agent SDS on porosity development in alkali-activated fly-ash based foams, *Cem. Concr. Compos.* 80 (2017) 168–174. doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.03.010.
- [92] J.G. Sanjayan, A. Nazari, L. Chen, G.H. Nguyen, Physical and mechanical properties of lightweight aerated geopolymer, *Constr. Build. Mater.* 79 (2015) 236–244. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.043.
- [93] A. Hajimohammadi, T. Ngo, P. Mendis, J. Sanjayan, Regulating the chemical foaming reaction to control the porosity of geopolymer foams, *Mater. Des.* 120 (2017) 255–265. doi:10.1016/j.matdes.2017.02.026.
- [94] V. Ducman, L. Korat, Characterization of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addition of Al powder or H₂O₂ as foaming agents, *Mater. Charact.* 113

- (2016) 207–213. doi:10.1016/j.matchar.2016.01.019.
- [95] C. Bai, P. Colombo, High-porosity geopolymer membrane supports by peroxide route with the addition of egg white as surfactant, *Ceram. Int.* 43 (2017) 2267–2273. doi:10.1016/j.ceramint.2016.10.205.
- [96] H. Zhang, A.I. Cooper, Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials, *Soft Matter*. 1 (2005) 107–113. doi:10.1039/b502551f.
- [97] D. Medpelli, J.M. Seo, D.K. Seo, Geopolymer with hierarchically meso-/macroporous structures from reactive emulsion templating, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 70–73. doi:10.1111/jace.12724.
- [98] M.S. Cilla, M.R. Morelli, P. Colombo, Open cell geopolymer foams by a novel saponification/peroxide/gelcasting combined route, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3133–3137. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.001.
- [99] T. Kovářík, T. Křenek, D. Rieger, M. Pola, J. Říha, M. Svoboda, J. Beneš, P. Šutta, P. Bělský, J. Kadlec, Synthesis of open-cell ceramic foam derived from geopolymer precursor via replica technique, *Mater. Lett.* 209 (2017) 497–500. doi:10.1016/j.matlet.2017.08.081.
- [100] E. Papa, V. Medri, P. Benito, A. Vaccari, S. Bugani, J. Jaroszewicz, W. Swieszkowski, E. Landi, Microporous and Mesoporous Materials Synthesis of porous hierarchical geopolymer monoliths by ice-templating, *Microporous Mesoporous Mater.* 215 (2015) 206–214. doi:10.1016/j.micromeso.2015.05.043.
- [101] T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials , methods , applications and challenges, *Compos. Part B.* 143 (2018) 172–196. doi:10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- [102] G. Franchin, P. Scanferla, L. Zeffiro, H. Elsayed, A. Baliello, G. Giacomello, M. Pasetto, P. Colombo, Direct ink writing of geopolymeric inks, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 2481–2489. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.030.
- [103] M. Xia, J. Sanjayan, Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction applications, *JMADE.* 110 (2016) 382–390. doi:10.1016/j.matdes.2016.07.136.
- [104] EN 1015-3: Methods of test for mortar for masonry Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table), 1999.

- [105] S. Jumrat, B. Chatveera, P. Rattanadecho, Dielectric properties and temperature profile of fly ash-based geopolymer mortar, *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 38 (2011) 242–248. doi:10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.11.020.
- [106] A.Bhowmick, S. Ghosh, Effectt of synthesizing parameters on workability and compressive strength of fly ash based Geopolymer mortar, *Int. J. Civ. Struct. Eng.* 3 (2012) 168–177. doi:10.6088/ijcser.201203013016.
- [107] A.B. Malkawi, M.F. Nuruddin, A. Fauzi, H. Almattarneh, B.S. Mohammed, Effects of Alkaline Solution on Properties of the HCFA Geopolymer Mortars, *Procedia Eng.* 148 (2016) 710–717. doi:10.1016/j.proeng.2016.06.581.
- [108] S.M.A. Kabir, U.J. Alengaram, M.Z. Jumaat, A. Sharmin, A. Islam, Influence of molarity and chemical composition on the development of compressive strength in POFA based geopolymer mortar, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015 (2015). doi:10.1155/2015/647071.
- [109] ASTM C191-08: Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle, 2010.
- [110] G. Fahim Huseien, J. Mirza, M. Ismail, S.K. Ghoshal, A. Abdulameer Hussein, Geopolymer mortars as sustainable repair material: A comprehensive review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80 (2017) 54–74. doi:10.1016/j.rser.2017.05.076.
- [111] Saloma, A. Saggaff, Hanafiah, A. Mawarni, Geopolymer Mortar with Fly Ash, *MATEC Web Conf.* 78 (2016) 1–6. doi:10.1051/matecconf/20167801026.
- [112] D. Adak, M. Sarkar, S. Mandal, Effect of nano-silica on strength and durability of fly ash based geopolymer mortar, *Constr. Build. Mater.* 70 (2014) 453–459. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.07.093.
- [113] S.K. John, Y. Nadir, K. Girija, Effect of source materials, additives on the mechanical properties and durability of fly ash and fly ash-slag geopolymer mortar: A review, *Constr. Build. Mater.* 280 (2021) 122443. doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.122443.
- [114] S. Detphan, P. Chindaprasirt, Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 16 (2009) 720–726. doi:10.1016/S1674-4799(10)60019-2.
- [115] S.N. Mahdi, D. V. Babu R, A. Shashishankar, A. Arunraj, Influence of brick industrial rice husk ash on properties of ambient cured geopolymer mortar matrix, *Mater. Today Proc.* (2020). doi:10.1016/j.matpr.2020.08.609.

- [116] M. Steinerova, Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure, *Ceram. - Silikaty*. 55 (2011) 362–372.
- [117] G. Görhan, G. Kürklü, The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures, *Compos. Part B Eng.* 58 (2014) 371–377. doi:10.1016/j.compositesb.2013.10.082.
- [118] M.H. Al-Majidi, A. Lampropoulos, A. Cundy, S. Meikle, Development of geopolymer mortar under ambient temperature for in situ applications, *Constr. Build. Mater.* 120 (2016) 198–211. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.085.
- [119] H.M. Khater, M. Fanny, M. Ezzat, M. Lottfy, Effect of Nano-Silica on Alkali Activated Water-Cooled Slag Geopolymer, 2 (2012) 170–176.
- [120] M. Ismail, T.O. Yusuf, A.H. Noruzman, I.O. Hassan, Early strength characteristics of palm oil fuel ash and metakaolin blended geopolymer mortar, *Adv. Mater. Res.* 690 693 (2013) 1045–1048. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.690-693.1045.
- [121] A.R. Kotwal, Y.J. Kim, J. Hu, V. Sriraman, Characterization and Early Age Physical Properties of Ambient Cured Geopolymer Mortar Based on Class C Fly Ash, *Int. J. Concr. Struct. Mater.* 9 (2015) 35–43. doi:10.1007/s40069-014-0085-0.
- [122] Z. Pan, J.G. Sanjayan, B. V. Rangan, An investigation of the mechanisms for strength gain or loss of geopolymer mortar after exposure to elevated temperature, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1873–1880. doi:10.1007/s10853-009-3243-z.
- [123] S. Thokchom, P. Ghosh, S. Ghosh, Durability of fly ash geopolymer mortars in nitric acid- Effect of alkali (Na₂O) content, *J. Civ. Eng. Manag.* 17 (2011) 393–399. doi:10.3846/13923730.2011.594225.
- [124] C. Chotetanorn, P. Chindaprasirt, V. Sata, S. Rukzon, A. Sathonsaowaphak, High-Calcium Bottom Ash Geopolymer: Sorptivity, Pore Size, and Resistance to Sodium Sulfate Attack, *J. Mater. Civ. Eng.* 25 (2013) 105–111. doi:10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000560.
- [125] M. Olivia, C. Wulandari, I.R. Sitompul, L. Darmayanti, Z. Djauhari, Study of fly ash (FA) and palm oil fuel ash (POFA) geopolymer mortar resistance in acidic peat environment, *Mater. Sci. Forum.* 841 (2016) 126–132. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.841.126.
- [126] S.T. Erdogan, Properties of Ground Perlite Geopolymer Mortars, *J. Mater. Civ. Eng.* 27 (2015) 04014210. doi:10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001172.

- [127] V. Sreevidya, R. Anuradha, T. Thomas, R. Venkatasubramani, Durability studies on fly ash based geopolymer mortar under in ambient curing condition, *Asian J. Chem.* 25 (2013) 2497–2499. doi:10.14233/ajchem.2013.13423.
- [128] A.M. Izzat, A.M.M. Al Bakri, H. Kamarudin, L.M. Moga, G.C.M. Ruzaidi, M.T.M. Faheem, A.V. Sandu, Microstructural analysis of geopolymer and ordinary Portland cement mortar exposed to sulfuric acid, *Mater. Plast.* 50 (2013) 171–174.
- [129] N. Ranjbar, M. Mehrali, U.J. Alengaram, H.S.C. Metselaar, M.Z. Jumaat, Compressive strength and microstructural analysis of fly ash/palm oil fuel ash based geopolymer mortar under elevated temperatures, *Constr. Build. Mater.* 65 (2014) 114–121. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.064.
- [130] C. Kuenzel, L.M. Grover, L. Vandeperre, A.R. Boccaccini, C.R. Cheeseman, Production of nepheline/quartz ceramics from geopolymer mortars, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 251–258. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.022.
- [131] O.A. Abdulkareem, A.M. Mustafa Al Bakri, H. Kamarudin, I. Khairul Nizar, A.A. Saif, Effects of elevated temperatures on the thermal behavior and mechanical performance of fly ash geopolymer paste, mortar and lightweight concrete, *Constr. Build. Mater.* 50 (2014) 377–387. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.09.047.
- [132] H.J. Zhuang, H.Y. Zhang, H. Xu, Resistance of geopolymer mortar to acid and chloride attacks, *Procedia Eng.* 210 (2017) 126–131. doi:10.1016/j.proeng.2017.11.057.
- [133] F.N. Degirmenci, Freeze-Thaw and fire resistance of geopolymer mortar based on natural and waste pozzolans, *Ceram. - Silikaty.* 62 (2018) 41–49. doi:10.13168/cs.2017.0043.
- [134] S. Thokchom, P. Ghosh, G. Somnath, Acid Resistance of Fly ash based Geopolymer mortars, *Int. J. Recent Trends Eng.* 1 (2009) 36–40. <https://pdfs.semanticscholar.org/c572/d9ff868997ca12802f7696e6d9330eae36b4.pdf>
- [135] V. Sata, A. Sathonsaowaphak, P. Chindapasirt, Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 700–708. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.01.010.
- [136] J.J. Valenza, G.W. Scherer, A review of salt scaling: II. Mechanisms, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1022–1034. doi:10.1016/j.cemconres.2007.03.003.

- [137] Z. Abdollahnejad, F. Pacheco-Torgal, J.B. Aguiar, C. Jesus, Durability performance of fly ash based one-part geopolymer mortars, *Key Eng. Mater.* 634 (2015) 113–120. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.634.113.
- [138] G. Kürklü, The effect of high temperature on the design of blast furnace slag and coarse fly ash-based geopolymer mortar, *Compos. Part B Eng.* 92 (2016) 9–18. doi:10.1016/j.compositesb.2016.02.043.
- [139] K. Mermerdaş, S. Manguri, D.E. Nassani, S.M. Oleiwi, Effect of aggregate properties on the mechanical and absorption characteristics of geopolymer mortar, *Eng. Sci. Technol. an Int. J.* 20 (2017) 1642–1652. doi:10.1016/j.jestch.2017.11.009.
- [140] S. Yan, K. Sagoe-Crentsil, Properties of wastepaper sludge in geopolymer mortars for masonry applications, *J. Environ. Manage.* 112 (2012) 27–32. doi:10.1016/j.jenvman.2012.07.008.
- [141] M. Saeli, L. Senff, D.M. Tobaldi, G. La Scalia, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Innovative recycling of lime slaker grits from paper-pulp industry reused as aggregate in ambient cured biomass fly ash-based geopolymers for sustainable construction material, *Sustain.* 11 (2019) 1–15. doi:10.3390/su11123481.
- [142] P. Zhang, Y. Zheng, K. Wang, J. Zhang, A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar, *Compos. Part B Eng.* 152 (2018) 79–95. doi:10.1016/j.compositesb.2018.06.031.
- [143] R.M. Novais, L.H. Buruberry, M.P. Seabra, D. Bajare, J.A. Labrincha, Novel porous fly ash-containing geopolymers for pH buffering applications, *J. Clean. Prod.* 124 (2016) 395–404. doi:10.1016/j.jclepro.2016.02.114.
- [144] A.F. Gualtieri, Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method, *J. Appl. Crystallogr.* 33 (2000) 267–278. doi:10.1107/S002188989901643X.
- [145] Allen C. Larson & Robert B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory, 2004. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract>.
- [146] B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 210–213. doi:10.1107/S0021889801002242.
- [147] L. Levien, C.T. Prewitt, D.J. Weidner, C.T. Prewitt, D.J. Weidner, Structure and Elastic Properties of Quartz at Pressure, *Am. Mineral.* 65 (1980) 920–930. http://rruff.info/doclib/am/vol65/AM65_920.pdf.

- [148] G. Fiquet, P. Richet, G. Montagnac, High-temperature thermal expansion of lime, periclase, corundum and spinel, *Phys. Chem. Miner.* 27 (1999) 103–111. doi:10.1007/s002690050246.
- [149] T. Coradin, D. Eglin, J. Livage, The silicomolybdic acid spectrophotometric method and its application to silicate/biopolymer interaction studies, *Spectroscopy*. 18 (2004) 567–576. doi:10.1155/2004/356207.
- [150] ASTM D859-16: Standard Test Method for Silica in Water, (2017) 1–5. doi:10.1520/D0859-16.2.
- [151] M. Luo, S. Bi, Solid phase extraction-spectrophotometric determination of dissolved aluminum in soil extracts and ground waters, *J. Inorg. Biochem.* 97 (2003) 173–178. doi:10.1016/S0162-0134(03)00243-5.
- [152] O.M. Hejri, E. Bzorgzadeh, M. Soleimani, R. Mazaheri, Determination of trace aluminum with eriochrome cyanine R after cloud point extraction, *World Appl. Sci. J.* 15 (2011) 218–222.
- [153] ASTM D857-17: Standard Test Method for Aluminum in Water, 2017.
- [154] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis, *Powder Technol.* 250 (2013) 33–39. doi:10.1016/j.powtec.2013.09.022.
- [155] B.B. Kenne Dikko, A. Elimbi, M. Cyr, J. Dika Manga, H. Tchakoute Kouamo, Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers, *J. Asian Ceram. Soc.* 3 (2015) 130–138. doi:10.1016/j.jascr.2014.12.003.
- [156] R.P. Girón, I. Suárez-Ruiz, B. Ruiz, E. Fuente, R.R. Gil, Fly ash from the combustion of forest biomass (*Eucalyptus globulus* bark): Composition and physicochemical properties, *Energy and Fuels*. 26 (2012) 1540–1556. doi:10.1021/ef201503u.
- [157] K. Kamiya, A. Oka, H. Nasu, T. Hashimoto, Comparative study of structure of silica gels from different sources, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 495–499. doi:10.1023/A:1008720118475.
- [158] M.J. Ribeiro, J.A. Labrincha, Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodising sludge, *Ceram. Int.* 34 (2008) 593–597. doi:10.1016/j.ceramint.2006.12.005.
- [159] E. Vainio, A. Brink, M. Hupa, H. Vesala, T. Kajolinna, Fate of fuel nitrogen in the furnace of an industrial bubbling fluidized bed boiler during combustion of biomass

- fuel mixtures, *Energy and Fuels*. 26 (2012) 94–101. doi:10.1021/ef201145j.
- [160] Y. NAKATANI, K. HOMMA, Effect of temperature on ceramic from Rice Husk Ash, *Japanese J. Anim. Reprod.* 2 (1956) 13–14. doi:10.1262/jrd1955.2.13.
- [161] S. Muthukrishnan, S. Gupta, H.W. Kua, Application of rice husk biochar and thermally treated low silica rice husk ash to improve physical properties of cement mortar, *Theor. Appl. Fract. Mech.* 104 (2019) 102376. doi:10.1016/j.tafmec.2019.102376.
- [162] E. Vainio, P. Yrjas, M. Zevenhoven, A. Brink, T. Laurén, M. Hupa, T. Kajolinna, H. Vesala, The fate of chlorine, sulfur, and potassium during co-combustion of bark, sludge, and solid recovered fuel in an industrial scale BFB boiler, *Fuel Process. Technol.* 105 (2013) 59–68. doi:10.1016/j.fuproc.2011.08.021.
- [163] K. Ohenoja, P. Tanskanen, O. Peltosaari, V. Wigren, J. Österbacka, M. Illikainen, Effect of particle size distribution on the self-hardening property of biomass-peat fly ash from a bubbling fluidized bed combustion, *Fuel Process. Technol.* 148 (2016) 60–66. doi:10.1016/j.fuproc.2016.02.023.
- [164] L. Vickers, A. van Riessen, W. Rickard, Fire-resistant Geopolymers: Role of Fibres and Fillers to Enhance Thermal Properties, 2015. <http://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-981-287-311-8.pdf>.
- [165] J. Dietel, L.N. Warr, M. Bertmer, A. Steudel, G.H. Grathoff, K. Emmerich, The importance of specific surface area in the geopolymerization of heated illitic clay, *Appl. Clay Sci.* 139 (2017) 99–107. doi:10.1016/j.clay.2017.01.001.
- [166] E.H. Oelkers, S. V. Golubev, C. Chairat, O.S. Pokrovsky, J. Schott, The surface chemistry of multi-oxide silicates, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 73 (2009) 4617–4634. doi:10.1016/j.gca.2009.05.028.
- [167] F. Gaboriaud, A. Nonat, D. Chaumont, A. Craievich, B. Hanquet, ²⁹Si NMR and small-angle x-ray scattering studies of the effect of alkaline ions (Li⁺, Na⁺, and K⁺) in silico-alkaline sols, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 2091–2099. doi:10.1021/jp984074x.
- [168] L.H. Buruberri, D.M. Tobaldi, A. Caetano, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Evaluation of reactive Si and Al amounts in various geopolymer precursors by a simple method, *J. Build. Eng.* 22 (2019) 48–55. doi:10.1016/j.job.2018.11.017.
- [169] E. Yousefi, B. Majidi, Effects of free quartz on mechanical behaviour of kaolinite

- based geopolymers, *Mater. Technol.* 26 (2011) 96–99. doi:10.1179/175355510X12881754762737.
- [170] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description, *Fuel*. 89 (2010) 3185–3192. doi:10.1016/j.fuel.2010.03.051.
- [171] M.L. Granizo, S. Alonso, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2004) 225–231. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00070.x.
- [172] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study, *Microporous Mesoporous Mater.* 106 (2007) 180–191. doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.055.
- [173] C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation, *Langmuir*. 23 (2007) 9076–9082. doi:10.1021/la701185g.
- [174] T. Kosor, B. Nakić-Alfirević, S. Svilović, Geopolymer depolymerization index, *Vib. Spectrosc.* 86 (2016) 143–148. doi:10.1016/j.vibspec.2016.07.004.
- [175] S.H. Risbud, R.J. Kirkpatrick, A.P. Tagliavere, B. Montez, Solid-state NMR Evidence of 4-, 5, and 6-Fold Aluminum Sites in Roller-Quenched SiO₂-Al₂O₃ Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) C-10-C-12. doi:10.1111/j.1151-2916.1987.tb04859.x.
- [176] W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer, The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 577–584. doi:10.1016/S0008-8846(01)00724-4.
- [177] D. Papias, I.P. Giannopoulou, T. Perraki, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 301 (2007) 246–254. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.12.064.
- [178] W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer, Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 211 (2002) 49–66. doi:10.1016/S0927-7757(02)00237-6.
- [179] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2309–2317. doi:10.1016/j.ces.2007.01.027.

- [180] S.A. Bernal, J.L. Provis, V. Rose, R. Mejía De Gutierrez, Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 46–54. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004.
- [181] S. Kumar, G. Mucsi, F. Kristály, P. Pekker, Mechanical activation of fly ash and its influence on micro and nano-structural behaviour of resulting geopolymers, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 805–813. doi:10.1016/j.apt.2016.11.027.
- [182] N. Essaidi, L. Laou, S. Yotte, L. Ulmet, S. Rossignol, Comparative study of the various methods of preparation of silicate solution and its effect on the geopolymerization reaction, *Results Phys.* 6 (2016) 280–287. doi:10.1016/j.rinp.2016.05.006.
- [183] C.M. Müller, A. Molinelli, M. Karlowatz, A. Aleksandrov, T. Orlando, B. Mizaikoff, Infrared attenuated total reflection spectroscopy of quartz and silica micro- and nanoparticulate films, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 37–43. doi:10.1021/jp205137b.
- [184] P.F.G. Banfill, The rheology of fresh cement and concrete- a review, 11th Int. Congr. Chem. Cem. 1 (n.d.).
- [185] L. Senff, D. Hotza, W.L. Repette, V.M. Ferreira, J.A. Labrincha, Rheological characterisation of cement pastes with nanosilica, silica fume and superplasticiser additions, *Adv. Appl. Ceram.* 109 (2010) 213–218. doi:10.1179/174367510X12663198542621.
- [186] Y. Shi, I. Matsui, N. Feng, Effect of compound mineral powders on workability and rheological property of HPC, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 71–78. doi:10.1016/S0008-8846(01)00631-7.
- [187] F. Mahmoodzadeh, S.E. Chidiac, Rheological models for predicting plastic viscosity and yield stress of fresh concrete, *Cem. Concr. Res.* 49 (2013) 1–9. doi:10.1016/j.cemconres.2013.03.004.
- [188] S.E. Chidiac, F. Mahmoodzadeh, Plastic viscosity of fresh concrete - A critical review of predictions methods, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 535–544. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.02.004.
- [189] I. Perná, M. Šupová, T. Hanzlíček, A. Špaldoňová, The synthesis and characterization of geopolymers based on metakaolin and high LOI straw ash, *Constr. Build. Mater.* 228 (2019). doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.116765.
- [190] S. Kumar, R. Kumar, S.P. Mehrotra, Influence of granulated blast furnace slag on the

- reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 607–615. doi:10.1007/s10853-009-3934-5.
- [191] P. Chindaprasirt, T. Phoo-ngernkham, S. Hanjitsuwan, S. Horpibulsuk, A. Poowancum, B. Injorhor, Effect of calcium-rich compounds on setting time and strength development of alkali-activated fly ash cured at ambient temperature, *Case Stud. Constr. Mater.* 9 (2018) e00198. doi:10.1016/j.cscm.2018.e00198.
- [192] A. Kusbiantoro, M.S. Ibrahim, K. Muthusamy, A. Alias, Development of Sucrose and Citric Acid as the Natural based Admixture for Fly Ash based Geopolymer, *Procedia Environ. Sci.* 17 (2013) 596–602. doi:10.1016/j.proenv.2013.02.075.
- [193] H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diaspore and boehmite, *J. Raman Spectrosc.* 32 (2001) 745–750. doi:10.1002/jrs.736.
- [194] R.L. Frost, Y. Xi, R. Scholz, A. López, A. Granja, Infrared and Raman spectroscopic characterisation of the sulphate mineral creedite- $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{F},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -and in comparison with the alums, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 109 (2013) 201–205. doi:10.1016/j.saa.2013.02.029.
- [195] J.T. Kloprogge, R.L. Frost, Raman microscopy study of basic aluminum sulfate, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4199–4202. doi:10.1023/A:1004686315759.
- [196] J.T. Kloprogge, R.L. Frost, Raman microscopy study of basic aluminum sulfate. Part II. Raman microscopy at 77 K, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4367–4374. doi:10.1023/A:1004604332114.
- [197] J.T. Kloprogge, R.L. Frost, Raman microscopy study of basic aluminium nitrate, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 55 (1998) 163–169. doi:10.1016/S1386-1425(98)00178-4.
- [198] J.T. Kloprogge, R.L. Frost, Raman microscopy at 77 K of natural gypsum $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 229–231. doi:10.1023/A:1006762825557.
- [199] L. Stagi, C.M. Carbonaro, R. Corpino, D. Chiriu, P.C. Ricci, Light induced TiO_2 phase transformation: Correlation with luminescent surface defects, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 252 (2015) 124–129. doi:10.1002/pssb.201400080.
- [200] C. Le Losq, D.R. Neuville, Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, *Chem. Geol.* 346 (2013) 57–71.

- doi:10.1016/j.chemgeo.2012.09.009.
- [201] B. Humbert, A. Burneau, J.P. Gallas, J.C. Lavalley, Origin of the Raman bands, D1 and D2, in high surface area and vitreous silicas, *J. Non. Cryst. Solids.* 143 (1992) 75–83. doi:10.1016/S0022-3093(05)80555-1.
- [202] W. Dai, M. Zhu, Y.D. Hou, H. Wang, H. Yan, M. Shao, X. Chen, J.B. Xu, Preparation and characterization of Ba₂TiSi₂O₈ ferroelectric films produced by sol-gel method, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2927–2931. doi:10.1016/j.matlet.2004.05.021.
- [203] B. Walkley, J.L. Provis, Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements, *Mater. Today Adv.* 1 (2019) 100007. doi:10.1016/j.mtadv.2019.100007.
- [204] A.H. Tavakoli, P.S. Maram, S.J. Widgeon, J. Rufner, K. Van Benthem, S. Ushakov, S. Sen, A. Navrotsky, Amorphous alumina nanoparticles: Structure, surface energy, and thermodynamic phase stability, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 17123–17130. doi:10.1021/jp405820g.
- [205] C. Pecharromán, I. Sobrados, J.E. Iglesias, T. González-Carreño, J. Sanz, Thermal evolution of transitional aluminas followed by NMR and IR spectroscopies, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 6160–6170. doi:10.1021/jp983316q.
- [206] G.S. Henderson, P. Florian, C. Le Losq, D. Massiot, D.R. Neuville, The role of Al³⁺ on rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 126 (2013) 495–517. doi:10.1016/j.gca.2013.11.010.
- [207] P.S. Singh, T. Bastow, M. Trigg, Structural studies of geopolymers by ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3951–3961. doi:10.1007/s10853-005-1915-x.
- [208] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3932–3941. doi:10.1021/ie980804b.
- [209] M. Torres-Carrasco, F. Puertas, Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation, *J. Clean. Prod.* 90 (2015) 397–408. doi:10.1016/j.jclepro.2014.11.074.
- [210] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue, Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 218–223. doi:10.1016/j.clay.2008.09.003.

- [211] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, Y. Chen, Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry, *Thermochim. Acta.* 493 (2009) 49–54. doi:10.1016/j.tca.2009.04.002.
- [212] K. Kaur, J. Singh, M. Kaur, Compressive strength of rice husk ash based geopolymer: The effect of alkaline activator, *Constr. Build. Mater.* 169 (2018) 188–192. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.02.200.
- [213] C.L. Hwang, T.P. Huynh, Effect of alkali-activator and rice husk ash content on strength development of fly ash and residual rice husk ash-based geopolymers, *Constr. Build. Mater.* 101 (2015) 1–9. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.10.025.
- [214] S. Songpiriyakij, T. Kubprasit, C. Jaturapitakkul, P. Chindaprasirt, Compressive strength and degree of reaction of biomass- and fly ash-based geopolymer, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 236–240. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.09.002.
- [215] A. Franco, A. Mosquera-Corral, J.L. Campos, E. Roca, Learning to Operate Anaerobic Bioreactors, *Commun. Curr. Res. Educ. Top. Trends Appl. Microbiol.* (2007) 618–627.
- [216] Í.B. da Silva, X-ray Computed Microtomography technique applied for cementitious materials: A review, *Micron.* 107 (2018) 1–8. doi:10.1016/j.micron.2018.01.006.
- [217] EN1015-19: Mortars, Methods of test for mortar masonry - Part 19: Determination for water vapour permeability of hardened rendering and plastering, 1998.
- [218] D.T. Lu, S. Landis, E.N. Keane, X-ray microtomographic studies of pore structure and permeability in Portland cement concrete, *Mater. Struct.* 39 (2006) 611–620. doi:10.1617/s11527-006-9099-7.
- [219] G. Roviello, C. Menna, O. Tarallo, L. Ricciotti, F. Messina, C. Ferone, D. Asprone, R. Ciof, Lightweight geopolymer-based hybrid materials, 128 (2017). doi:10.1016/j.compositesb.2017.07.020.
- [220] H. Esmaily, H. Nuranian, Non-autoclaved high strength cellular concrete from alkali activated slag, *Constr. Build. Mater.* 26 (2012) 200–206. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.06.010.
- [221] G. Masi, W.D.A. Rickard, L. Vickers, M.C. Bignozzi, A. Van Riessen, A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13891–13902. doi:10.1016/j.ceramint.2014.05.108.
- [222] E. Papa, V. Medri, D. Kpogbemabou, V. Morinière, J. Laumonier, A. Vaccari,

- Porosity and insulating properties of silica-fume based foams, *Energy Build.* 131 (2016) 223–232. doi:10.1016/j.enbuild.2016.09.031.
- [223] V. Vaou, D. Parias, Thermal insulating foamy geopolymers from perlite, *Miner. Eng.* 23 (2010) 1146–1151. doi:10.1016/j.mineng.2010.07.015.
- [224] J. Henon, A. Alzina, J. Absi, D.S. Smith, S. Rossignol, Analytical estimation of skeleton thermal conductivity of a geopolymer foam from thermal conductivity measurements, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 224 (2015) 1715–1723. doi:10.1140/epjst/e2015-02493-8.
- [225] J. Henon, A. Alzina, J. Absi, D.S. Smith, S. Rossignol, Potassium geopolymer foams made with silica fume pore forming agent for thermal insulation, *J. Porous Mater.* 20 (2013) 37–46. doi:10.1007/s10934-012-9572-3.
- [226] V. Ducman, B. Mirtič, Water vapour permeability of lightweight concrete prepared with different types of lightweight aggregates, *Constr. Build. Mater.* 68 (2014) 314–319. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.06.083.
- [227] V. Corinaldesi, Environmentally-friendly bedding mortars for repair of historical buildings, *Constr. Build. Mater.* 35 (2012) 778–784. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.131.
- [228] D.M. Liu, Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic, *Ceram. Int.* 23 (1997) 135–139. doi:10.1016/S0272-8842(96)00009-0.
- [229] B. Liguori, I. Capasso, V. Romeo, M. D’Auria, M. Lavorgna, D. Caputo, S. Iannace, L. Verdolotti, Hybrid geopolymeric foams with diatomite addition: Effect on chemico-physical properties, *J. Cell. Plast.* 53 (2017) 525–536. doi:10.1177/0021955X17695092.
- [230] C. Bai, G. Franchin, H. Elsayed, A. Zaggia, L. Conte, H. Li, P. Colombo, High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment, *J. Mater. Res.* 32 (2017) 3251–3259. doi:10.1557/jmr.2017.127.
- [231] D. Parias, I.P. Giannopoulou, T. Perraki, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 301 (2007) 246–254. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.12.064.
- [232] J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, Effect of the silicate activator pH on the

- microstructural characteristics of waste-based geopolymers, *Int. J. Miner. Process.* 66 (2002) 121–143. doi:10.1016/S0301-7516(02)00013-3.
- [233] M.R. Veiga, Comportamento de argamassas de revestimento de paredes: Contribuição para o estudo da sua resistência à fendilhação, Faculdade de Engenharia de Universidade do Porto, 1998.
- [234] L.Santos, Análise in-situ do comportamento mecânico de argamassas de revestimento de fachadas, Universidade Técnica de Lisboa, 2012.
- [235] EN 1015-18: Determination of water absorption coefficient due to the capillary action of hardened mortar, 2002, 2002.
- [236] M. Gruszczyński, M. Lenart, Durability of mortars modified with the addition of amorphous aluminum silicate and silica fume, *Theor. Appl. Fract. Mech.* 107 (2020). doi:10.1016/j.tafmec.2020.102526.
- [237] Ákos Török and Balázs Szemerey-Kiss, Freeze-thaw durability of repair mortars and porous limestone: compatibility issues, *Prog. Earth Planet. Sci.* 6 (2019).
- [238] V.T.A. Van, C. Röbber, D.D. Bui, H.M. Ludwig, Mesoporous structure and pozzolanic reactivity of rice husk ash in cementitious system, *Constr. Build. Mater.* 43 (2013) 208–216. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.02.004.
- [239] P. Chindaprasirt, C. Jaturapitakkul, U. Rattanasak, Influence of fineness of rice husk ash and additives on the properties of lightweight aggregate, *Fuel.* 88 (2009) 158–162. doi:10.1016/j.fuel.2008.07.024.
- [240] EN 1015-2: Methods of test for mortars and preparation of test mortars, 1998.
- [241] L. Neno Páscoa, Índice de secagem como parâmetro em serviço dos rebocos aplicados em paredes exteriores, Diss. Para Obtenção Do Grau Mestre Em Eng. Civil, Técnico de Lisboa, 2012.
- [242] EN 998-1: Specification for mortar for masonry-Part 1: Rendering and plastering mortar, (2003).
- [243] S.K. Antiohos, J.G. Tapali, M. Zervaki, J. Sousa-Coutinho, S. Tsimas, V.G. Papadakis, Low embodied energy cement containing untreated RHA: A strength development and durability study, *Constr. Build. Mater.* 49 (2013) 455–463. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.08.046.
- [244] G. Cultrone, E. Sebastián, M.O. Huertas, Durability of masonry systems: A laboratory study, *Constr. Build. Mater.* 21 (2007) 40–51.

- doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.07.008.
- [245] J. Carneiro, Caracterização de argamassas de cal hidráulica natural com metacaulino, Diss. Para Obtenção Do Grau Mestre Em Eng. Civil, Fac. Ciências e Tecnol. Da Univ. Nov. Lisboa, Almada. (2012) 91.
- [246] R.R. Lloyd, J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1386–1392. doi:10.1016/j.cemconres.2010.04.008.
- [247] K. Rugele, G. Bumanis, D. Bajare, V. Lakevics, J. Rubulis, Alkaline activated material for pH control in biotechnologies, *Key Eng. Mater.* 604 (2014) 223–226. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.604.223.

ANEXO I

Tabela A1: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Si lixiviado das CVQBF na solução NaOH 5M.

Tempo (h)	Absorbância (u.a.)	Concentração de SiO ₂ (mg/L) ¹	Fator de diluição	Concentração de Si (mg/L) ¹
0	0	0	0	0
0,05	1,271±0,009	1,013±0,005	38	18±1
0,1	1,125±0,014	0,901±0,012	38	16±3
0,5	1,635±0,034	1,295±0,007	38	23±1
1	1,781±0,022	1,407±0,015	38	25±5
24	3,657±0,044	2,857±0,022	143	191±21
48	3,716±0,018	2,902±0,012	143	194±19
120	3,559±0,006	2,781±0,023	160	208±23
192	2,473±0,021	1,942±0,008	380	345±11
360	2,461±0,032	1,929±0,009	380	343±8

¹Determinado através da curva de calibração (3 amostras).

Tabela A2: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Si lixiviado das CVQBF na solução NaOH 10M.

Tempo (h)	Absorbância (u.a.)	Concentração de SiO ₂ (mg/L) ¹	Fator de diluição	Concentração de Si (mg/L) ¹
0	0	0	0	0
0,05	1,617±0,014	1,281±0,006	38	23±1
0,1	1,708±0,008	1,351±0,022	38	24±2
0,5	1,632±0,011	1,292±0,015	38	23±1
1	2,308±0,009	1,815±0,031	38	32±1
24	1,942±0,007	1,532±0,008	300	215±12
48	1,937±0,032	1,528±0,005	300	214±2
120	2,575±0,023	2,021±0,011	300	283±30
192	2,561±0,021	2,010±0,009	380	357±11
360	2,555±0,009	2,005±0,007	380	351±23

¹Determinado através da curva de calibração (3 amostras).

Tabela A3: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Si lixiviado do MK na solução NaOH 5M.

Tempo (h)	Absorbância (u.a.)	Concentração de SiO ₂ (mg/L) ¹	Fator de diluição	Concentração de Si (mg/L) ¹
0	0	0	0	0
0,05	3,300±0,043	2,581±0,009	150	181±2
0,1	1,772±0,021	1,401±0,011	640	419±33
0,5	2,542±0,009	1,996±0,026	640	597±13
1	2,875±0,012	2,253±0,032	640	674±11
24	3,351±0,055	2,621±0,031	640	784±5
48	3,351±0,060	2,621±0,012	640	784±10
120	3,347±0,022	2,617±0,019	640	783±11
192	3,351±0,018	2,620±0,044	640	784±22
360	3,345±0,009	2,616±0,027	640	783±20

¹Determinado através da curva de calibração (3 amostras).

Tabela A4: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Si lixiviado do MK na solução NaOH 10M.

Tempo (h)	Absorbância (u.a.)	Concentração de SiO ₂ (mg/L) ¹	Fator de diluição	Concentração de Si (mg/L) ¹
0	0	0	0	0
0,05	2,710±0,009	2,125±0,005	150	149±2
0,1	2,913±0,016	2,282±0,009	150	160±15
0,5	2,294±0,021	1,804±0,017	300	253±7
1	1,595±0,009	1,263±0,011	640	378±9
24	3,685±0,007	2,879±0,027	700	942±7
48	3,523±0,012	2,754±0,033	700	901±2
120	3,662±0,034	2,860±0,009	700	936±8
192	3,677±0,021	2,873±0,005	700	940±10
360	3,673±0,017	2,870±0,018	700	939±3

¹Determinado através da curva de calibração (3 amostras).

Tabela A5: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Si lixiviado das CQCA na solução NaOH 5M.

Tempo (h)	Absorbância (u.a.)	Concentração de SiO ₂ (mg/L) ¹	Fator de diluição	Concentração de Si (mg/L) ¹
0	0	0,000	0	0
0,05	3,468±0,008	2,711±0,016	1000	1267±22
0,1	1,652±0,011	1,308±0,009	2500	1529±45
0,5	2,699±0,026	2,116±0,027	2500	2473±56
1	3,678±0,022	2,873±0,055	2500	3358±21
24	3,667±0,041	2,865±0,032	2500	3348±70
48	3,665±0,055	2,863±0,017	2500	3346±40
120	3,673±0,017	2,869±0,005	2500	3353±18
192	3,669±0,011	2,867±0,013	2500	3350±30
360	3,676±0,027	2,872±0,007	2500	3356±21

¹Determinado através da curva de calibração (3 amostras).

Tabela A6: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Si lixiviado das CQCA na solução NaOH 10M.

Tempo (h)	Absorbância (u.a.)	Concentração de SiO ₂ (mg/L) ¹	Fator de diluição	Concentração de Si (mg/L) ¹
0	0	0	0	0
0,05	3,858±0,007	3,013±0,024	1000	1408±11
0,1	1,998±0,009	1,575±0,012	2500	1840±25
0,5	2,987±0,017	2,339±0,009	2500	2734±30
1	3,685±0,009	2,879±0,016	2500	3364±66
24	3,636±0,006	2,841±0,023	2500	3320±47
48	3,669±0,005	2,866±0,014	2500	3350±52
120	3,639±0,011	2,843±0,009	2500	3322±19
192	3,664±0,009	2,863±0,005	2500	3345±37
360	3,642±0,006	2,845±0,011	2500	3325±21

¹Determinado através da curva de calibração (3 amostras).

Tabela A7: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Al lixiviado das CVQBF na solução NaOH 5M.

Tempo (h)	Absorbância (u.a)	Fator de diluição	Concentração de Al (mg/L) ¹
0	0	0	0
0,05	0,278±0,005	880	83±15
0,1	0,395±0,013	880	118±9
0,5	0,422±0,007	880	126±3
1	0,475±0,009	880	142±11
24	0,665±0,013	1000	226±9
48	0,707±0,022	1000	240±3
120	0,561±0,012	1350	257±2
192	0,718±0,017	1350	329±3
360	0,711±0,043	1350	326±7

¹Determinado através da curva de calibração (3 amostras)

Tabela A8: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Al lixiviado das CVQBF na solução NaOH 10M.

Tempo (h)	Absorbância (u.a)	Fator de diluição	Concentração de Al (mg/L) ¹
0	0	0	0
0,05	0,358±0,009	880	107±11
0,1	0,458±0,016	880	137±15
0,5	0,462±0,008	880	138±9
1	0,552±0,005	880	165±22
24	0,733±0,007	1000	249±32
48	0,689±0,008	1000	234±18
120	0,604±0,009	1350	277±11
192	0,735±0,017	1350	337±21
360	0,635±0,011	1350	291±9

¹Determinado através da curva de calibração (3 amostras).

Tabela A9: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Al lixiviado do MK na solução NaOH 5M.

Tempo (h)	Absorbância (u.a.)	Fator de diluição	Concentração de Al (mg/L) ¹
0	0	0	0
0,05	0,331±0,011	2500	281±15
0,1	0,308±0,009	4000	419±19
0,5	0,439±0,007	4000	597±16
1	0,496±0,005	4000	674±22
24	0,534±0,015	4000	725±9
48	0,584±0,008	4000	793±10
120	0,576±0,005	4000	783±21
192	0,582±0,016	4000	790±8
360	0,582±0,012	4000	790±12

¹Determinado através da curva de calibração por 3 amostras.

Tabela A10: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Al lixiviado do MK na solução NaOH 10M.

Tempo (h)	Absorbância (u.a.)	Fator de diluição	Concentração de Al (mg/L) ¹
0	0	0	0
0,05	0,709±0,008	2500	602±22
0,1	0,670±0,005	4000	910±7
0,5	0,627±0,007	4000	852±9
1	0,657±0,012	4000	893±16
24	0,654±0,023	4000	889±21
48	0,685±0,016	4000	931±9
120	0,685±0,008	4000	930±10
192	0,684±0,009	4000	929±6
360	0,685±0,008	4000	931±14

¹Determinado através da curva de calibração (3 amostras).

Tabela A11: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Al lixiviado da LA na solução NaOH 5M.

Tempo (h)	Absorbância (u.a.)	Fator de diluição	Concentração de Al (mg/L) ¹
0	0	0	0
0,05	0,507±0,023	4500	775±12
0,1	0,476±0,009	5000	808±23
0,5	0,630±0,016	5000	1069±9
1	0,628±0,008	5000	1067±45
24	0,630±0,009	5000	1069±33
48	0,627±0,016	5000	1065±18
120	0,628±0,023	5000	1066±55
192	0,625±0,007	5000	1062±62
360	0,629±0,008	5000	1068±48

¹Determinado através da curva de calibração (3 amostras).

Tabela A12: Dados utilizados para o cálculo das quantidades de Al lixiviado da LA na solução NaOH 10M.

Tempo (h)	Absorbância (u.a)	Fator de diluição	Concentração de Al (mg/L) ¹
0	0	0	0
0,05	0,539±0,021	4500	824±11
0,1	0,543±0,011	5000	921±15
0,5	0,639±0,024	5000	1086±12
1	0,631±0,018	5000	1072±33
24	0,634±0,009	5000	1076±21
48	0,640±0,016	5000	1086±8
120	0,638±0,027	5000	1083±21
192	0,635±0,009	5000	1079±24
360	0,636±0,008	5000	1080±18

¹Determinado através da curva de calibração (3 amostras).

Tabela A13: Dados utilizados para o cálculo das quantidades máximas de SiO₂ lixiviado para cada matéria-prima na solução de NaOH.

	NaOH 10M				NaOH 5M			
	SiO ₂ máximo lixiviado (% em massa) ¹	Conc. Si máximo lixiviado (mg/L)	Volume (L)	Massa de amostra (mg)	SiO ₂ máximo lixiviado (% em massa) ¹	Conc. Si máximo lixiviado (mg/L)	Volume (L)	Massa amostra (mg)
MK	40,3±1,1	942±7	0,05	250	33,5±2,1	784±5	0,05	250
CVQBF	7,5±0,8	357±23	0,025	250	7,4±1,3	345±8	0,025	250
CQCA	72,0±2,1	3364±66	0,025	250	71,8±0,9	3358±21	0,025	250

¹Determinado em 3 amostras.Tabela A14: Dados utilizados para o cálculo das quantidades máximas de Al₂O₃ lixiviado para cada matéria-prima na solução de NaOH.

	NaOH 10M				NaOH 5M			
	Al ₂ O ₃ máximo lixiviado (% em massa) ¹	Conc. Al máximo lixiviado (mg/L)	Volume (L)	Massa de amostra (mg)	Al ₂ O ₃ máximo lixiviado (% em massa) ¹	Conc. Al máximo lixiviado (mg/L)	Volume (L)	Massa amostra (mg)
MK	35,2±1,7	931±9	0,05	250	30,0±1,7	793±10	0,05	250
CVQBF	6,3±0,6	337±21	0,025	250	6,2±0,2	329±3	0,025	250
LA	41,0±0,3	1086±12	0,05	250	40,4±0,7	1069±9	0,05	250

¹Determinado em 3 amostras.