



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**

**OBTENÇÃO DE GEOPOLIMERO A PARTIR DA LAMA DE BAUXITA**  
**PROVENIENTE DA INDÚSTRIA QUÍMICA**

**Carlos Eduardo Pereira**

**CAMPINA GRANDE – PB**  
**2013**

---

**CARLOS EDUARDO PEREIRA**

**OBTENÇÃO DE GEOPOLIMERO A PARTIR DA LAMA DE BAUXITA  
PROVENIENTE DA INDÚSTRIA QUÍMICA**



Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Bianca Viana de Sousa (CCT/UFCG)

CAMPINA GRANDE – PB

MARÇO 2013



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

P436o      Pereira, Carlos Eduardo.  
Obtenção de geopolímero a partir da lama de bauxita proveniente da indústria química / Carlos Eduardo Pereira. – Campina Grande, 2013.  
100 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2013.

"Orientação: Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa".  
Referências.

1. Geopolímero.    2. Solução Alcalina.    3. Resistência Flexão.  
I. Sousa, Bianca Viana de.    II. Título.

CDU 678.7(043)

OBTENÇÃO DE GEOPOLIMERO A PARTIR DA LAMA DE BAUXITA  
PROVENIENTE DA INDÚSTRIA QUÍMICA

Dissertação Aprovada em: 19 / 03 / 2013 .

BANCA EXAMINADORA



---

Prof.<sup>ª</sup>. Dr.<sup>ª</sup>. Bianca Viana de Sousa  
UFCG/CCT/UAEQ  
Orientadora



---

Prof. Dr. Vimário Simões Silva  
UFCG/CCT/UAEQ  
Examinador Interno



---

Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
UFPB/CCT/UAEMat  
Examinador Externo

CAMPINA GRANDE – PB  
MARÇO 2013

## AGRADECIMENTOS

Principalmente a Deus em primeiro lugar por ter me fornecido forças para continuar com os meus projetos de vida, depois de todas as provações de vida que já passei.

Aos meus pais, João e Lúcia, por me conduzirem sempre no melhor caminho que sempre acreditaram no meu potencial, pela boa educação, pelos ensinamentos de vida, pelo amor, pelos inúmeros esforços e sacrifícios.

A minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Bianca Viana pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação competente, pelo espírito científico, pelo estímulo, pela amizade, compreensão, pelo incentivo, críticas construtivas, pelo apoio durante o desenvolvimento dessa dissertação e acima de tudo pela contribuição direta para o sucesso de minha carreira.

Aos meus queridos sobrinhas, Maria Letícia e Davi, aos meus irmãos Geovane e Vanessa pelo apoio.

E, em especial, aos meus grandes amigos, Suêmia, Franklin, Paula Bertoldo, Gilvone e Carla pela paciência que me dispuseram nos momentos mais difíceis e por estarem presentes nos momentos mais felizes da minha vida.

Aos amigos Deivid, Wanessa, Claudia, Germano, Alyson, Letícia e José Otávio a convivência com vocês durante todo este tempo me fez perceber como são especiais. Serei eternamente grata pelo carinho, apoio e amizade.

Também quero agradecer a todos que fazem parte do Programa de Educação Tutorial – PET Engenharia Química pela ajuda no crescimento profissional, pelas divertidas conversas e companhias agradáveis.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, pela acolhida e oportunidade de realizar-me, dando o melhor de mim durante todo o curso.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais e ao CERTBIO, ambos pertencentes à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG, pelas análises realizadas.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

PEREIRA, Carlos Eduardo. Obtenção de geopolímero a partir da lama de bauxita e cinza da casca de arroz proveniente da indústria química. Campina Grande. 2012. Mestrando – Curso de Pós Graduação Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. 2013

## RESUMO

Geopolímero é um material alternativo do concreto padrão, podendo converter uma grande variedade de fluxos de resíduos, em matéria prima a ser utilizada, de maneira a contribuir na redução dos impactos ambientais. Vários materiais que contêm sílica e alumina podem ser usados para produzir geopolimérico. A solução alcalina também desempenha um papel importante na produção dos geopolímeros por dissolver a sílica e a alumina formando estruturas de aluminossilicato de amorfas para semicristalina. Este trabalho teve o objetivo de otimizar a síntese do geopolímero utilizando o planejamento experimental de mistura, Software Statistica 7. O material foi preparado a partir da lama de bauxita, cinza da casca de arroz, metacaulim e uma solução de hidróxido de sódio 12M. O material foi curado a 60 °C por 6h e, em seguida, a temperatura ambiente por até 28 dias. Foi utilizado o mesmo planejamento experimental de mistura para sintetizar o geopolímero com CCA calcinada a 600 °C. Através das técnicas espectroscopia de raios X por energia dispersiva e difração de raio X, verifica-se que os teores de alumina e sílica da matéria prima identificada satisfaz às condições estabelecidas como mínimas para precursores com potencial de ativação geopolimérica, evidenciados pela razão molar Si/Al das amostras. A presença de óxidos de Si, Al e Na foram identificados nos materiais de partida através dos difratogramas e análises química. Na espectroscopia de infravermelho da bauxita in natura e da lama de bauxita verificou-se a presença dos silicatos e aluminatos. Os difratogramas dos geopolímeros obtidos apresentaram picos característicos de silicato de cálcio hidratado. Verificou-se que as partículas apresentaram tamanhos e formas irregulares, bem como a presença de espaços vazios que afeta a resistência do material. O GEO padrão tomado como referência neste trabalho obteve sua resistência a flexão de 4 MPa. Os resultados de resistência a flexão obtidos pelo planejamento experimental de mistura mostrou a partir da ANOVA, que não tiveram influência significativa nos resultados. Os resultados com CCA mostraram que resistência a flexão da amostra R6C2M obteve maior resistência no período de 7 dias de cura 0,60 MPa, porém, as demais amostras apresentaram um aumento da resistência após 28 dias de cura. Os materiais geopoliméricos obtidos da CCA calcinada apresentaram melhorias na sua resistência a flexão no tempo de cura de 28 dias.

**Palavras chaves:** geopolímero, solução alcalina, resistência flexão

## ABSTRACT

Geopolymer is an alternative material of standard concrete, which can convert a variety of waste streams in raw material to be used in order to contribute in reducing the environmental impact. The materials that contain both silica and alumina can be used as a binder to produce geopolymer. The alkaline solution also plays an important role in the production of geopolymers for dissolving the silica and alumina forming structures semicrystalline to amorphous aluminosilicate. This study aimed to optimize the synthesis of geopolymer using the experimental design mixing software Statistica 7. The material was prepared from bauxite slurry, rice husk ash, metakaolin, and a solution of sodium hydroxide 12M. The material was cured at 60 ° C for 6h and then at ambient temperature for up to 28 days. We used the same experimental design to synthesize the mixing geopolymer CCA calcined at 600 ° C. Through the techniques spectroscopy riers energy dispersive X and X ray diffraction, it is found that the levels of alumina and silica raw material satisfying the conditions set forth identified as potential precursors for minimum activation geopolymer, evidenced by the molar ratio Si / Al samples. The presence of oxides of Si, Al and Na were identified in the starting materials through diffraction and chemical analysis. In infrared spectroscopy fresh bauxite and bauxite slurry verified the presence of silicates and aluminates. The diffractograms of geopolymer obtained showed characteristic peaks of calcium silicate hydrate. It was found that the particles had such large and irregular shapes, and the presence of voids affecting the strength of the material. The GEO taken as a reference standard in this study achieved its flexural strength of 4 MPa. The results of flexural strength obtained by mixing experimental design showed from the ANOVA, which had no significant influence on the results. The results showed that with CCA flexural strength of the sample obtained R6C2M greater resistance within 7 days of curing 0.60 MPa, but the other samples showed an increase of resistance after 28 days of curing. The materials obtained geopolymeric CCA ash showed improvements in their resistance to bending.

**Keywords:** geopolímero, alkaline solution, bending resistance

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Fluxograma e esquema do Processo de Bayer	21
Figura 02	Lagoa de disposição de lama vermelha da indústria química	22
Figura 03	Representação esquemática dos polissialatos	27
Figura 04	Estrutura tridimensional do cimento geopolimérico (polímero Na-polissialato)	28
Figura 05	Diagrama de energia livre que ilustra a relação entre as fases estável e metaestável entre alumossilicatos relacionados quimicamente	29
Figura 06	Mecanismo reação de geopolimerização	30
Figura 07	A resistência à compressão versus % em peso adicionado de cálcio	37
Figura 08	Resistência a compressão para geopolímeros sintetizado com respectivamente , cinza volantes 25, 50 e 75% e concentração de 10 M de NaOH	38
Figura 09	Diagrama de fase ternária triangular esquemático da lama de bauxita, CCA e metacaulim	41
Figura 10	Fluxograma e esquema da síntese do geopolímero	44
Figura 11	Difratogramas da Bauxita In Natura (a) e (b) Resíduo de Bauxita	50
Figura 12	Difratograma da CCA	52
Figura 13	Difratograma de Raio X do metacaulim	53
Figura 14	Espectros de transmissão e absorção na região do infravermelho (a) Bauxita In Natura (b) Resíduo de Bauxita	54
Figura 15	Micrografias através de ensaios de MEV, (a) Bauxita in natura e (b) Resíduo de Bauxita	55
Figura 16	Micrografias através de ensaios de MEV CCA com resolução de x5000 e X10000, respectivamente	56
Figura 17	Micrografias da CCA calcinada com resolução de x2000 e x200000, respectivamente	57



Figura 18	Micrografias do metacaulim com resolução de x5000 e x10000, respectivamente	58
Figura 19	Difratogramas das amostras de geopolíméro GEO padrão, R7C3 e R6C4, utilizando CCA	59
Figura 20	Difratogramas das amostras de geopolíméro GEO padrão, R7C3 e R6C4, utilizando CCA calcinada	61
Figura 21	Espectros de transmissão na região do infravermelho do Geo padrão, R7C3 e R6C4	
Figura 22	Espectros de transmissão na região do infravermelho do Geo padrão, R6C4 e R5C25M	
Figura 23	Micrografias mostrando a microestrutura do geopolíméro das amostra A - GEO padrão, B – R7C3 e C – R6C4	62
Figura 24	Micrografias mostrando a microestrutura do geopolíméro das amostras A - GEO padrão, B – R6C4 e C – R5C25M	64
Figura 25	Resistências mecânicas do geopolíméro sintetizado, com concentração de 12M e tempo de cura 13 e 20 dias	65
Figura 26	Resistência mecânica do cimento geopolimérico sintetizados, com CCA e tempo de cura com 7 e 28 dias	66
Figura 27	Diagrama de Pareto em relação a resistência a flexão dos geopolíméros para os modelos A – linear, B – quadrático e C – cúbico especial	
Figura 28	Superfície de resposta da influência dos resíduos sólidos (lama de bauxita, CCA e metacaulim) para os modelos linear, quadrático e cúbico especial	
Figura 29	Resistência mecânica do cimento geopolimérico sintetizados, com CCA calcinada é tempo de cura com 7 e 28 dias	68
Figura 30	Diagrama de Pareto em relação a resistência a flexão dos geopolíméros para os modelos A – linear, B – quadrático e C – cúbico especial.	
Figura 31	Superfície de resposta da influência dos resíduos sólidos (lama de bauxita, CCA e metacaulim) para os modelos linear, quadrático e cúbico especial	

---

## LISTA DE TABELA

Tabela 01	Composição química da lama vermelha (%) gerada em diferentes países	24
Tabela 02	Produção da lama de bauxita no Brasil	24
Tabela 03	Estimativa da geração de lama vermelha a partir da produção de alumina no Brasil, tomando-se como base a relação tonelada produzida de lama vermelha por tonelada de bauxita produzida.	25
Tabela 04	Proporções de lama de bauxita, CCA e metacaulim para a preparação do material geopolimérico	42
Tabela05	Composição química da pasta geopolimérica	43
Tabela 06	Condições de análises pelo o EDX	45
Tabela 07	Composição química da amostra bauxita In natura, lama de bauxita, CCA e Metacaulim	49
Tabela 08	Análise de variância (ANOVA) entre os resíduos sólidos e da interação dessas variâncias dos resultados de resistência a flexão do geopolimérom com CCA.	67
Tabela 09	Análise de variância (ANOVA) entre os resíduos sólidos e da interação dessas variâncias dos resultados de resistência a flexão do geopolimérom com CCA calcinada	68

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ALCAN	Rio Tinto Alcan
ALCOA	Alcoa Alumínio S.A.
ALUNORTE	Alumina do Norte do Brasil S.A
CBA	Companhia Brasileira de Alumínio
CCA	Cinza de Casca de Arroz
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva
UV	Espectroscopia de Infravermelho
LM	Lama de bauxita
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

## LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina
Al <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Cátion Alumínio
b <sub>cp</sub>	Largura média do corpo de prova na seção de ruptura
Ca	Cálcio
CaO	Óxido de cálcio
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cálcio
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
d	distância dos planos
F <sub>r</sub>	Carga de ruptura do corpo de prova
h	hora
h*	Altura média do corpo de prova na seção de ruptura
K <sup>+</sup>	Cátion de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
L	Dimensão do vão entre os apoios distância entre os cutelos
λ	Comprimento de onda
M	Molar
M <sup>+</sup>	Cátion alcalino
MPa	Mega Pascal
μm	micrometro
n	Grau de polimerização
NaOH	Hidróxido de sódio
Si	Silício
SiO <sub>2</sub>	Sílica ou dióxido de silício
σ <sub>if</sub>	Resistência à tração na flexão
ton	tonelada
w	teor de água
%	porcentagem
° C	grau Celsius

## SUMÁRIO

<b>1</b>	Introdução.....	15
1.2	Objetivos.....	17
1.2.1	Objetivo Geral .....	17
1.2.2	Objetivo Específicos.....	17
<b>2</b>	Revisão Bibliográfica.....	19
2.1	Problemas Ambientais .....	19
2.2	Processo Bayer.....	21
2.2.1	Lama de Bauxita.....	22
2.3	Geopolímero .....	26
2.4	Processo do Geopolímero .....	29
2.5	Fatores que afetam a resistência mecânica do geopolímero.....	31
2.5.1	Temperatura e Tempo de Cura.....	32
2.5.2	Efeito da água na síntese de geopolimerização.....	33
2.5.3	Ativadores Alcalinos.....	34
2.5.4	Razão Si/Al.....	35
2.6	Relatos de trabalhos na obtenção do geopolímero.....	36
<b>3</b>	Materiais e Métodos.....	40
3.1	Materiais.....	40
3.2	Síntese da pasta do geopolimérico.....	41
3.3	Caracterização Química.....	44
3.3.1	Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) .....	44
3.4	Caracterização mineralógica.....	45
3.4.1	Difração de Rios-X (DRX) .....	45
3.4.2	Espectroscopia de Infravermelho (IV) .....	46
3.5	Caracterização Mecânica.....	46
3.5.1	Resistência a Flexão do geopolímero.....	46
3.6	Caracterização morfológica .....	47
3.6.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	47
<b>4</b>	Resultados e Discussões .....	49
4.1	Caracterização da meteria prima .....	49

4.1.1	Caracterização química .....	49
4.1.1	Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva na Bauxita in natura, Lama de Bauxita, CCA e Metacaulim .....	49
4.1.2	Caracterização Mineralógica.....	50
4.1.2.1	Difração de Raios-X da Bauxita in natura e do Resíduo .....	50
4.1.2.2	Espectroscopia de Infravermelho da Bauxita in natura e Lama de Bauxita.....	53
4.1.3	Caracterização Morfológica .....	55
4.1.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura do Resíduo in natura, Lama de Bauxita, CCA, CCA calcinada e Metacaulim.....	55
4.2	Caracterização do Geopolímero.....	59
4.2.1	Difração de Raios-X das amostra do geopolímero.....	59
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	62
4.2.3	Resistência a Flexão do geopolímero.....	65
5	Conclusões .....	71
6	Sugestões .....	74
7	Referências Bibliográficas.....	75

# **CAPÍTULO**

**1**

## **Introdução**

## 1. Introdução

A Revolução Industrial possibilitou que o ser humano expandisse sua capacidade de produção. As consequências do processo de produção é a geração de efluentes e resíduos sólidos que causam impactos ambientais (OLIVEIRA, 2008). Esses resíduos são lançados na água ou liberados em aterros, quando não são dispostos adequadamente, poluindo cada vez mais o meio ambiente (CANUTO *et al.*, 2007). Essa situação torna-se cada vez mais crítica, levando a comunidade científica buscar alternativas tecnológicas para minimizar estes problemas.

A motivação principal deste trabalho é proporcionar um destino final economicamente viável e ambiental, de forma racional, aos resíduos provenientes do processo industrial. Sendo assim, vem se buscando não somente benefícios econômicos e ecológicos, mas principalmente, benefícios tecnológicos ao introduzir resíduos e subprodutos industriais na produção de materiais alternativos voltados para a construção civil como uma excelente alternativa para a redução do impacto ambiental já que o setor consome grande volume de recursos naturais.

A tecnologia utilizada na produção de materiais geopoliméricos atraiu recentemente a atenção como uma solução viável para a reutilização e reciclagem de resíduos sólidos industriais e subprodutos. Isso proporciona um desenvolvimento sustentável e de baixo custo para muitos problemas onde os resíduos perigosos têm de serem tratadas e armazenadas sob condições ambientais críticas. Esta tecnologia inovadora pode também ser aproveitada para resolver os desafios econômicos e ambientais enfrentados pelas indústrias do alumínio e de beneficiamento do arroz (HE *et al.*, 2013).

Os precursores industriais provenientes da mineração e das usinas termoelétricas são compostos, geralmente, de sílica e alumina. Diversas fontes de aluminossilicatos podem ser utilizadas na síntese de geopolímero. Os precursores tradicionais mais utilizados são a metacaulinita (argila calcinada altamente reativa), as cinzas volantes e escórias de alto forno (resíduos das indústrias siderúrgicas e termoelétricas) (SOUSA, 2009).

A lama bauxita consiste no resíduo dos componentes minerais insolúveis provenientes da digestão da bauxita pelas soluções de hidróxido de sódio, na



fabricação de alumina pelo processo Bayer. Porém sua produção nas fábricas de alumina constitui um problema ambiental, devido ao teor cáustico ocasionado pela presença de Na(OH), que leva o pH da lama de bauxita para valores entre 12 e 14, tornando-se a principal fonte de cuidados e segurança. A lama é composta principalmente de óxido de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonato de cálcio/aluminato, dióxido de titânio e hidróxido de sódio sendo considerada como um resíduo de classe II, não inerte (MACÊDO *et al*, 2011).

Os geopolímeros podem ser definidos como polímeros inorgânicos em que tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$  e  $\text{AlO}_4^{5-}$  formam uma rede tridimensional ao se ligarem pelo compartilhamento de todos os seus átomos de oxigênio, devendo essa rede ser estabilizada pela presença de cátions como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{K}^+$  (BITENCOURT *et al*, 2012). A síntese se dá a partir das reações de dissolução, reorientação e policondensação, entre fontes de silicatos e aluminatos em um meio aquoso e alcalino, sendo que a estrutura pode ser completamente amorfa e/ou semicristalina.

A ativação alcalina é um processo químico que permite transformar matérias primas (vítreas parcial e/ou totalmente amorfa e/ou metaestável) em um compósito bem compactado e cimentante (PALOMO e GRUTZECK, 1999). O geopolímero requer um meio fortemente alcalino para dissolver uma certa quantidade de sílica e alumina com o objetivo de promover a hidrólise da superfície das partículas da matéria-prima (VAN JAARSVELD *et al*, 1997). Este meio pode ser obtido usando um só ativador ou em combinações. Os ativadores mais comuns no processo de geopolimerização utilizados são hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e o silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

O silicato de sódio tem mostrado propriedade mecânica melhor que o hidróxido de sódio, pois, esta solução aumenta o grau de polimerização das espécies dissolvidas resultando na formação de oligômeros de cadeia longa de complexos de silicato Al-O-Si. A concentração do silício solúvel afeta a distribuição de porosidade quando os geopolímeros são obtidos a partir do metacaulim, isto é, baixa concentração resulta na formação de gel denso enquanto a alta concentrações resultam em densidades reduzidas de gel (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007).

As propriedades mecânicas dos geopolímeros são complexas e são afetadas por uma grande variedade de parâmetros de síntese, incluindo as propriedades do material, grau de geopolimerização das matérias-primas, a composição química (por exemplo, razão Si/Al) do ligante geopolimérico, as frações relativas e as cargas não ativas, características dos enchimentos inativos (por exemplo, tamanho de partícula, forma e intensidade), porosidade e densidade, elementos de impurezas (por exemplo, Ca, Mg, Fe), e as reações paralelas associadas (JIAN et al. 2012).

Neste trabalho foi realizado um estudo da influência dos resíduos industriais, lama de bauxita e cinza da casca de arroz, na preparação dos geopolímeros. Visto que os materiais geopoliméricos são capazes de reduzir as emissões de gases CO<sub>2</sub> ao meio ambiente, além de converter uma grande variedade de resíduos, em matérias primas a serem utilizadas, de maneira a contribuir na redução dos impactos ambientais. Geopolímero é um material alternativo do concreto padrão possuindo desempenho mecânico igual ou superior ao cimento Portland.

Dessa forma, a utilização da lama de bauxita e a cinza da casca de arroz na síntese de geopolimerização foram incentivadas por suas abundâncias, baixo custo e o fato que pode ser aplicado nas indústrias cerâmicas.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo experimental sobre a síntese e caracterização de compostos geopolímero utilizando resíduos industriais, lama de bauxita e cinza da casca de arroz.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar morfológica e mineralogicamente a bauxita (in natura) lama de bauxita, cinza da casca de arroz e o metacaulim.

- Avaliar o potencial da utilização da lama de bauxita e cinza da casca de arroz, derivados de resíduos industriais, como matéria prima para a produção do geopolímero.
- Avaliar através do planejamento experimental de mistura o efeito dos resíduos, lama de bauxita, cinza da casca de arroz e do metacaulim na obtenção do geopolímero.
- Caracterizar os materiais geopoliméricos formados.

# **CAPÍTULO**

**2**

## **Revisão Bibliográfica**

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Problemas Ambientais

Os danos ambientais causados pelas catástrofes que ocuparam a mídia, nestes últimos anos, são insignificantes, quando comparados aos danos cumulativos, na maioria das vezes, imperceptíveis, provocados pela grande quantidade de poluentes menores disponibilizados ao meio ambiente de maneira constante e gradativa. As descobertas dos inúmeros danos ambientais resultantes das práticas inadequadas das disposições dos resíduos têm aumentado o conhecimento e a preocupação da população do planeta sobre esta questão (LEITE, 1997).

A indústria química é um setor de escala variada em produção dos produtos que sustentam a outros setores como: saúde, vestuário, habitação e abrigo, alimentos e nutrição; entretenimento e lazer, transporte e turismo, a própria estrutura da vida humana.

Os produtos da indústria química são derivados de fontes inorgânicos, orgânicos e biológicos que podem ser manipulados por uma gama de operações de processo físico-químicos. Essas tecnologias tem feito uma infinidade de produtos disponíveis para promover o desenvolvimento social e econômico. Ao mesmo tempo, a indústria química tem sido acusada de super exploração dos recursos naturais, água, ar e poluição da terra, criando problemas sociais associados com a rápida industrialização (COLEY *et al*, 2000).

Elementos fundamentais para assegurar o desempenho econômico, produtivo e ambiental de uma empresa industrial é a utilização de tecnologias ambientais. No caso da proteção ambiental, as tecnologias ambientais envolvem a tecnologia de controle de poluição; prevenção da poluição e tecnologias de produtos e processos (RAE, 2000).

Nas últimas décadas, a pesquisa sobre a reciclagem de resíduos industriais vem sendo intensificada em todo o mundo. Muitas empresas investem em pesquisa e tecnologia, o que aumenta a qualidade do produto reciclado e propicia maior eficiência do sistema produtivo a reciclagem de resíduos, em virtude do crescente volume de rejeitos sólidos e da

indisponibilidade cada dia maior de locais para descarte desse material, em particular em grandes centros urbanos, com elevada densidade demográfica.

A indústria está se esforçando para alcançar a sustentabilidade através de mudanças no produto, ciclos de materiais, a recuperação de recursos e inovações nas práticas de produção, a fim de cumprir os objetivos do desenvolvimento sustentável. No entanto, o foco entre ciência, formulação de políticas e implementação tem que ser superada (JOVAME *et al*, 2009).

De acordo com Kinlaw (1997), uma análise de 500 estudos de casos apresentados em um trabalho conjunto de três grandes entidades ambientalistas internacionais revelou que as empresas que reduzem seus resíduos e contam com mecanismos de prevenção da poluição registraram os seguintes benefícios financeiros: menores gastos com matérias-primas, energia e disposição final de resíduos com uma menor dependência de instalações de tratamento e despejo de resíduos; redução ou eliminação de custos futuros decorrentes de processos de despoluição de resíduos enterrados ou de contaminação por tais resíduos; menores complicações legais; menores custos operacionais e de manutenção; menores riscos, presentes e futuros, a funcionários, público e meio ambiente.

A inovação tecnológica é um fator importante para o crescimento econômico e parece desempenhar um papel central no desenvolvimento em longo prazo de uma produção mais limpa (VERGRAGT *et al*, 1994 e WEIZSACKER *et al*, 1997).

A reciclagem de subprodutos industriais é uma alternativa ambientalmente correta e, as vezes, economicamente viável que permite a produção de materiais mais duráveis, que incorporem menos energia, com baixas emissões de carbono ou não tóxicos, materiais recicláveis ou obtidos a partir de fontes renováveis, constituem exemplos daquilo que podem ser as diversas variantes que enquadram a eco-eficiência dos materiais de construção (TORRALBA, *et al.*, 2008).

A tecnologia utilizada na produção de materiais geopoliméricos recentemente atraiu a atenção como uma solução viável para a reutilização e reciclagem de resíduos sólidos industriais e subprodutos, o que proporciona um desenvolvimento sustentável e de baixo custo para muitos problemas onde os resíduos perigosos têm de serem tratados e armazenados sob condições

O processo Bayer se inicia, com a moagem da bauxita, seguida pela digestão, que consiste na dissolução dos hidróxidos de alumínio presentes nas bauxitas mediante o ataque deste mineral com uma solução alcalina de NaOH em temperaturas que variam entre 135-170 °C e em condições hidrotérmicas (1-30 atm). Esse processo sereduza uma solução saturada de aluminato de sódio, a partir da qual se precipita o hidróxido de alumínio (HIND *et al*, 1999). A etapa de clarificação consisteda separação entre as fases sólidas, resíduos insolúveis - lama de bauxita, e fase líquida - licor. Em seguida, acontece a precipitação, do hidróxido de alumínio nas torres de resfriamento, onde a temperatura e a pressão são diminuídas(SAMPAIO *eta.l*, 2005). Após este esfriamento é feita adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina (semeadura) para estimular a precipitação. A alumina cristalizada é encaminhada para a calcinação e o licor residual contendo NaOH e alguma alumina é recirculada para a etapa de digestão (HIND *et al.*, 1999).

### 2.2.1 Lama de Bauxita (LB)

A lama de bauxita gerada durante a etapa de clarificação é constituída por partículas muito finas (cerca de 95 % < 44  $\mu\text{m}$ , i.e. 325 mesh), alta área superficial de 13-22  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  e elevada alcalinidade (pH 10-13). A quantidade de lama vermelha gerada pode chegar ao dobro da quantidade de alumina produzida (BRUNORI *et al*, 2005; NGUYEN *et al*, 1998).



Figura 2 Lagoa de disposição de lama vermelha da indústria química

Fonte: VILLAR, 2002

ambientais críticas. Esta tecnologia inovadora pode também ser aproveitada para resolver os desafios econômicos e ambientais enfrentados pelas indústrias químicas. (HE et al., 2012)

## 2.2 Processo Bayer -Bauxita

O processo Bayer, conhecido internacionalmente, utilizado na produção de alumina a partir do refino da bauxita foi desenvolvido e patenteado em 1888, por Karl Josef Bayer (HIND *et al.*, 1999). Após um século, as indústrias de alumínio passaram a utilizar este processo para a produção de alumina.

O Processo Bayer se utiliza da propriedade dos hidróxidos de alumínio presentes na bauxita se dissolverem em solução de hidróxido de sódio. Nesse processo, as espécies que contêm alumínio são dissolvidas formando um licor verde que é utilizado na produção de alumina. Os resíduos de óxidos de ferro e outros compostos presentes na bauxita são separados, gerando um resíduo insolúvel, altamente alcalino, denominado lama vermelha (redmud) (ANTUNES, 2011).

A Figura 1 apresenta o fluxograma das etapas utilizadas do processo Bayer na indústria química para produção de alumina.

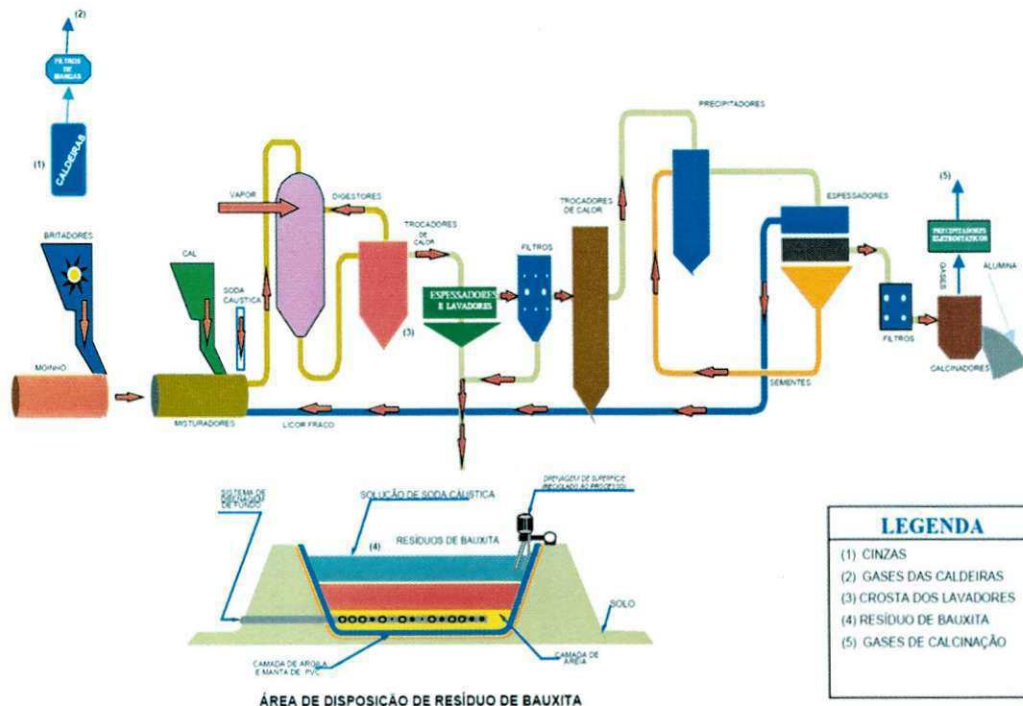


Figura 1: Fluxograma das etapas do Processo de Bayer.

Fonte: ABAL



Classificado como resíduo perigoso nas normas internacionais em razão da sua elevada alcalinidade vem sendo dispostos predominantemente em aterros especialmente projetados, de modo a assegurar a preservação do solo e das águas subterrâneas. Entretanto, com o aumento da demanda pelo alumínio e com a queda da qualidade das reservas de minério de bauxita, projetasse uma tendência de crescimento para a geração desse resíduo (BITENCOURT, 2012).

A lama de bauxita representa um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição. Em consequência, a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento cita entre as atividades industriais mais poluentes a indústria de metais não-ferrosos, e, dentre estes, a do alumínio (DONAIRE, 1995).

De acordo com Sujana (1996) a disposição não adequada da lama de bauxita pode acarretar em problemas como:

- contaminação da água de superfície e subterrânea por NaOH, ferro, alumínio ou outro agente químico;
- contato direto com animais, plantas e seres humanos;
- o vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina;
- impacto visual sobre uma extensa área.

A composição química da lama de bauxita varia extensamente e depende da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial. Normalmente, a lama retém todo o ferro, titânio e sílica presente na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio (REESE *et al*, 1955; MC CONCHIE *et al.*, 2002).

Existem relatos de que a composição química da lama de bauxita pode variar até em função do tempo de deposição e do grau de exposição com o ar ambiente, perda de seu teor de causticidade, por exemplo (SILVA FILHO *et al* 2007). A Tabela 1 apresenta as composições químicas de lamas de bauxita gerada em diferentes países.

Tabela 01- Composição química da lama vermelha (%) gerada em diferentes países

Composição química	ALUNORTE	ALCOA	CBA	ALCAN Canadá	ALCOA Austrália	ALCAN África
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,50	35,67	36,70	37,60	25,45	26,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,16	33,78	29,89	32,45	34,50	48,40
SiO <sub>2</sub>	2,34	3,45	6,78	3,67	17,06	5,50
TiO <sub>2</sub>	6,18	4,56	5,67	4,12	4,90	2,80
Na <sub>2</sub> O	8,49	9,67	7,89	6,78	2,74	2,40
CaO	1,23	2,34	1,20	3,45	3,69	-
MgO	-	-	-	-	-	-
PF (perda ao fogo)	11,19	11,24	12,35	9,80	12,90	14,60

Fonte: SILVA FILHO *et al* (2007).

Dados da literatura mostram que uma variação entre 0,3 e 2,5 toneladas de lama vermelha são geradas a cada tonelada de alumina produzida. A cada ano são produzidas cerca de 90 milhões de toneladas desse resíduo no mundo (WANG *et al*, 2008).

Com grandes empresas atuando na geração da lama de bauxita o Brasil ocupa o 3º maior produtor mundial, ficando atrás apenas de Guiné e Austrália. Estima-se que a produção de lama de bauxita no Brasil é de 7 a 10 milhões de toneladas/ano (MERCURY *et al*. 2011). Na Tabela 02 mostra as grandes empresas atuando na produção da lama de bauxita no Brasil.

Tabela 02 – Produção da lama de bauxita no Brasil

Empresas – Brasil	Produção da lama de bauxita
ALUMAR - MA	1,325 milhões ton
Alunorte - PA	4,4 milhões de ton
CBA - SP	500 mil ton
Alcoa – MG (Poços de Caldas)	300 mil ton
Alcoa – MG (Saramenha)	140 mil ton

Fonte: BERMANN, 2002 e MINEIOS, 2006

Como mostrado na Tabela 02 a Alunorte é a maior refinaria de alumínio do Brasil, na produção de lama de bauxita.

Tabela 03. Estimativa da geração de lama vermelha a partir da produção de alumina no Brasil, tomando-se como base a relação tonalada produzida de lama vermelha por tonalada de bauxita produzida.

Ano	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 <sup>6</sup> ton)	LB (10 <sup>6</sup> ton)	
		0,3 tonLB/ton de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5 tonLB/ton de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1999 <sup>(1)</sup>	3,515	1,055	8,788
2000 <sup>(2)</sup>	3,754	1,126	9,385
2001 <sup>(2)</sup>	3,520	1,056	8,800
2002 <sup>(1)</sup>	3,962	1,189	9,905
2003 <sup>(1)</sup>	4,00	1,200	10,000
2006 <sup>(e2)</sup>	6.665	1,999	16,662

(<sup>1</sup>) United States Geological Survey Mineral Resources Program (USGSMRP). 2006.

(<sup>2</sup>) Associação Brasileira do Alumínio (ABAL). 2003.

(<sup>e1</sup>) Estimado pela USGSMRP(2006).

(<sup>e2</sup>) Estimado pelos autores a partir da capacidade atual instalada.

Fonte: SILVA FILHO, 2007

De acordo com a Tabela 03, algumas inferências podem ser obtidas. Observa-se por esta estimativa, de caráter apenas ilustrativo, que a geração de lama de bauxita pode ter alcançado a impressionante marca de 1,05 milhões de ton em 2001. Por outro lado, considerando a estimativa mais desfavorável a quantidade de lama vermelha gerada alcançaria em 2003 a impressionante marca de 10 milhões de ton. A estimativa feita a partir da capacidade nominal atualmente instalada, apesar de ter um caráter meramente ilustrativo, alerta para a dimensão do problema ambiental que a lama vermelha representa para o Brasil(MINERIOS & MINERALES, 2006).

Nos últimos anos, existem diversos estudos utilizando a lama vermelha, para o desenvolvimento de tecnologias que visem a sua reutilização: na construção civil (KERAGIA, 2010), como insumo de cimento (VANGELATOS *et al.*, 2009 e ZHANG *et al.*, 2009), na produção de material cerâmico (PONTIKES *et al.*, 2009), como catalisador (PAREDES *et al.*, 2004), como reagente foto-fenton (COSTA *et al.*, 2010), na captura de CO<sub>2</sub> (YADAV *et al.*, 2010), bem

como adsorvedor de metais, de compostos orgânicos (ZHOU *et al.*, 2010) e de corantes (GUPTA *et al.*, 2009) entre outros.

## 2.3 GEOPOLÍMERO

O termo "geopolimérico" foi primeiro aplicado por Davidovits para definir um tipo de polímero inorgânico possuindo uma estrutura caracterizada entre amorfa e semi-cristalina formada pela policondensação individual de tetraedros do tipo  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . A reação entre o silício e o alumínio resulta em uma estrutura do polímero com uma carga líquida negativa, que é compensada por cátions de metais alcalinos (DUXSON *et al.* 2007e HE *et al.*, 2012).

Geopolímeros são geralmente preparados por mistura de aluminossilicato com uma solução alcalina de silicato seguido de cura a temperatura ambiente. Os materiais mais comuns de partida são metacaulim, cinza da casca de arroz, lama de bauxita e cinzas volantes, embora outras fontes de aluminossilicato, tais como aluminossilicato sintéticos e escórias são também utilizados (ROMAGMOLI *et al.*, 2012). Esses materiais têm sido bastante investigados devido as excelentes propriedades mecânicas e química, baixa contração e permeabilidade, resistência à chama e sua síntese consome pouca energia, assim como, libera pouco dióxido de carbono porque ocorre em baixas temperaturas (YONG, *et al.*, 2007). Essas propriedades fazem do geopolímero um forte candidato para substituir o cimento Portland que podem ser aplicados: materiais refratários, materiais para aplicações balísticas, cimentos para ambientes agressivos, cimentos para reparos estruturais, pavimentação, cimentação de poços de petróleo, imobilização de resíduos tóxicos e radioativos, remediação de solos contaminados, isolamento de vazamento no núcleo de reatores nucleares (LIMA, 2004).

A Equação 1 apresenta a formula empírica da composição química do geopolímero:



onde M é um cátion alcalino ( $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+, \text{Ca}^{++}, \text{Ba}^{++}, \text{NH}_4^{++}, \text{H}_3\text{O}^+$ ), e  $n$  é o grau de polimerização,  $z$  é 1, 2 ou 3 que está relacionado com o tipo de

arranjo dos silicatos com os aluminatos e  $w$  é o teor de água do compósito (DAVIDOVITS, 1982).

As estruturas destes aluminossilicatos são caracterizados de acordo com as unidades poliméricas, podendo ser dos seguintes tipos: polissialatos (-Si-O-Al-O-), polissiloxossilato (-Si-O-Al-O-Si-O-), e poldissiloxossilato (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) (SILVA, 2000).

A Figura 3 mostra como as unidades poliméricas são distribuídas.

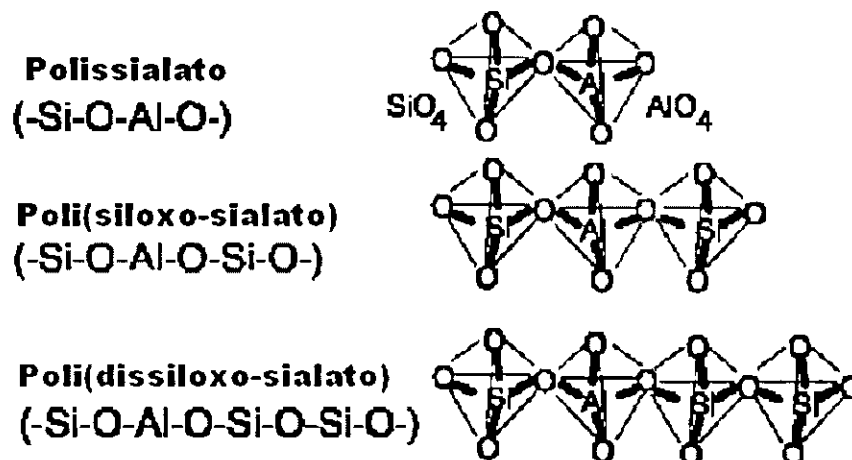


Figura 3 - Representação esquemática dos polissialatos

Fonte: DAVIDOVITS, J., 2005.

A Figura 4 mostra a forma estrutura tridimensional é gerada devido á razão Si/Al, pois o arranjo 3D se forma quando as ligações cruzadas de Si/Al forem iguais ou superiores a 2 (DAVIDOVITS, 1994 e DAVIDOVITS, 1996).

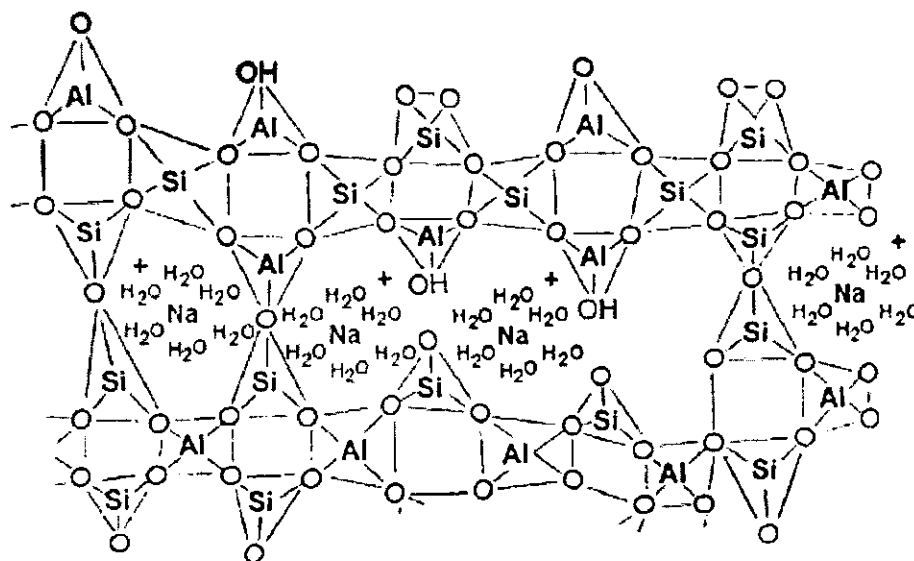


Figura 04 - Estrutura tridimensional do cimento geopolimérico (polímero Na-polissialato).

Fonte: DAVIDOVITS, 1991

O processo de geopolimerização pode ser em alguns aspectos semelhantes à formação das zeólitas, em ambos os processos envolvem a dissolução dos reagentes sólidos, a hidrólise das espécies dissolvidas e a condensação da fase gel. Além do que, as condições de síntese são parecidos em algumas classes do geopolímero podendo ser considerado semelhante aos zeólitas na sua composição química. Portanto, uma diferença fundamental entre zeólita e geopolímero são seus respectivos níveis relativos de matriz cristalinidade, onde os geopolímero revelam uma microestrutura amorfa. Do ponto de vista termodinâmico as fases do geopolíméromo podem ser considerados como metaestável em relação as zeólitas (XU e VAN JAARVELD, 2000).

Diferentemente das zeólitas, os produtos geopoliméricos não possuem uma relação estequiométrica em que se conheça sua fórmula estrutural. O processo da síntese da zeólita é bem conhecido, e consiste na formação de um gel aluminossilicato, nucleação e crescimento dos cristais (CUNDY, 2005). Foram detectadas algumas fases bem desenvolvidas de zeólitas após 53 dias de cura a 40 °C nos geopolímeros, conforme as análises por DRX. Com a utilização de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi vista uma associação entre a formação das fases cristalinas zeolíticas e a microestrutura porosa dos geopolímeros. Se houvesse água presente em quantidade suficiente no meio reacional, as espécies iônicas seriam capazes de difundir, formando as zeólitas. Assim, os geopolímeros podem ser considerados zeólitas metaestáveis produzidos com água em quantidade insuficiente, como demonstrado pelo gráfico da energia livre em função da cristalização da Figura 5 (KRIVEN, 2004).

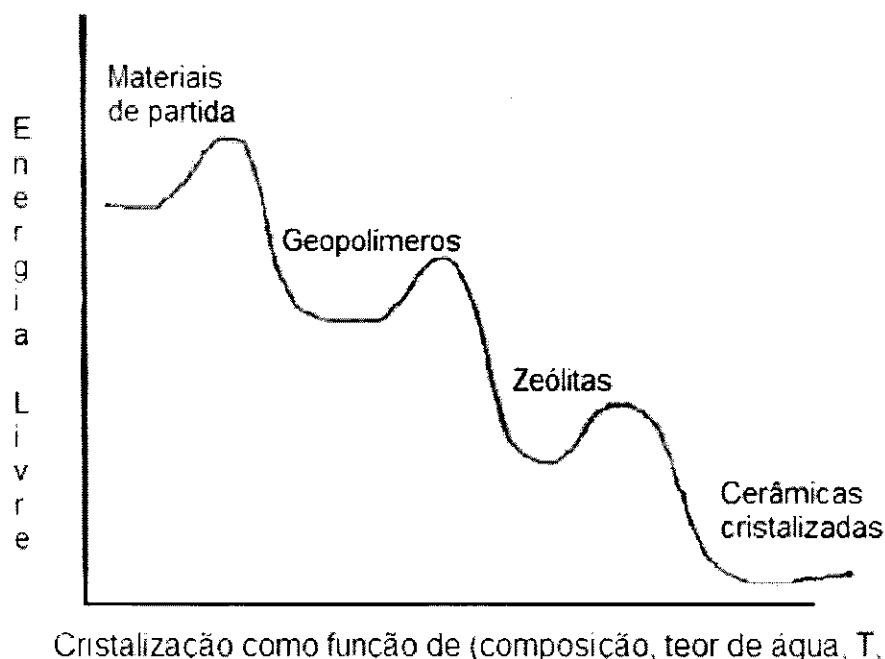


Figura 05 - Diagrama de energia livre que ilustra a relação entre as fases estável e metaestável entre aluminossilicatos relacionados quimicamente.

Fonte: KRIVEN, 2004.

Skaf (2008), relata que os principais parâmetros que afetam a síntese do geopolímero, coletados através das análises de numerosas misturas de concreto geopolimérico produzidas e testadas em laboratórios por autores, são:

- Razão  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  - esta razão deve estar entre 2,0 e 3,5;
- Razão ativadores alcalinos / matéria-prima (cinza volante) em massa;
- Concentração molar de NaOH na faixa de 8 a 16 M;
- Razão silicato de sódio/ hidróxido de sódio – o efeito deste parâmetro depende da composição da solução de silicato de sódio;
- Temperatura de cura na faixa de 30 a 90°C;
- Tempo de cura na faixa de 6 a 96 horas;
- Teor de água na mistura.

## 2.4 Processo do geopolímero

O processo de geopolimerização é exotérmico que resulta da condensação polimérica de aluminossilicatos e silicatos alcalinos originando estruturas poliméricas tridimensionais. É um processo complexo que acontece

em três etapas essenciais: (1) dissolução - a geração de espécies reativas através do processo de ativação alcalina que consiste na dissolução de fases amorfas (por exemplo, aluminossilicatos) para produzir sílica e alumina reativa, (2) difusão ou transporte - do complexo de  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$  dissolvido na solução alcalina da superfície para o interior da partícula que resulta na formação da fase gel (3) solidificação - é a fase de endurecimento do gel onde, ocorre o processo de policondensação, levando à formação de polímeros amorfos ou semi-cristalinos de aluminossilicato (HE *et al.*, 2012).

A Figura 06 ilustra esquematicamente a reação de geopolimerização com uma solução alcalina NaOH,

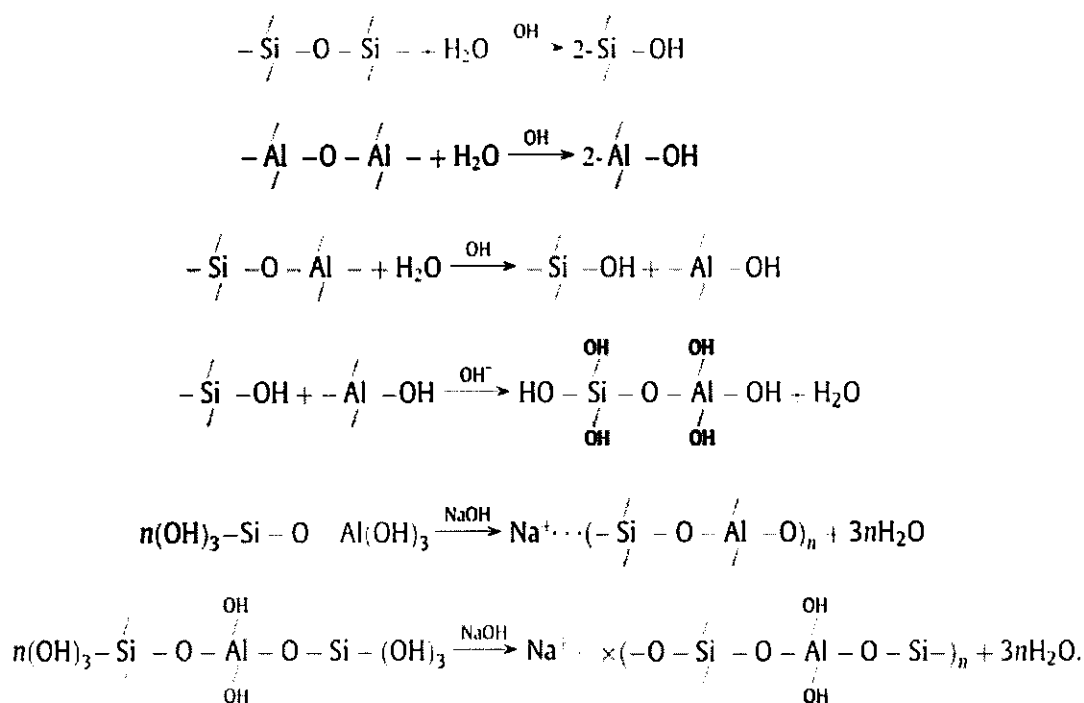


Figura 06 – Mecanismo de reação de geopolimerização

Fonte: ZUHUA et al, 2009

O ativador alcalino não só hidrólisa a superfície do mineral, mas também dissolve uma pequena quantidade de Al e Si. Portanto, quanto maior for a concentração da solução alcalina a evolução de calor é refletida na taxa de geopolimerização. A água pura não pode ativar o material sólido, exceto se conter  $OH^-$  considerável. O excesso de água pode reduzir a taxa de



geopolimerização no período de hidrólise para o seu efeito de diluição (HAU *et al.*, 2003).

Como a energia de ativação para formar uma ligação Al-O-Si é menor do que para formar uma ligação Si-O-Si, a polimerização entre os complexos de Al e Si é preferencial do que entre os complexos Si. Esse processo de difusão libera água (consumida durante a lixiviação). Esta água marca presença nos poros do gel e ajuda a formar a estrutura bifásica do geopolímero, que consiste de água e gel (DUXSON *et.al.*, 2005 e XU, 2002).No entanto, a água é indispensável durante a geopolimerização, principalmente para a dissolução das partículas sólidas.

O aparecimento da fase cristalina depende do tamanho da partícula e, conseqüentemente, da taxa de dissolução da sílica. Quanto menor for o tamanho da partícula de sílica, maior será a taxa de dissolução da sílica e, portanto, uma maior concentração de silício estará presente na mistura podendo formar uma zeolita. Embora vários estudos já tenham sido realizados, o mecanismo químico responsável pela dissolução e formação do gel ainda não é completamente entendido. Mas, em muitos casos, a dissolução dos materiais de partida não é completa, até que a estrutura final endurecida seja formada.

O processo geopolimérico também depende de vários parâmetros, incluindo a química e mineralogia de composição dos materiais de partida, tempo cura, a concentração do composto alcalino (TEMUJIN, 2009).

## **2.5 Fatores que afetam a resistência mecânica dos geopolímeros**

A avaliação das propriedades mecânicas é utilizada por muitos pesquisadores como uma ferramenta para avaliar o sucesso do processo de geopolimerização.

As propriedades mecânicas do geopolímero dependem de inúmeros fatores incluindo a razão entre a fase do gel/não dissolução das partículas Al/Si, a distribuição e a dureza dos tamanhos de partículas não dissolvidas, bem como a reação de superfície entre a fase de gel e as partículas não dissolvidas Si /Al. Além disso, as matérias-primas de partida desempenham um papel vital na reação geopolimerização e controlam a composição química e a

microestrutura dos produtos finais geopolimérico. Os materiais diferem em suas fases amorfas, na razão Si/Al, na solubilidade da solução alcalina, na reatividade e até mesmo nas fases cristalinas não reativos. Todos estes fatores podem resultar na variabilidade do tempo e temperatura de cura, assim como, nos resultados das propriedades mecânicas de geopolímeros. (HE *et al.*, 2012 e SILVA *et al.* 2007)

### 2.5.1 Temperatura e tempo de cura

Um estudo comparativo das diferentes condições de cura mostrou que a temperatura e a umidade desempenham um papel chave no desenvolvimento da microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades dos materiais. Quando as amostras estão diretamente expostas ao ar durante a cura, uma grande perda de água ocorre a partir da superfície das amostras, desenvolvendo a formação de fissuras por retração na superfície. No entanto, fissuras de retração não estão presentes se a amostra é curada em locais que preservam a umidade. A maioria das pesquisas tem sido realizada com as condições de cura de cerca de 95% de umidade relativa e temperaturas variando entre 30 ° C a 85 ° C.

Kovalchuk *et al.*(2007) mostrou que as pastas de cinzas volantes ativadas endurecem lentamente à temperatura ambiente, assim como, os tempos de cura pode variar de várias horas a vários dias. No entanto, condições inadequadas de cura podem favorecer carbonatação numa fase muito precoce, assim como, em níveis de pH baixo a taxa de ativação das cinzas retardam e, conseqüentemente, diminuindo a resistência mecânica. Embora a condição de cura hidrotermal altere o comportamento cristalino do geopolímeros significativamente, a cura prolongada, também, resulta no declínio da resistência à compressão. (ZUHUA *et al.*, 2009).

Outras pesquisas realizadas por Khalil e Merz, (1994) e Van Jaarsveld *et al.*, (2002) apud Komnitsas e ZaharaKi (2007) provaram que a cura por períodos de tempo mais longos a temperatura elevada (50-80°C) parece enfraquecer a estrutura, sugerindo assim que pequenas quantidades de água estrutural precisam ser mantidas a fim de eliminar fissurase manter a integridade estrutural. A cura prolongada a temperatura elevada rompe a

estrutura do geopolímero, resultando em encolhimento devido a desidratação excessiva, enquanto longo tempo de cura à temperatura ambiente é benéfico para o desenvolvimento da resistência quando cinzas volantes é utilizado como matéria-prima.

Em geral, a cura adequada é necessária para alcançar um desempenho mecânico e durabilidade avançada. Além disso, o tempo de endurecimento é de importância prática, uma vez que define o tempo necessário para o transporte, colocação e compactação (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007).

### 2.5.2 Efeito da água na síntese de geopolimerização

Durante a síntese dos geopolímeros, a água participa da hidrólise dissolução e policondensação. Ela favorece o meio para a dissolução de aluminossilicatos e transferência de vários íons, além da hidrólise do  $Al^{3+}$  e de compostos de  $Si^{4+}$ . A alta proporção de líquido / sólido poderia acelerar a etapa da dissolução das matérias-primas e a hidrólise de  $Si^{4+}$  e  $Al^{3+}$ , mas pode dificultar a etapa da policondensação (ZUHUA *et al.*, 2009). No processo de geopolimerização, a água confere plasticidade à mistura e é essencial para o processo de dissolução dos compostos, além de ser o meio onde acontece a policondensação, também sendo indispensável durante geopolimerização, especialmente para a destruição de partículas sólidas e da hidrólise.

De acordo com a Figura 06, tanto Davidovits (1994) e Rangan *et al.* (2008) não investigaram a função de água no processo de geopolimerização, nem explicou ou forneceu evidências que a mesma quantidade de água no início do processo é libertada após a reação. Baseados nessas hipóteses, Rangan (2008), acredita que a água não liberada após reação, participa da formação dos poros do material geopolimérico tornando benéfico para o seu desempenho.

### 2.5.3 Ativadores Alcalinos

A escolha do tipo do metal alcalino utilizado durante a síntese do geopolímero depende da fonte dos materiais, bem como a aplicação dos geopolímeros (VAN JAARSVELD *et al.*, 1997). Teoricamente, qualquer metal alcalino ou alcalino terroso pode ser utilizado como elemento alcalino nas reações de geopolimerização. No entanto, a maioria dos estudos tem focado sobre o efeito de sódio ( $\text{Na}^+$ ), do potássio ( $\text{K}^+$ ) e ainda de soluções de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ ).

A presença dos cátions proveniente das matérias primas ou adicionados através das soluções alcalinas é considerada importante devido a sua função catalítica (BANKOWSKI *et al.*, 2002). Os aluminossilicatos, sob condições alcalina, são transformados em materiais extremamente reativos devido ao processo de dissolução de diferentes espécies de silicatos e aluminatos. A polimerização das espécies são favorecidas pela elevada concentração de hidroxila pois, estas facilitam a dissociação das espécies (PHAIR *et al.*, 2000). Entretanto, em baixas concentrações de soluções alcalinas, não há quantidades suficiente de íons  $\text{OH}^-$  para dissolver completamente  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  impedindo a polimerização completa da rede e assim, tendo menor resistência do material.

A importância da concentração de  $\text{NaOH}$  no processo de geopolimerização desempenha um papel significativo na determinação da estrutura e nas suas propriedades. No caso do. No caso do alto teor de sódio, não haveria excesso de  $\text{OH}^-$  íons permitindo uma completa dissolução do  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  a partir de metacaulim (ZIVICA *et al.*, 2011).

Duxson *et al.* (2005), mostrou que o sódio presente na solução alcalina, quando incorporado na matriz geopolimérica tem função de proporcionar o balanceamento de carga da rede formada pelos tetraedros de silício e alumínio. Como o alumínio apresenta valência (3+) menor do que a do silício (4+), a estrutura do aluminossilicato apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Esta carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, normalmente o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , que são livres para se moverem nos canais ou cavidades da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução (IZUMI *et al.*, 1992).

Panagiotopoulou *et al.* (2007) relataram que a dissolução de diferentes minerais de aluminossilicato industriais e subprodutos é mais elevado quando a concentração NaOH em vez de KOH. Isto é ocorre devido ao tamanho do menor raio atômico do  $\text{Na}^+$ , que pode melhor estabilizar dos monômeros e dímeros de silicato presentes na solução, aumentando assim a taxa de dissolução de minerais.

#### 2.5.4 Razão Si/Al

O tempo de cura e as propriedades dos geopolímeros são controlados principalmente pelo teor de alumina. Com o aumento do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas mistura iniciais (ou seja, baixa razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) os produtos resultantes apresentam baixa resistência (SILVA *et al.*, 2007). As ligações Si-O-Si são mais fortes do que os de Si-O-Al e Al-O-Al, o que implica que a força do geopolímero deve aumentar com a relação Si/Al por que a densidade do Si-O-Si aumenta ligações com a relação Si/Al. Estas diferenças são explicadas pela diferença da cinética de dissolução do material.

Fletcher *et al.* (2005) preparou geopolímeros a partir de misturas de caulinita desidroxilada e encontrou que composições com grande teores de alumina apresentaram baixa resistência. Para razões de Si/Al acima de 24, as propriedades mecânicas dos geopolímeros tornou-se cada vez mais elástico com o aumento do teor de  $\text{SiO}_2$  e quebradiça.

A fonte de Si e Al têm grande influência nas características químicas e morfológicas do material. Em contrapartida, quando usamos fontes naturais estamos adicionando ao sistema, alguns contaminantes que permanecem insolúveis durante a cristalização, e poderão ocasionar formação de espécies indesejáveis durante a síntese, podendo afetar suas características texturais ou morfológica (QUEROL *et al.*, 1995).

A razão Si/Al também está relacionado as diferentes razões Si/Al presentes nas matérias-primas na sua fase reativa. Uma mistura de matérias-primas altera a razão Si/Al na síntese. Ligantes geopoliméricos apresentam diferentes resistências, a depender da matéria prima e dos componentes da mistura utilizados na sua formação. Elevada concentração de silicatos é necessária durante a síntese de geopolímeros, especialmente, quando o

silicato de sódio é utilizado. Assim, ocorre a formação de complexos de silicato (Al-O-Si), isto é, precursores geopolimérico resultando na formação de oligômeros de cadeia mais longa (MCCORMICK *et al*, 1989 ). A concentração de silício solúvel afeta a porosidade do geopolímero obtido a partir do metacaulim, ou seja, em concentrações baixas resulta na formação de gel denso, enquanto que, em concentrações elevada a densidade do gel é reduzida (DUXSON *et al.*, 2005).

## 2.6 Relatos de trabalhos na obtenção do geopolímero

A síntese de geopolímeros com desempenho previsível não é fácil, principalmente porque o tipo, composição e reatividade das matérias-primas desempenham um papel importante na definição das propriedades físicas e químicas dos geopolímeros obtidos. Portanto, deve-se considerar o tipo e a natureza do precursor, como também, a temperatura e o tempo de cura que são fatores importantes na cinética e propriedade dos geopolímeros (VAN JAARSVELD *et al*, 2008).

Segundo Van Jaarsveld *et al* (2002) , metacaulim é uma boa fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  , e é altamente reativo com solução alcalina e, portanto, ele pode ser usado na compreensão dos fundamentos da geopolimerização (FLETCHER, 2005 e ROWLES, 2003).

Estudos realizados por Rowles *et al* (2003) mostra que altas concentrações de NaOH no processo de geopolimerização nas amostras apresentam um papel significativo na determinação da estrutura e propriedade do geopolímero. Para baixas concentrações do ativador não haverá quantidade suficiente de  $\text{OH}^-$  íons para dissolver completamente  $\text{Si}^{+4}$  e  $\text{Al}^{+3}$  presente no metacaulim. Dados apresentados por Vladimir (2011) mostraram que quando a concentração da solução NaOH aumentou de 4 – 12 mol/L ocorreu um aumento da resistência a compressão de 35 – 65 MPa, devido a melhor dissolução das partículas do metacaulim.

Wang (2005), após estudos das propriedades mecânicas dos geopolímeros, cuja matéria-prima foi o metacaulim, concluiu que essas propriedades são muito dependentes da concentração da solução de NaOH. Ensaio de resistência à compressão e à tração na flexão mostraram aumento

da resistência com o aumento da concentração de NaOH, atribuindo esse fato, provavelmente, à melhor dissolução das partículas de metacaulinita e, portanto, à condensação acelerada do monômero (base de formação dos geopolímeros) na presença de solução de NaOH com concentração mais elevada.

No estudo feito por Temuunjinet *al* (2009) foi utilizado para a síntese como precursor cinzas volantes, o silicato de sódio e hidróxido de sódio a uma concentração de 14 mol/L. Foram utilizados dois reagentes como fonte de cálcio na mistura, óxido de cálcio com 1, 2 e 3% em peso em relação as cinzas volantes na mistura. Outra fonte foi hidróxido de cálcio com 1,3, 2,6 e 3,9% em peso foram adicionadas para manter a mesma razão molar de  $\text{Ca}^+$  em ambas as misturas. As amostras foram curadas em temperatura ambiente e com tratamento térmico de 70°C. Na Figura 10 mostra que adição de cálcio sobre a resistência à compressão melhorou nas amostras curadas à temperatura ambiente. Os dados também indicam que a adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  melhora a resistência a compressão mas do que  $\text{CaO}_2$ .

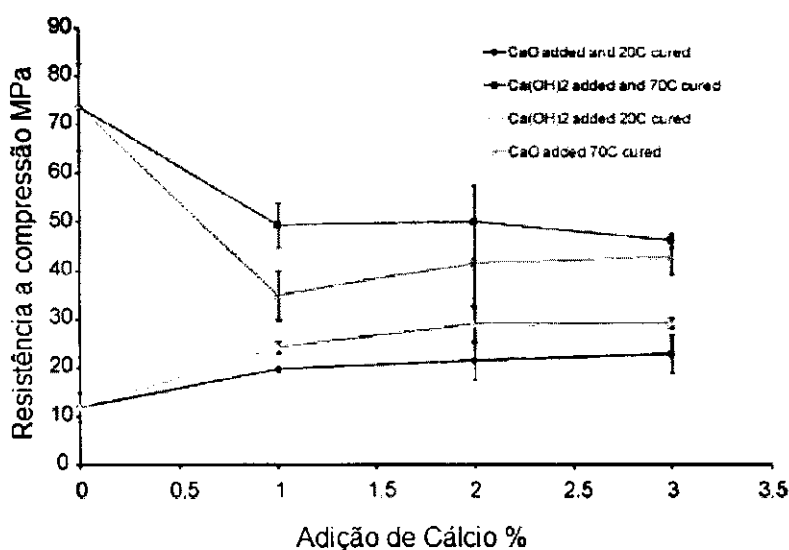


Figura 07 – A resistência à compressão versus % em peso adicionado de cálcio

Fonte: Temuunjinet *al*, 2009

Rovnaník (2010) sintetizou o geopolímero utilizando como precursores metacaulim e areia, uma solução alcalina de metassilicato de sódio e água, com diferentes tempos de cura 7, 15, 28 e 60 dias, a temperatura ambiente e nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C durante 1, 2, 3 e 4h. A argamassa curada em temperatura ambiente atingiu resistência à compressão 62 MPa e

resistência à flexão 11,6 MPa na idade de 28 dias. As propriedades mecânicas a compressão e a flexão curado a 60 ou 80 °C, respectivamente, atingiram os seus valores finais apenas 24h após a mistura e três vezes maior os valores observados para amostras curadas e uma temperatura ambiente.

Zanget *et al.* (2011) utilizou na síntese do geopolímeros rejeitos da indústria de mineração e cinzas volantes em cinco teores do peso total da mistura (0, 25, 50, 75 e 100%), e uma solução alcalina de hidróxido de sódio em três concentrações diferentes, 5, 10 e 15 mol/L. As pastas dos geopolímeros obtidos foram colocadas num forno a 60 °C. As amostras contendo cinzas volantes foram desmoldadas após 3h, enquanto as amostras que não contêm cinza volantes foram desmoldadas após 24h. Os materiais obtidos foram avaliados através da resistência a compressão com teores de cinzas volantes 25, 50 e 75% com concentração 10 mol/L de NaOH e curados durante 2, 7, 14 e 28 dias. A partir da Figura 08 verifica-se que após 7 dias o material apresentou estabilidade em sua resistência a compressão.

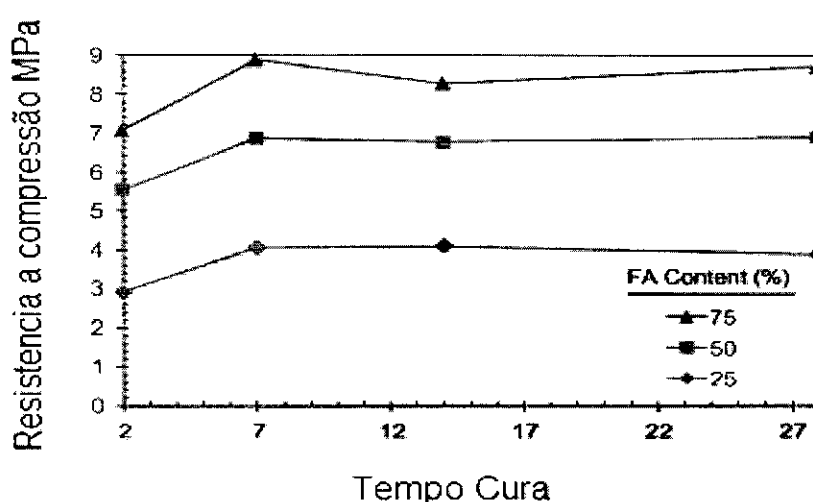


Figura 08 - Resistência a compressão para geopolímeros sintetizado com respectivamente , cinza volantes 25, 50 e 75% e concentração de 10 mol/L de NaOH.

Fonte: ZANG *et al.*, 2011.

JIAN (2011) sintetizou dois compostos geopoliméricos diferentes a partir de metacaulim, silicato de sódio e hidróxido de sódio (MK-GP) com razão molar de 1,25; 1,75 e 2,25 e misturas de lama de bauxita, cinza volantes e trissilicato de sódio em pó (RM-GP) com razões de 1,71; 2,47 e 3,19. As amostras MK-GP



foram curadas com 5, 9, 14, 21 e 28 dias a RM-GP foi de 7, 14, 21 e 28 dias. Sendo que os materiais de partida desempenha um papel importante, uma vez que o metacaulim possui menos impurezas e uma composição química relativamente menos estável, a amostra MK/GP pode ser fabricada de forma consistente, com propriedades previsíveis. Ao contrario, as propriedades do RM/GP podem variar, uma vez que a matéria base é a lama de bauxita pode possuir impurezas e uma composição química variável. Foi observado que MK-GP obteve maior resistência à compressão, além de levar menos tempo para alcançar a cura completa do que as amostra MK-GP. Para os estudos a amostra MK-GP atingiu uma força de 31 MPa, enquanto que RM-GP obteve uma resistência de 13 MPa. Foi observado que os dois tipos de geopolímero aumentou sua resistência a compressão em relação ao seu tempo de cura e a razão Si/Al.

# **CAPÍTULO**

**3**

## **Materiais e Métodos**

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos para a obtenção dos geopolímeros. Será descrita a metodologia experimental a caracterização química, mineralógica, morfológica, planejamento experimental utilizado e o procedimento utilizado para realizar os ensaios de resistência a flexão.

#### 3.1 Materiais

- **Lama de bauxita (LM)**

A lama de bauxita é um resíduo da industrial proveniente da indústria química obtido a partir do beneficiamento do alumínio. O material foi seco em estufa a 60°C e desagregado e peneirado em manha 200 mesh.

- **Cinza da Casca de Arroz –(CCA)**

A casca de arroz é o resíduo agroindustrial que após sua queima gera um subproduto rico em sílica. A cinza da casca de arroz foi proveniente da cidade de Caicó - RN Dois tipos de cinzas de casca de arroz foram utilizados na pesquisa. 1)CCA foi queimada realizado a céu aberto, sem controle de temperatura. 2) CCA foi queimada utilizando uma mufla a 600 °C.

- **Metacaulim–Metafort**

O metacaulim de comercial foi utilizado como fonte de silício e alumínio.

- **Solução alcalina (NaOH) - Vetec – 99% pureza**

Para garantir o pH alcalino, foram preparados as soluções de hidróxido de sódio em laboratório com concentração de 12 mol/L.

- **Água**

Para a preparação do geopolímero foi utilizado água destilada.

### 3.2 Planejamento experimental

A utilização das técnicas estatísticas no planejamento experimental promove a redução do número de ensaios, sem prejuízo da qualidade de informações. Por outro lado, promove-se o estudo simultâneo de diversas variáveis, a determinação da confiabilidade dos resultados, a representação do processo estudo através de expressões matemáticas e a elaboração de conclusões a partir de quantitativos e qualitativos (NUNES, 1988).

Um experimento com mistura é um experimento cuja variável de resposta (característica de interesse) é função somente das proporções relativas dos materiais presentes na mistura e não da quantidade total da mistura. As proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes; elas devem ser não negativas, equação (03), e se forem expressas como frações da mistura, a soma das proporções dos diversos componentes é sempre 100%, equação (04). Neste trabalho tratamos de um experimento com mistura envolvendo três componentes ( $q = 3$ ):  $x_1$  (lama de bauxita),  $x_2$  (CCA) e  $x_3$  (metacaulim) (ZAUBERAS *et al*, 2004).

$$x \geq 0 \quad i = 1, \dots, q \quad \text{Equação} \quad 02$$

$$\sum_{i=1}^q x_i = \sum_{i=1}^q x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad \text{Equação} \quad 03$$

A partir das equações 03 e 04, percebe-se que, como as proporções dos materiais devem ter uma soma igual a 1, as proporções  $x_i$  são variáveis dependentes, ou seja, a alteração da proporção de um componentes da formulação causará mudanças na proporção de pelo menos um dos outros componentes. Além das restrições naturais mostradas nas equações (03) e (04), pode-se também ter restrições superiores e inferiores dos teores dos componentes na mistura, por motivos tecnológicos ou econômicos, entre outros. Tais restrições são escritas conforme a equação (05).

$$0 \leq L_i \leq x_i \leq U_i \leq 10 \quad i = 1, \dots, q \quad \text{Equação} \quad 04$$

onde, algum  $L_i$  pode ser zero e algum  $U_i$  pode ser um, indicando que o componente está livre de limitações.

Para verificar se existem efeitos significativos será realizada a Análise de Variância (Analysis of Variance - ANOVA). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança. Será aplicado o teste F para comparar as médias. São testes a partir da ANOVA. Se o valor de  $F \leq 0,05$ , as médias dos fatores ou interação são diferentes, ou seja, houve efeito do fator e/ou interação e as variáveis controláveis influenciaram na variável resposta. Se o valor de  $F > 0,05$ , as médias dos fatores ou interação não são diferentes. Isto é, não haverá efeito do fator e/ou interação e as variáveis controláveis não influenciarão na variável resposta (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Neste trabalho foi adotado o planejamento experimental de delineamento de misturas, utilizando o Software Statistica7, com o objetivo de desenvolver uma metodologia para otimizar a mistura dos resíduos sólidos. Três matérias foram selecionadas para a síntese: lama de bauxita, CCA e metacaulim. As relações dos resíduos sólidos foram determinadas por meio do diagrama de fase ternário triangular esquemático apresentado na Figura 09.

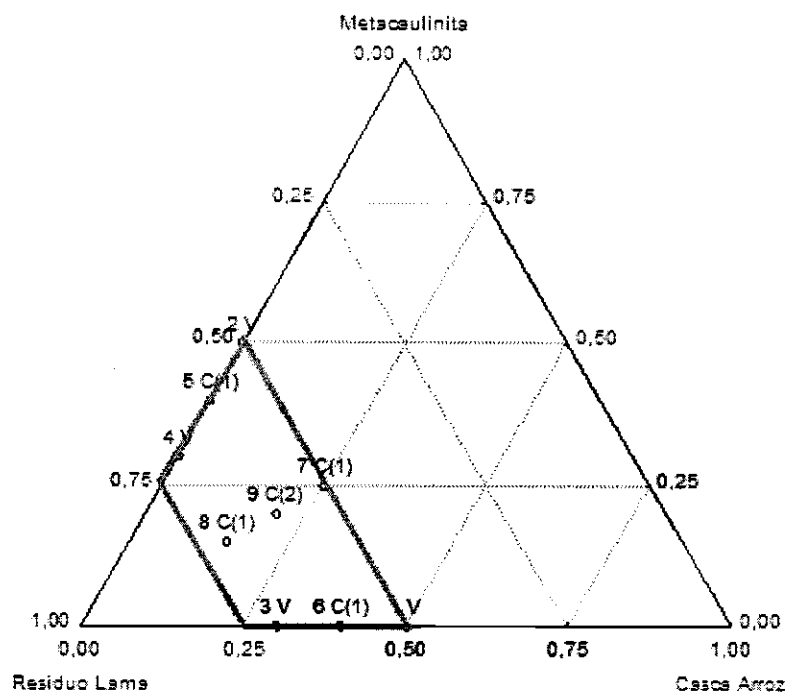


Figura09 – Diagrama de fase ternária triangular esquemático da lama de bauxita, CCA e metacaulim.

As composições utilizadas na pesquisa, conforme o desenvolvimento utilizado, Figura09, estão descritas na Tabela 04.

Tabela 04. Proporções de lama de bauxita, CCA e metacaulim para a preparação do material geopolimérico.

Planejamento	Legenda	Lama de bauxita (%)	CCA (%)	Metacaulim (%)
1 V	R5C5	0,50	0,50	0,00
2 V	R5M5	0,50	0,00	0,50
3 V	R7C3	0,70	0,30	0,00
4 V	R7M3	0,70	0,00	0,30
5 C	R6M4	0,60	0,00	0,40
6 C	R6C4	0,60	0,40	0,00
7 C	R5C25M	0,50	0,25	0,25
8 C	R7C15M	0,70	0,15	0,15
9 C	R6C2M	0,60	0,20	0,20

Legenda: R= lama de bauxita, C= CCA e M=metacaulim

### 3.3 Síntese da pasta do geopolimérico

A preparação das pastas para esse trabalho seguiu a metodologia baseada no procedimento CHENG *et al.* (2003). Para a obtenção das pastas geopolimérica foram utilizados lama de bauxita, cinza casca de arroz e metacaulim. Para a ativação alcalina foi utilizado, hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 12mol/L, para preparação de 150g da pasta.

A preparação da pasta foi realizada a partir das seguintes etapas: a preparação de uma solução de hidróxido de sódio (solução I) de acordo com a Tabela 04. A lama de bauxita, CCA e o metacaulim foram misturados manualmente. A esta mistura foram adicionados a solução I sob agitação mecânica até obter uma mistura homogênea. O material obtido foi transferido para o molde e curado em estufa por 6h a 60°C, após esse período o material permaneceu em temperatura ambiente, por até 29 dias. A superfície dos moldes foram cobertas com filme de polietileno. De acordo com Barbosa (1999), esse processo evita a evaporação excessiva da água na ativação alcalina na amostra durante a cura térmica, é um passo importante porque a água é necessária para a polimerização. Esse mesmo processo foi utilizado com CCA calcinada na composição do geopolímero.

As composições dos materiais geopoliméricos são apresentadas na Tabela 05.

Tabela 05 - Composição química da pasta geopolimérica.

	Lama de Bauxita (g)	CCA (g)	Metacaulim (g)	Solução NaOH 12mol/L	Água (g)
GEO	41,22	11,09	13,17	3,88	30,62
R5C5	26,70	26,70	–	2,25	44,33
R5M5	31,40	–	31,40	2,65	34,55
R7C3	42,64	18,27	–	2,56	36,53
R7M3	43,96	–	18,84	2,65	34,55
R6M4	37,68	–	25,12	2,65	34,55
R6C4	34,45	22,96	–	2,42	40,17
R5C25M	31,40	15,70	15,70	2,65	34,55
R7C15M	43,96	9,42	9,42	2,65	34,55
R6C2M	37,68	12,56	12,56	2,65	34,55

A quantidade de água utilizada em uma mistura e a acomodação das partículas (empacotamento) é influenciada diretamente pelas características do agregado miúdo utilizado. A espessura do material é diretamente proporcional à quantidade de água utilizada, ou seja, quanto mais fino o agregado miúdo maior deve ser a quantidade de água necessária para obter a trabalhabilidade (DAL MOLIN, 1995).

O consumo de água no material geopolimérico R5C5, R7C3 e R6C4 apresentaram maior demanda de água por ter uma elevada área específica e a forma angular que aumenta o atrito entre as partículas, esse fato ocorreu com as amostras utilizando a CCA e CCA calcinada.

A Figura 10 apresenta o fluxograma da síntese do geopolímero obtido no planejamento experimental de mistura.

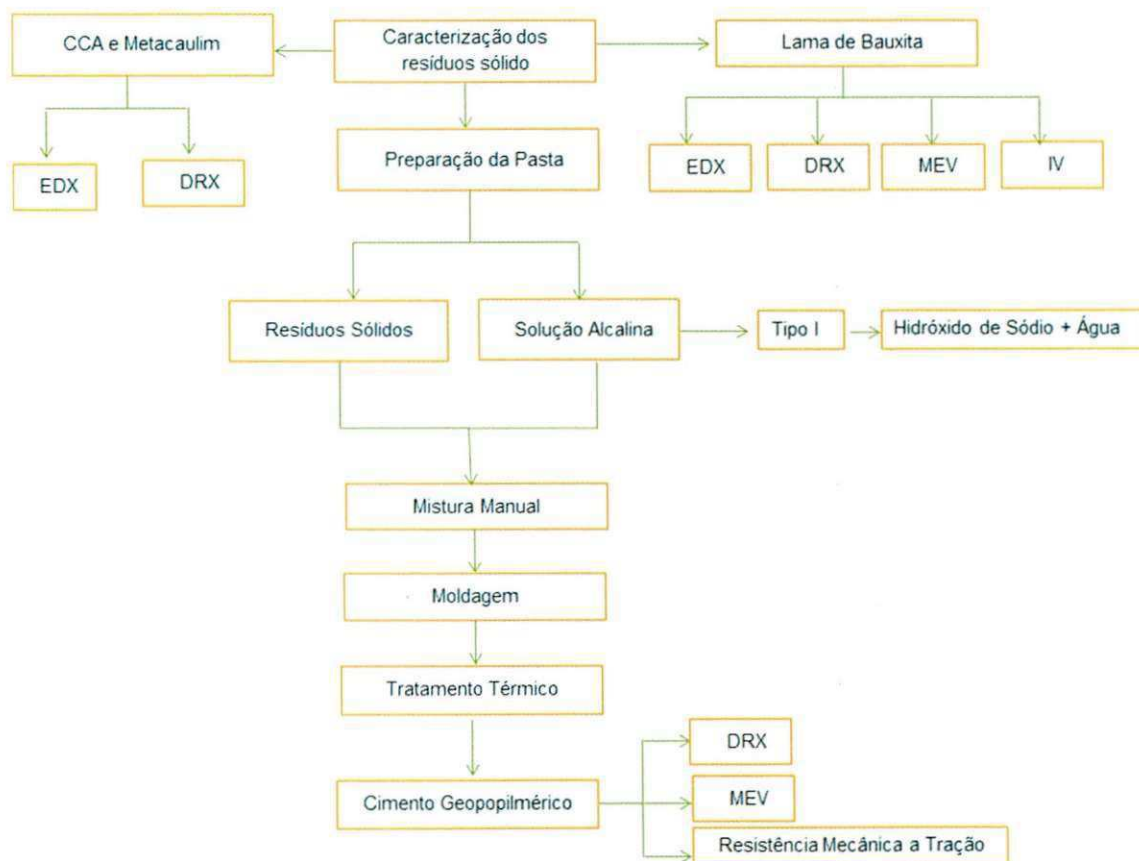


Figura 10 - Fluxograma e esquema da síntese do geopolímero

Fonte: Dados da pesquisa



### 3.3 Caracterização Química

#### 3.3.1 Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Para determinar a composição da lama de bauxita, obtidos pelo método do pó, foi utilizado um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva – EDX-700 Shimadzu. Para determinar a composição química. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 06. As amostras foram realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais - UAEMA da Universidade Federal de Campina Grande.

Tabela 06 – Condições de análises pelo o EDX.

<b>Método</b>	<b>Qual-Quant</b>
Atmosfera:	Vácuo
Canais:	Na-Sc, Ti-U
Amostra:	<b>Pó</b>
Forma do Resultado:	Óxido

### 3.4 Caracterização Mineralógica

#### 3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

O material foi analisado em um aparelho da marca Shimadzu XRD-6000 com Cu K $\alpha$ , um tamanho de passo de 0,020, 2 $\theta$  e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 5° a 45°. Os valores dos espaçamentos interplanares (dhkl) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na equação 1:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot (hkl) \cdot \sin \theta$$

Equação 05

Onde:

Comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 1,5418 Å;

dhkl: distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller;

A técnica de difração de raios X a baixos ângulos foi utilizada devido à grande distância interplanar, típica de materiais mesoporosos. Esta técnica é adequada para identificar as fases, determinar o parâmetro de arranjo hexagonal e quantificar o grau de organização dos materiais sintetizados. O método DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com um comprimento de onda  $\lambda$  e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos cristais planos com distância  $d$  formam uma rede de difração produzindo interferências máximas de ordem  $n$  para os ângulos de Bragg  $\theta$ , que satisfazem Lei de Bragg:  $n \lambda = 2 d (hkl) \sin \theta$ . Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande/PB.

### 3.4.2 Espectroscopia de Infravermelho

As amostras foram analisadas no CERTBIO - Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais na UFCG. A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIV) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. O aparelho utilizado foi Spectrum 400 da Perkin Elmer.

## 3.5 Caracterização Mecânica

### 3.5.1 Resistência à Flexão do Geopolímero

Os ensaios de resistência seguiram o procedimento na ABNT NBR 12142:1994 e foram realizados em um equipamento de ensaios universais da Shimadzu, AG-X PLUS, com capacidade de carga de 50kN, de forma retangulares de dimensões 10x20 cm (altura x largura), para serem ensaiados para casa tipo de geopolímero sintetizado.

O modo de ruptura é calculado a partir da seguinte equação:

$$\sigma_{if} = F_r \cdot L / b_{cp} \cdot h^{*2} \quad \text{Equação 06}$$

onde:

$\sigma_{if}$  – Resistência à tração na flexão (MPa);

$F_r$  – Carga de ruptura do corpo de prova (N);

$L$  – Dimensão do vão entre os apoios distância entre os cutelos (mm);

$b_{cp}$  – Largura média do corpo de prova na seção de ruptura (mm);

$h^*$  – Altura média do corpo de prova na seção de ruptura (mm).

É importante ressaltar que essa fórmula apenas é válida se a ruptura na superfície tracionada estiver entre as cargas.

## 3.6 Caracterização Morfológica

### 3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), possibilita a obtenção de imagens que permitem visualizar com apreciável detalhe os aspectos da microestrutura do material. As análises foram realizadas no aparelho da Shimadzu SSX-55. Para a obtenção das micrografias, os corpos de provas foram cortados em formas quadráticos. Como geopolímero não são condutores, as amostras foram recobertas utilizando ouro para assegurar que não ocorra nenhum ataque ou instabilidade da imagem durante a captura. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização do Departamento da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

# **CAPÍTULO**

**4**

## **Resultados e Discursões**

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Caracterizações da matéria prima

#### 4.1.1 Caracterização Química

##### 4.1.1.1 Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva na Bauxita in natura, Lama de Bauxita, CCA e metacaulim

A Tabela 07 apresenta as composições químicas da matéria prima utilizada na obtenção de geopolímeros, na forma de óxidos, das amostras de bauxita In Natura, lama de bauxita, CCA e metacaulim.

Tabela 07 - Composição química da amostra bauxita In natura, lama de bauxita, CCA e Metacaulim.

Componentes	Bauxita In Natura (%)	Lama de Bauxita (%)	CCA (%)	CCA Calc. (%)	Metacaulim (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67,00	24,87	1,97	2,30	47,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,65	36,64	0,31		0,37
SiO <sub>2</sub>	12,05	17,72	83,41	90,0	51,64
Na <sub>2</sub> O	1,92	10,66	-		-
CaO	-	4,59	0,65	1,60	-
TiO <sub>2</sub>	0,16	4,12	-		-
K <sub>2</sub> O	-	-	2,53	3,60	0,52
Outros óxidos	0,22	1,40	1,58	2,50	0,14
Perda ao fogo	-	-	9,55	-	

A partir dos dados da Tabela 07 observou-se que, após o Processo Bayer, a lama de bauxita apresentou óxidos de sódio, silício, alumínio e ferro em maiores quantidades. A amostra possui alto teor de alumina e sílica, uma vez que são estes os principais constituintes do minério analisado.

É possível perceber que a CCA é composta por alto teor de sílica 83,41%, além da presença de outros óxidos, que podem ser considerados como impurezas (CHANDRASEKAR *et al.*, 2003). O teor e o tipo de impureza, bem como o percentual de sílica contida, variam de acordo com a espécie da planta, o sistema de cultivo, as condições climáticas e geográficas, o ano de colheita,

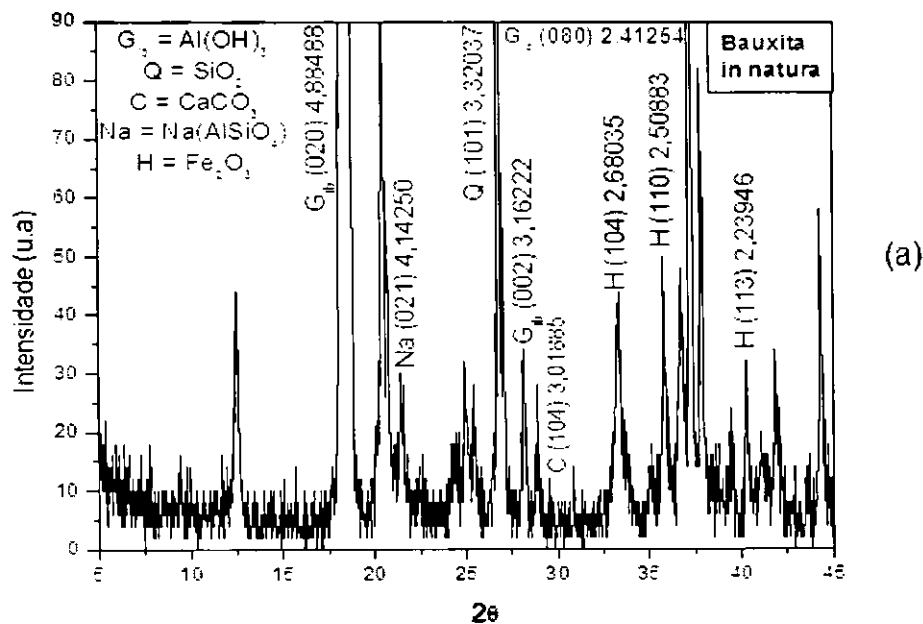
os teores e tipos de fertilizantes empregados na plantação, a preparação da amostra e os métodos de análise (DELLA, 2005). É importante salientar que o aumento do teor de sílica na CCA calcinada está relacionado, com o valor de perda ao fogo que é menor na amostra elevado o percentual de sílica (POUEY, 2006).

A sílica e alumina são os principais constituintes do metacaulim presente na sua composição (51,64 % de  $\text{SiO}_2$  e 47,33 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

#### 4.1.2 Caracterização Mineralógica

##### 4.1.2.1 Difração de Raios-X da Bauxita in natura e do Resíduo

Os resultados de difração de raios X das amostras de bauxita in natura e da amostra do resíduo são apresentados na Figura 11.



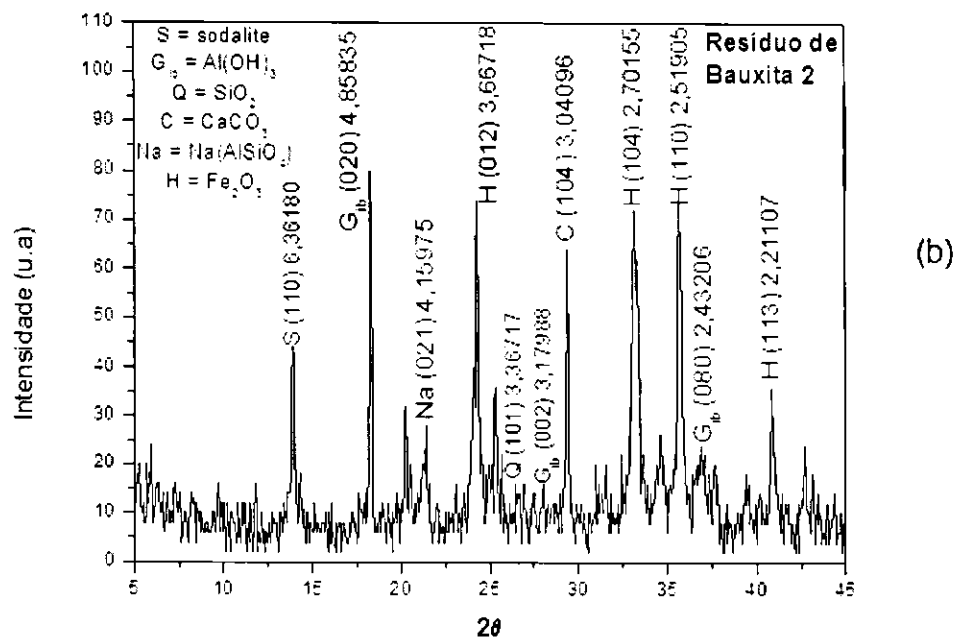


Figura 11 - Difratogramas da Bauxita In Natura (a) e (b) Resíduo de Bauxita.

Analisando o difratograma da bauxita in natura, Figura 11a, é possível observar picos a (4,88 Å; 3,16 Å e 2,41 Å) característicos da presença de gibbsita [Al(OH)<sub>3</sub>]; pico a 4,14 Å evidenciando a presença de alumínio silicato de sódio [Na(AlSiO<sub>4</sub>)]. A presença de sílica [SiO<sub>2</sub>] na bauxita in natura foi caracterizada no pico 3,32 Å e, a de calcita [CaCO<sub>3</sub>] no pico 3,01 Å. Os picos (2,68 Å; 2,50 Å e 2,23 Å) são característicos da presença de hematita [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>].

Através do difratograma do resíduo da Figura 11b, é possível observar picos a 6,3 Å, caracterizando a presença de sodalita [Na<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)Cl]; nos picos (4,85 Å; 3,17 Å e 2,43 Å), foi caracterizando a presença de gibbsita [Al(OH)<sub>3</sub>]. A presença de alumínio silicato de sódio [Na(AlSiO<sub>4</sub>)] é caracterizada pelo pico, 4,15 Å. O pico em 3,36 Å é característico da presença de sílica [SiO<sub>2</sub>]. A presença da hematita [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] foi evidenciada através dos picos (3,66 Å; 2,70 Å; 2,51 Å e 2,21 Å). O pico em 3,04 Å é caracteriza a presença de calcita [CaCO<sub>3</sub>] (SAHU et al., 2010; GOK et al., 2007).

O resultado de difração de raios X da amostra da CCA é apresentado na Figura 12.

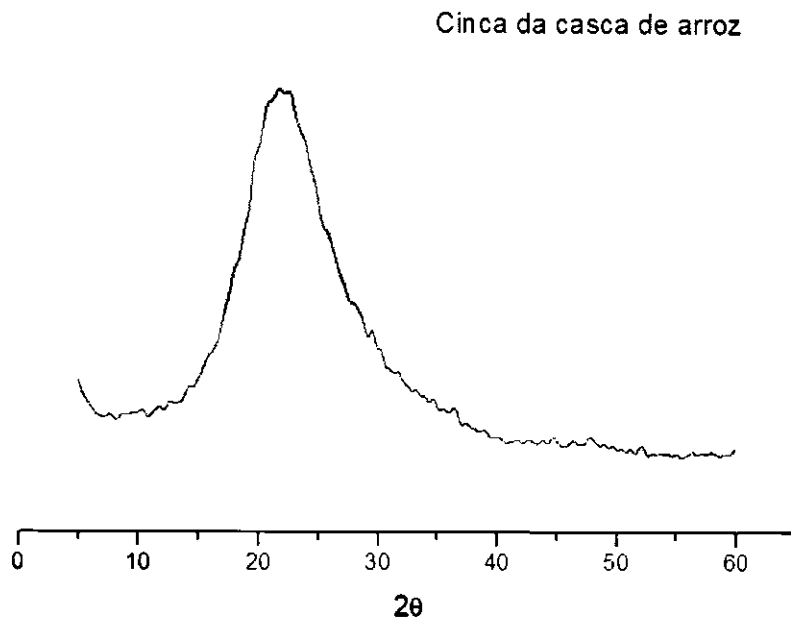


Figura 12 - Difratoograma da CCA

Analisando o difratograma da CCA, Figura 12, é possível perceber que a sílica presente na cinza manteve-se amorfa após a queima. Um pico difuso observado por volta de  $22^\circ$  ( $4,02\text{\AA}$ ), indicando a presença de sílica amorfa, cristobalita polimorfo de alta temperatura.

Mehta e Monteiro (1994) relata que a queima da CCA a céu aberto ou pela combustão não controlada em fornos industriais, geralmente contém uma grande proporção de minerais de sílica não reativa tais como a cristobalita e a tridimita, e deve ser moída a tamanhos de partículas muito finas, de modo a desenvolver atividade pozolânica. Por outro lado, uma CCA altamente pozolânica pode ser produzida por combustão controlada quando a sílica é mantida na forma não cristalina e em estrutura celular.

A Figura 13 apresenta a difração de raios X do metacaulim comercial.



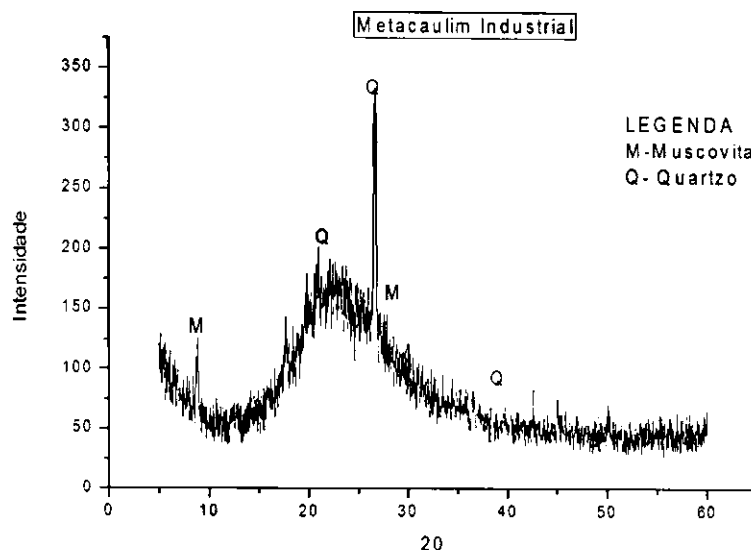


Figura 13 - Difratoograma de Raio X do metacaulim

Os picos apresentados no difratograma em 4,23Å, 3,43Å e 2,31Å caracterizam a SiO<sub>2</sub> na forma de quartzo. O pico correspondente a 11,05Å e 3,30Å caracteriza a muscovita (H<sub>2</sub>KAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) estando de acordo ao dado fornecido pelo EDX.

#### 4.1.2.2 Espectroscopia de Infravermelho da Bauxita in natura e Lama de Bauxita

Os resultados da espectroscopia de infravermelho da bauxita *in natura*, Figura 14a, uma banda de absorção foi observada em 882 cm<sup>-1</sup>, caracterizando a presença de grupos carbonatos. Cinco frequências vibracionais são esperadas para a calcita: 1444, 1435, 1099, 876, 724 e 712 cm<sup>-1</sup> (PALMER e FROST, 2008). Para a bauxita *in natura* duas bandas de absorção foram observadas em 1084 e 713 cm<sup>-1</sup>. Bandas de absorção e transmissão, respectivamente, em 673 cm<sup>-1</sup> e 1020 cm<sup>-1</sup> representam vibrações de alongamento das ligações Al-O e vibrações Si-O, respectivamente (GOK et al., 2007).

Os resultados da espectroscopia de infravermelho do resíduo, Figura 14b, pode-se observar quefoidetectedada uma bandade transmissão em 3458 cm<sup>-1</sup>, e

umpicofraco, referente a um espectro de transmissão, em  $1680\text{cm}^{-1}$  e  $1650\text{cm}^{-1}$ , para o resíduo, devido às vibrações de alongamento do grupo OH e de  $\text{H}_2\text{O}$  molecular, respectivamente (SAHU *et al.*, 2010 ; GOK *et al.*, 2007).

A banda de transmissão em  $1469\text{cm}^{-1}$ , ocorrem devido às vibrações de alongamento de CaO, fato que confirma a presença de grupos óxidos de cálcio (SAHU *et al.*, 2010; GOK *et al.*, 2007). Banda de  $980\text{cm}^{-1}$ , referente a espectros de transmissão, respectivamente, correspondem às vibrações Si-O e, outra de transmissão em  $807\text{cm}^{-1}$ , corresponde às ligações O-Si-O, fato que comprova a presença de grupos silicatos (SAHU *et al.*, 2010). A banda de absorção em  $688\text{cm}^{-1}$  representam vibrações de alongamento das ligações Al-O (GOK *et al.*, 2007).

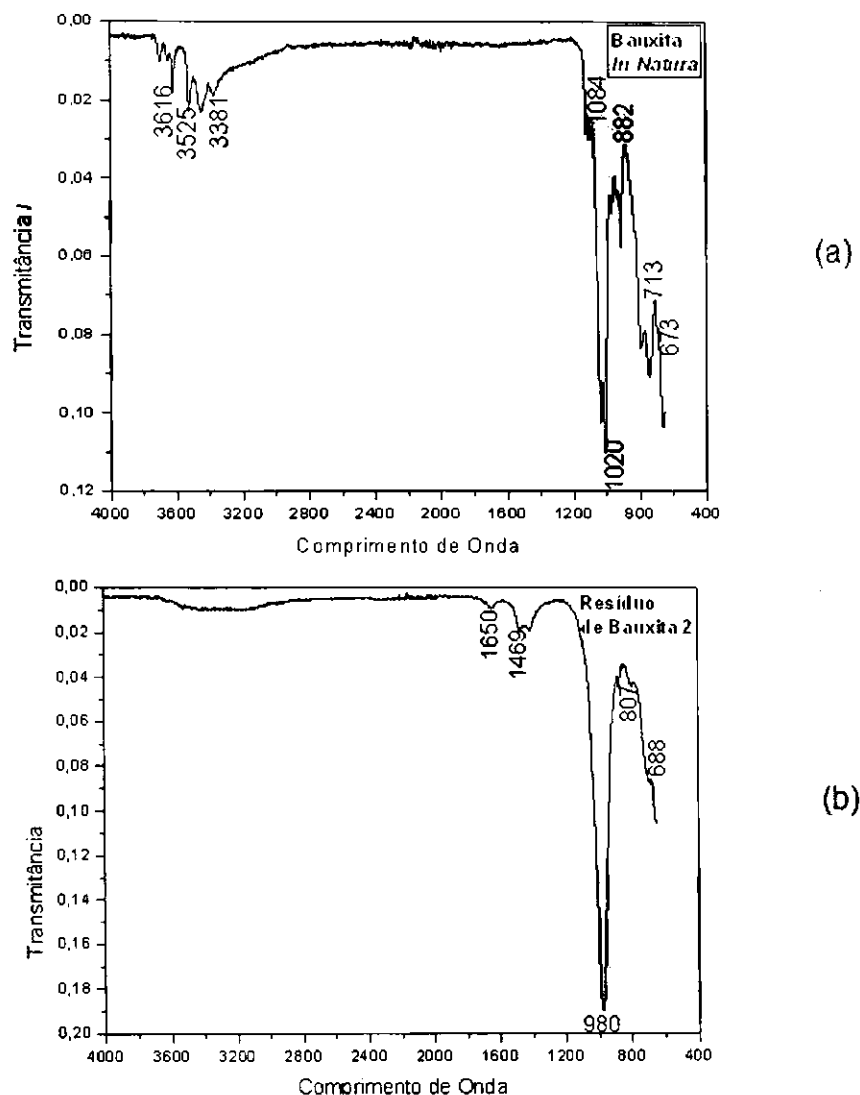


Figura 14. Espectros de transmissão e absorção na região do infravermelho (a) Bauxita In Natura (b) Resíduo de Bauxita.

### 4.1.3 Caracterização Morfológica

#### 4.1.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.

As micrografias provenientes de ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de bauxita in natura e resíduo de bauxita, com aumento de 5000x. São apresentadas na Figura 15 a e b, respectivamente.

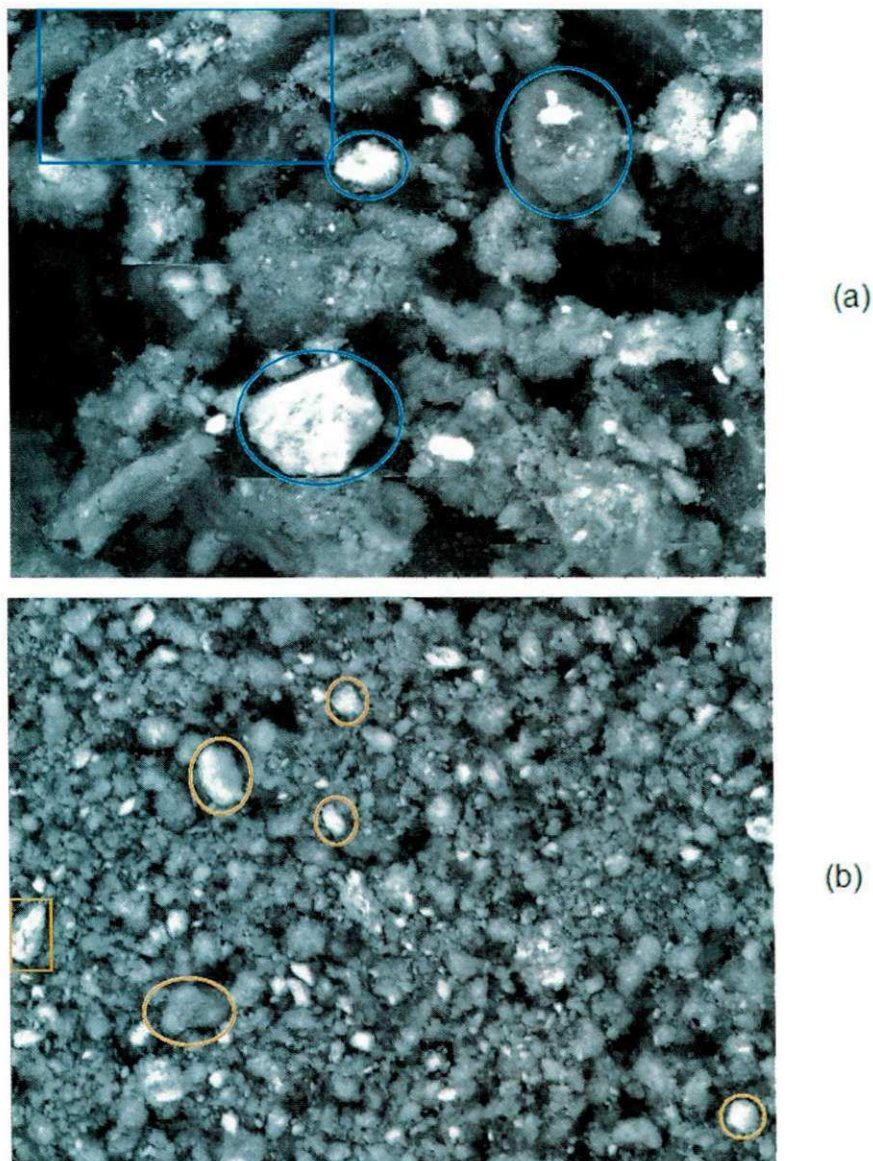


Figura 15. Micrografias através de ensaios de MEV, (a) Bauxita in natura e (b) Resíduo de Bauxita.

Na micrografia da bauxita *in natura*, Figura 15 a, pode-se observar grandes aglomerados de partículas de formas não definidas, com tamanhos variando entre  $4\mu\text{m}$  e  $18\mu\text{m}$ , além de muitos espaços vazios entre os mesmos. Pela Figura 15 b, referente à micrografia do resíduo, pode-se observar maior desaglomeração dos grãos de partículas de formas não definidas, com tamanhos variando entre  $2\mu\text{m}$  e  $5\mu\text{m}$ .

As micrografias provenientes de ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de CCA, são apresentadas na Figura 16 a e b, com diferentes ampliações.

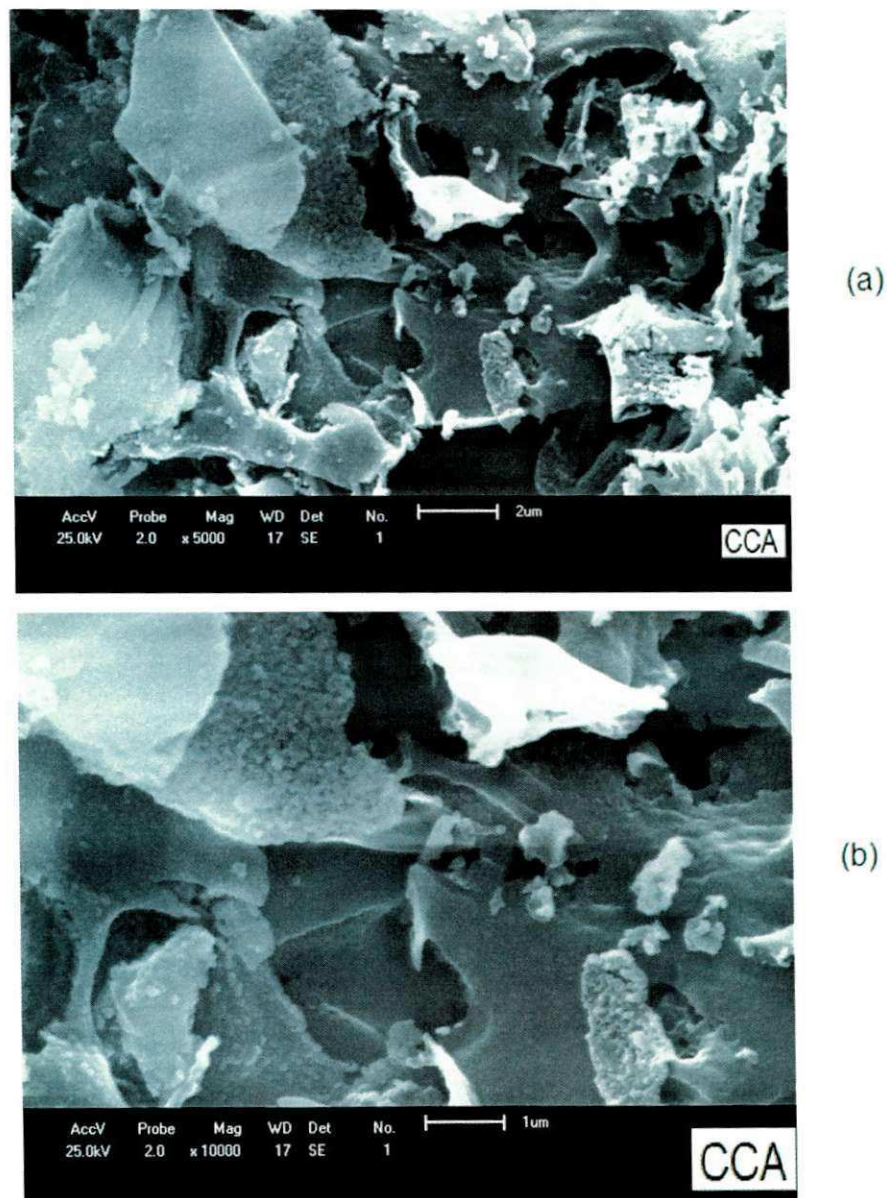


Figura 16 - Micrografias através de ensaios de MEVCCA com diferentes ampliações.

E possível observar nas micrografias da CCA, Figura 17 a e b, uma estruturacelular e porosa resultante da remoção de lignina e celulose presentes na casca durante a queima, uma vez que a celulose é o maior constituinte orgânico da casca. A imagem mostra claramente que a estrutura de CCA tem poros que variam de  $0,6\mu\text{m}$  e  $2\mu\text{m}$ . Estes poros determinam a área de superfície específica de CCA e também tem efeito significativo sobre a atividade pozolânica de CCA (SANTOS, 1997)

A Figura 17 a e b apresenta as micrografias da CCA calcinada, respectivamente.

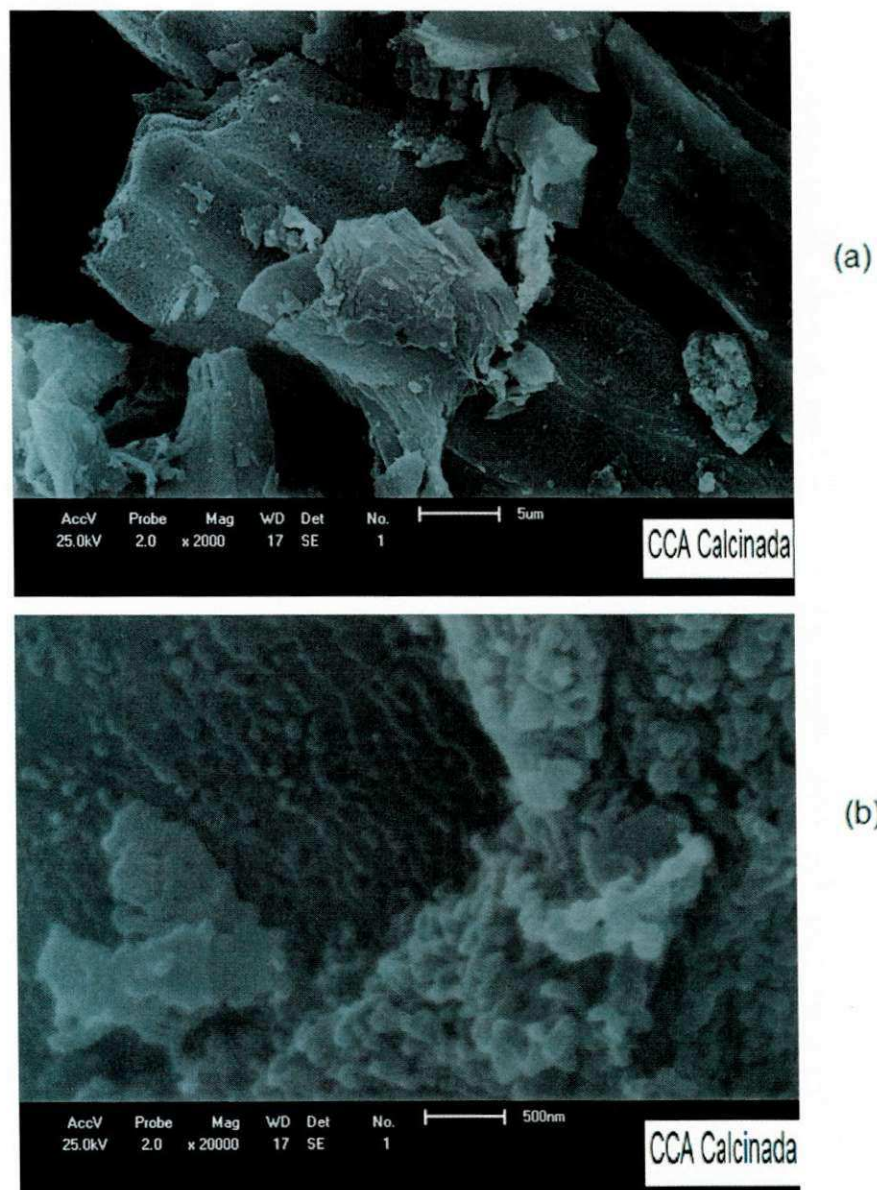


Figura 17. Micrografias da CCA calcinada com resolução de x2000 e x200000, respectivamente.

Verificou-se que após a retirada do carbono através do processo de calcinação apresentou área superficial porosa e reduzida. Observa-se na Figura 17 a presença de grãos de  $\text{SiO}_2$  aglomerados na sua estrutura.

BUI, *et al.* (2005), relata que a redução do material calcinado pode ser explicado pela fusão da sílica em altas temperaturas, que promove a densificação da estrutura da sílica. Essa densificação além de diminuir a área superficial, faz com que a CCA aumente sua massa específica. Visualmente a CCA calcinada, apresentou coloração branca, evidenciando a parcial eliminação do carbono presente.

As Figuras 18 a e b apresentaram as imagens da microestrutura do metacaulim comercial obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura.

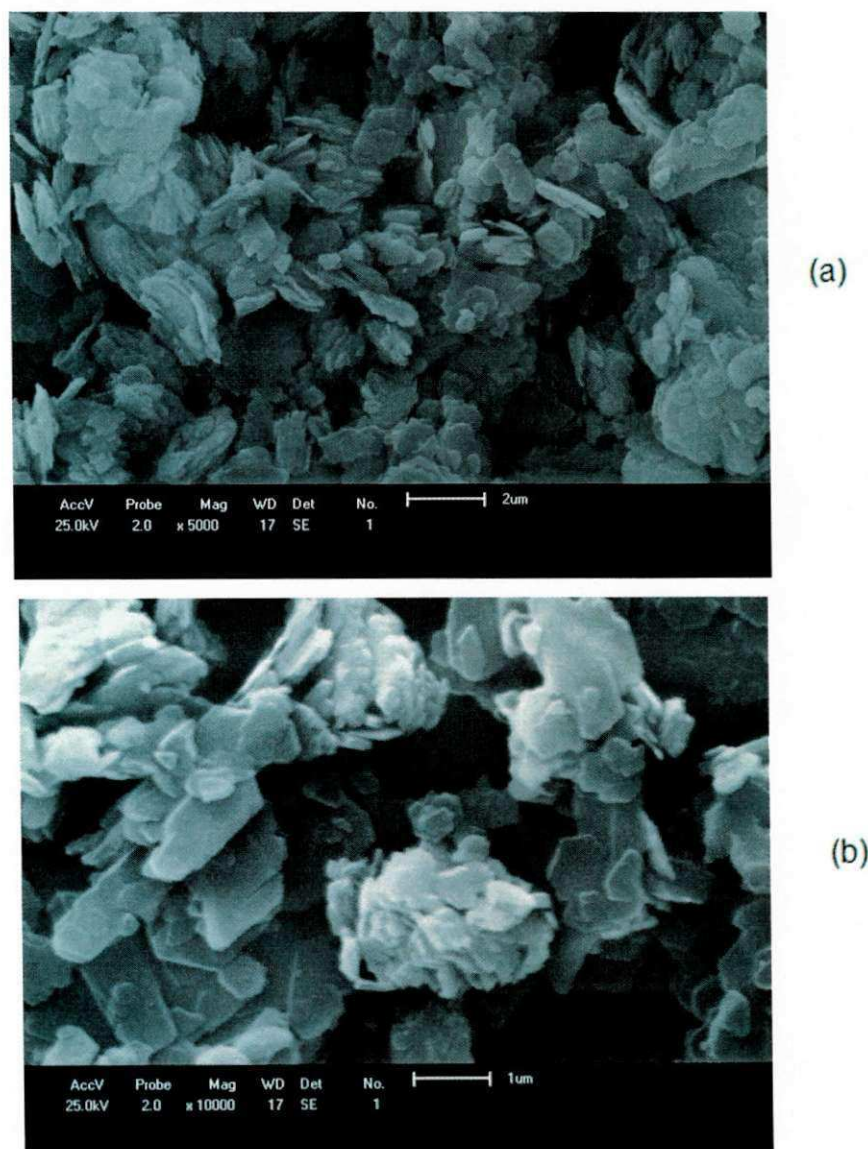


Figura 18 - Micrografias do metacaulim com aumento de x5000 e x10000, respectivamente.

Pode-se observar nessas micrografias que a amostra de metacaulim analisada preserva a morfologia lamelar do argilomineral caulinita.

## 4.2 Caracterização do Geopolímero

### 4.2.1 Difração de Raios-X das amostras do geopolímero

A Figura 19 apresenta os resultados de difração de raios X das amostras dos materiais geopolímeros GEO padrão, R7C3 e R6C4 utilizando a cinza da casca de arroz.

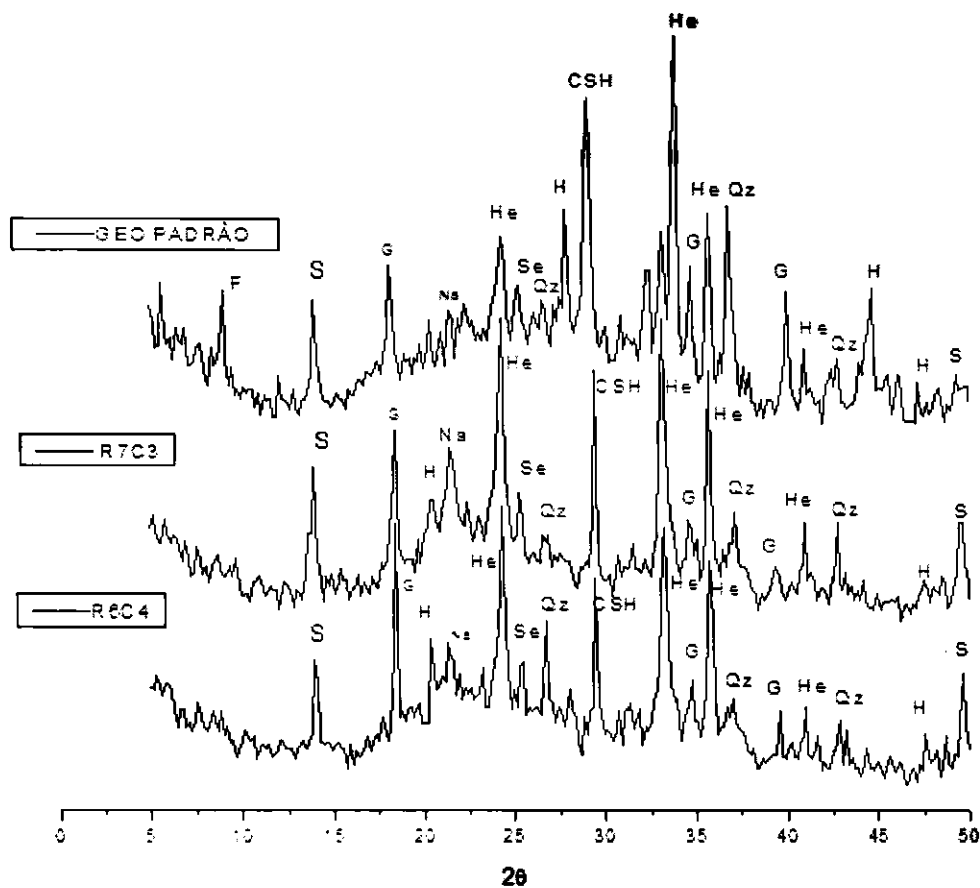


Figura 19 -Difratogramas das amostras de geopolímero GEO padrão, R7C3 e R6C4, onde : S = sodalita, G = gibbsita, H = hidróxido de Alumínio, Na = alumínio silicato de sódio, He = hematita, Se = sepolita, CSH = silicato de cálcio hidratado, Qz = quartzo.

Analisando os difratogramas de raio X das amostra GEO padrão, R7C3 e R6C4 é possível observar picos 6,97Å, 6,4Å, 1,85Å e 1,84 caracterizado pela

presença de sodalita [ $\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}$ ]; gibbsita [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ] foi identificado nos picos 4,90Å, 4,81Å, 4,79Å, 2,60Å, 2,58Å, 2,57Å, 2,29Å, 2,28Å e 2,25Å.

A presença de alumínio silicato de sódio [ $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$ ] é caracterizados pelos picos 4,15Å e 4,13Å. A hermatita [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] foi evidenciada nos picos 3,66Å, 2,70Å, 2,68Å, 2,65Å, 2,51Å, 2,50Å, 2,2Å e 2,20Å; picos de hidróxidos de alumínio foram identificados 4,36Å, 3,19Å, 2,03Å e 1,91Å.

Verificou-se a presença da sílica não reativa na forma de quartzo nos picos 3,37Å, 3,34Å, 3,33Å, 2,4Å, 2,42Å, 2,12Å e 2,11Å. Os picos apresentados nos materiais geopoliméricos 3,02Å, 3,03Å e 3,07Å evidenciaram que o cálcio reagiu com a  $\text{SiO}_2$  na presença da solução alcalina (NaOH) formando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que caracteriza a formação do geopolímero (LECOMTE *et al* 2006).

Na Figura 20 foram analisados por difração de raio X, os geopolímero GEO padrão, R6C4 e R5C25M utilizando a CCA calcinada, respectivamente.

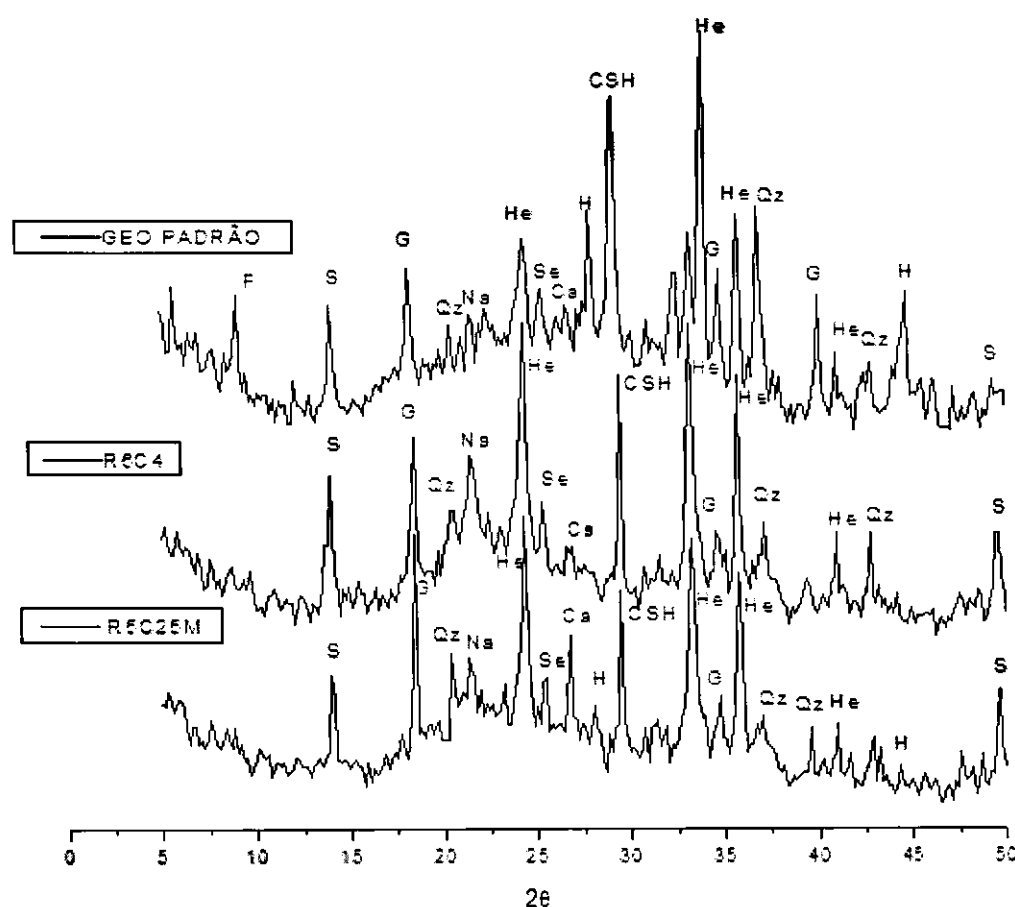


Figura 20 -Difratogramas das amostras de geopolímero GEO padrão, R7C3 e R6C4, utilizando CCA calcinada, onde :S = sodalita, G = gibbsita, H = hidróxido de Alumínio, Na = alumínio



silicato de sódio, He = hematita, Se = sepoilita, CSH = silicato de cálcio hidratado, Qz = quartzo e F = ferrierita.

É possível perceber que todas as amostras apresentaram estabilidade da hematita nos picos 3,68Å, 3,66Å, 2,70Å, 2,69Å, 2,20Å, proveniente de impureza da lama de bauxita. Além disso, todos os difratogramas mostram vários picos correspondentes a sodalita, gibbsita, hidróxido de alumínio, alumínio silicato de sódio, sepoilita e quartzo.

Os picos apresentados nos materiais geopoliméricos 3,02Å, 3,03Å e 3,07Å evidenciaram que o cálcio reagiu com a SiO<sub>2</sub> na presença da solução alcalina (NaOH) formando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que caracteriza a formação do geopolímero (LECOMTE *et al* 2006).

Todos os difratogramas obtidos dos materiais geopolímeros apresentaram-se semicristalinos devido a elementos contidos na matéria prima que não foram dissolvidos pela solução alcalina. Portanto, não participaram da reação geopolimérica (JIAN, *et al* 2012).

#### **4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho das amostras de geopolímero**

A Figura 21 apresentados os resultados da espectroscopia de infravermelho dos geopolímeros das amostras dos materiais geopolímeros GEO padrão, R7C3 e R6C4 utilizando a cinza da casca de arroz.

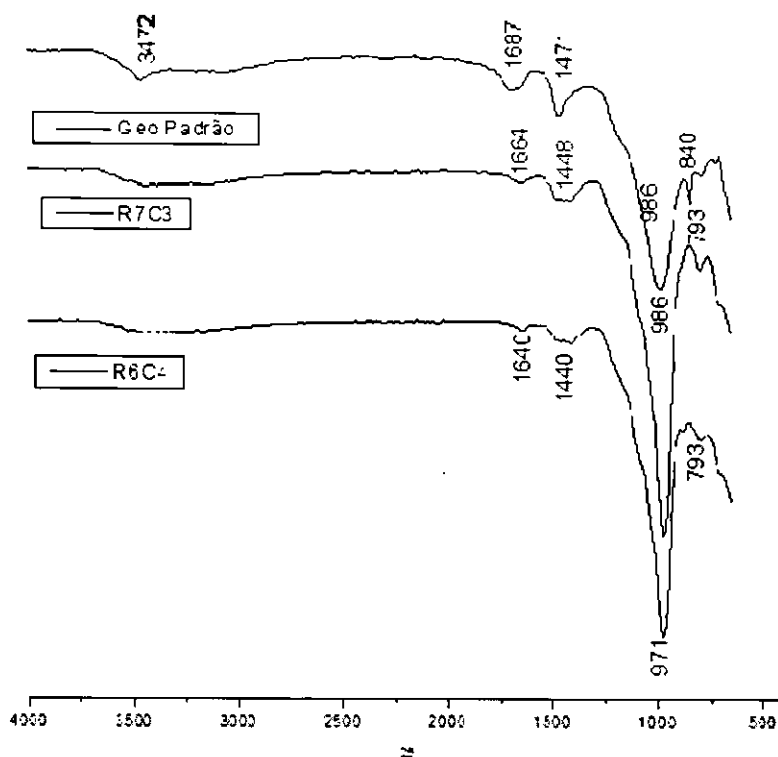


Figura 21- Espectros de transmissão na região do infravermelho do Geo padrão, R7C3 e R6C4

As bandas de transmissão detectadas em  $3472\text{ cm}^{-1}$  e  $1687\text{ cm}^{-1}$ , para amostra do Geo padrão e em  $1664\text{ cm}^{-1}$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$ , para as amostras, R7C3 e R6C4 representa vibrações de alongamento do grupo OH e de H<sub>2</sub>O molecular. As bandas encontradas nos espectros em  $1471\text{ cm}^{-1}$ ,  $1448\text{ cm}^{-1}$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$ , ocorrem devido às vibrações de alongamento de CaO, fato que confirma a presença de grupos carbonatos. As vibrações referentes a Si-O e O-Si-O, foram detectadas em  $986\text{ cm}^{-1}$  e  $971\text{ cm}^{-1}$ , e em,  $840\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, comprova a presença de grupos silicatos. Bandas em  $793\text{ cm}^{-1}$  representam vibrações de alongamento das ligações Al-O (SAHU *et al.*, 2010 ; GOK *et al.*, 2007 ).

Na Figura 22 apresenta os resultados da espectroscopia de infravermelho dos geopolímeros das amostras dos materiais geopolímeros GEO padrão, R6C4 e R5C25M utilizando a CCA calcinada, respectivamente.

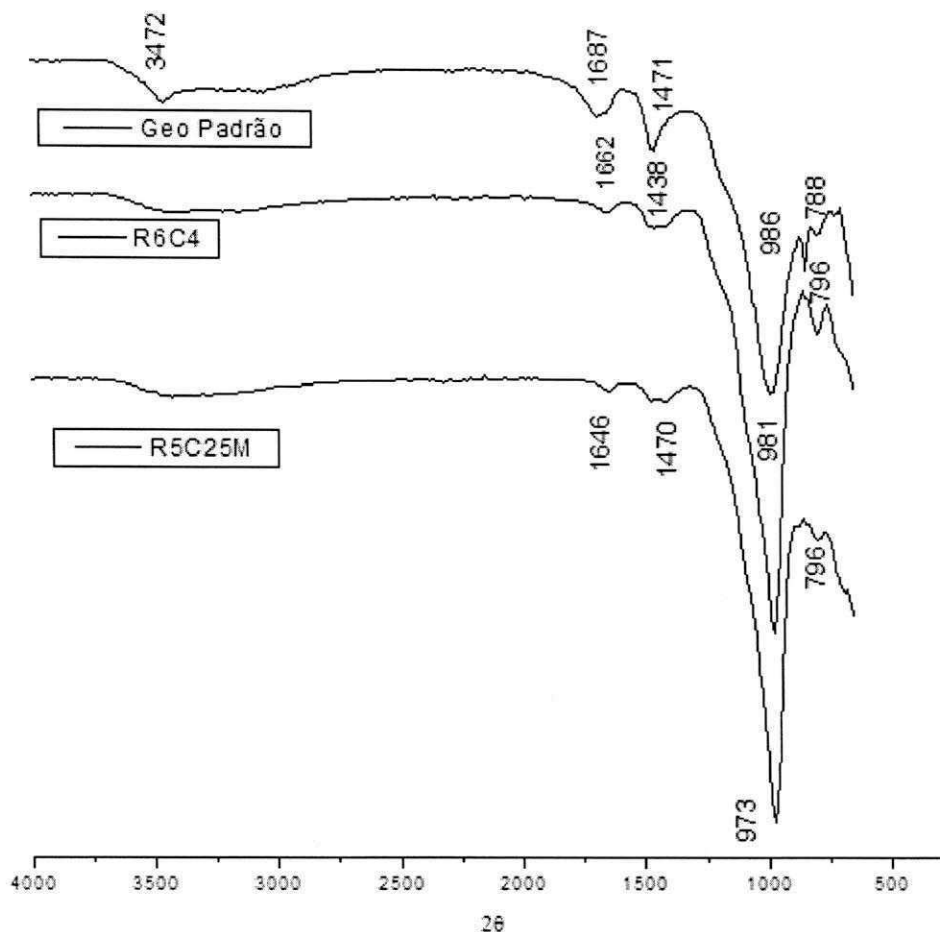
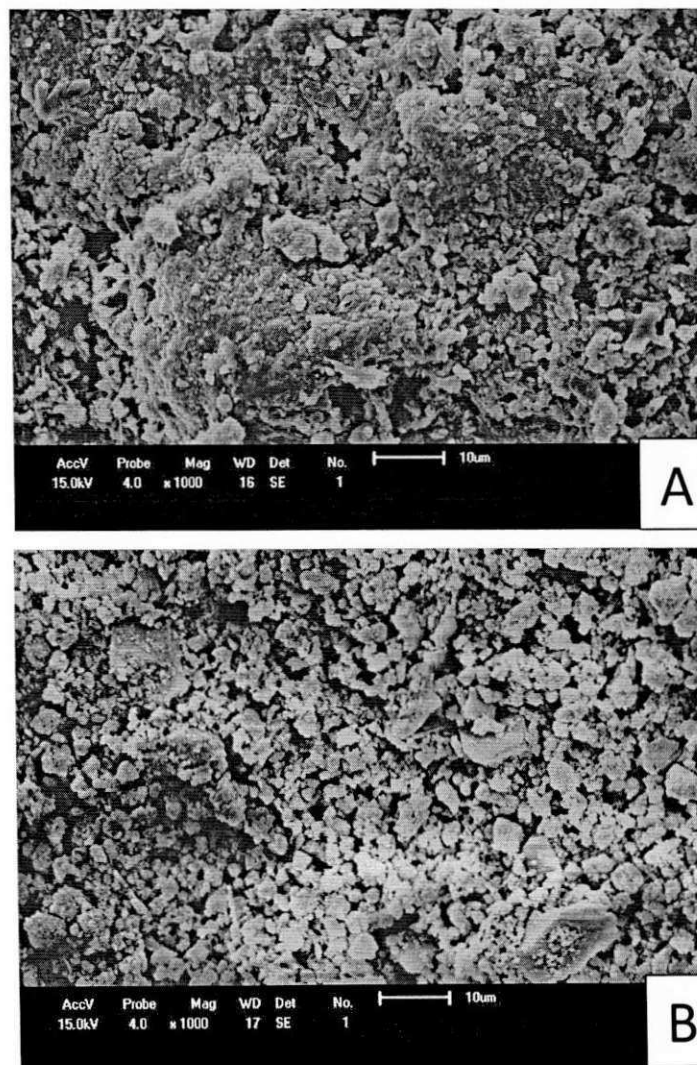


Figura 22- Espectros de transmissão na região do infravermelho do Geo padrão, R6C4 e R5C25M

De acordo com a Figura 22 a banda de transmissão detectadas nos materiais de  $3472 \text{ cm}^{-1}$  e  $1687 \text{ cm}^{-1}$  para o Geo padrão e  $1682 \text{ cm}^{-1}$  e  $1646 \text{ cm}^{-1}$  para R6C4 e R2C25M, respectivamente, corresponde a vibrações de alongamento do grupo OH e de vibrações de flexão O-H-O molecular. As banda  $1471 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1470 \text{ cm}^{-1}$  e  $1438 \text{ cm}^{-1}$  correspondentes às vibrações de alongamento de CaO, fato que confirma a presença de grupos carbonatos (SAHU *et al.*, 2010 ; GOK *et al.*, 2007 ). Bandas devido ao estiramento assimétrico da ligações Si-O-T ( T = Si ou Al) ocorrem na região  $1100\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$  (AGARWAL e TOMOZAWA, 1997). Bandas de  $796 \text{ cm}^{-1}$  e  $788 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído a Al-O a alongamento de vibração em  $\text{AlO}_4$  tetraédrico (FERNANDEZ-JIMENEZ e PALOMO, 2005).

#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizadas análises microestruturais, por meio da observação de imagens obtidas em MEV. Para obtenção das micrografias, os corpos de provas foram cortados em forma quadrática na superfície do material. A morfologia dos materiais é um indicativo do seu comportamento superficial, embora essa técnica não demonstre o mecanismo de atuação de seus comportamentos, mas pode-se mostra como as partículas ou grãos estão compactados ou arranjados na superfície do geopolímero. A Figura 23 mostra a micrografia do geopolímero sintetizado com CCA.



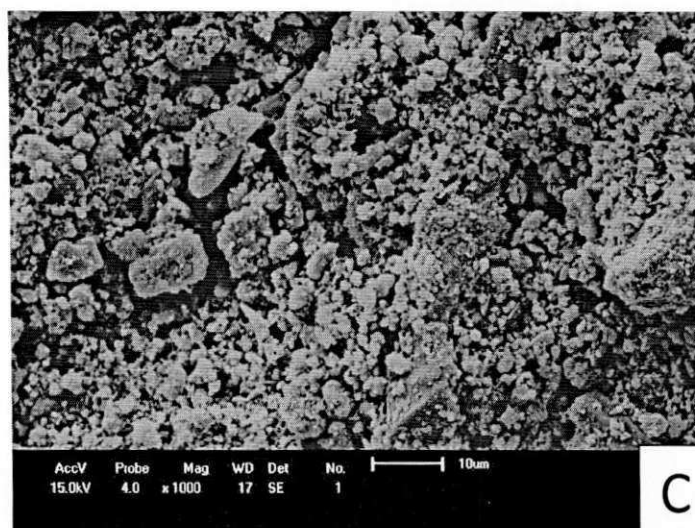
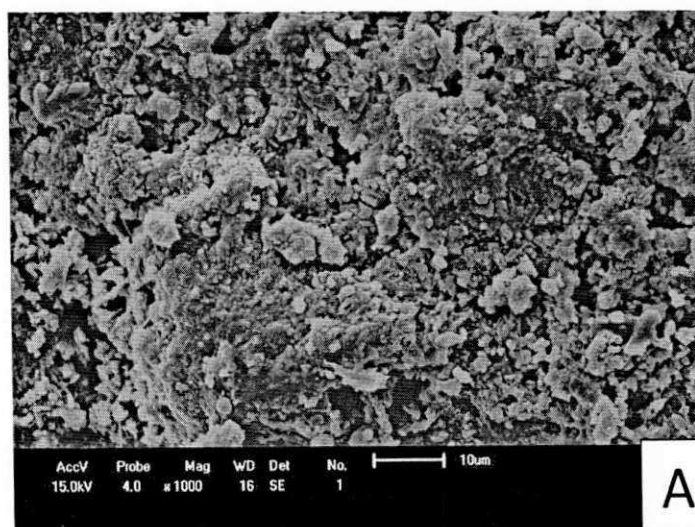


Figura 23—Micrografias mostrando a microestrutura do geopolímero das amostras A - GEO padrão, B – R7C3 e C – R6C4.

Observa-se na Figura 23 que, a área superficial do geopolímero, apresenta tamanhos de poros variando de  $2\mu\text{m}$  a  $10\mu\text{m}$ , após o tempo de cura devido a evaporação da água. Portanto, os fatores influenciados pela concentração do ativador alcalino e o metacaulim, irá afetar significativamente as propriedades físicas e mecânicas no fim da síntese de geopolimerização.

A Figura 24 mostra a micrografia do geopolímero sintetizado com CCA calcinada com ampliação de 1000x.



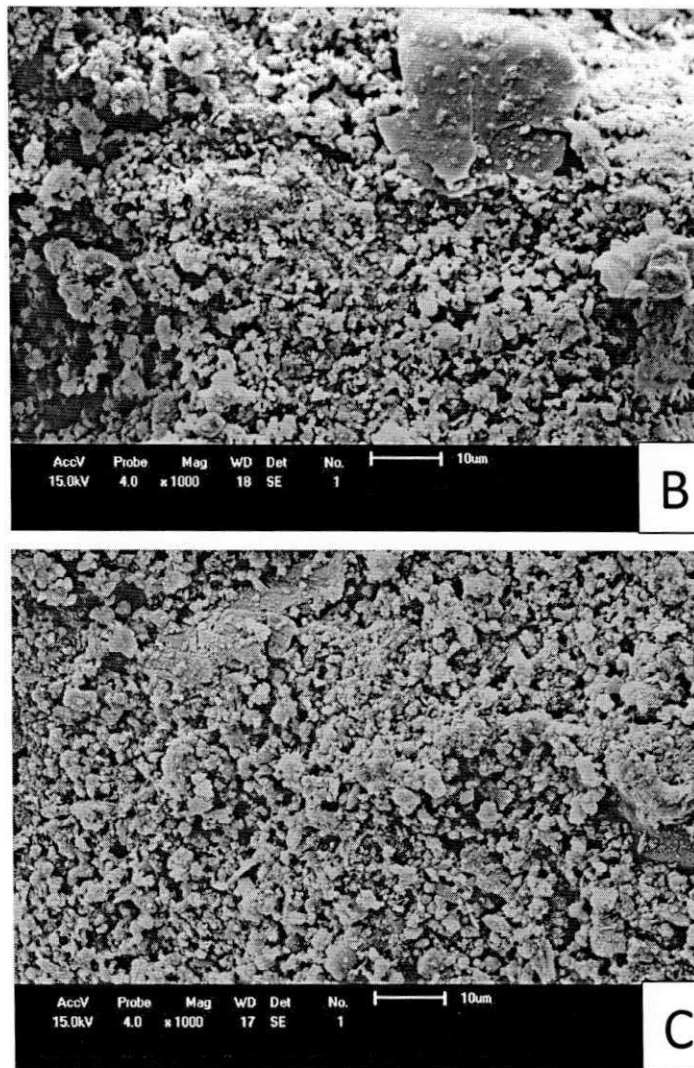


Figura 24– Micrografias mostrando a microestrutura do geopolímero das amostras A - GEO padrão, B – R6C4 e C – R5C25M.

Observa-se na micrografia aglomerados de partículas com morfologia indefinida. Além de apresentar uma superfície altamente porosa. A elevada porosidade diminui a área de suporte de carga do material e, assim, aumenta a probabilidade de formação de fendas. Quando se excede a tensão máxima que o material pode suportar em torno de um poro, uma fenda provocará a ruptura do cimento geopolimérico (JAMSTORP *et al.*, 2010). Essas fendas podem ser de duas origens possíveis: 1) rachaduras – devido à compactação do material durante a geopolimerização durante o tempo de cura quando acontece a evaporação da água; 2) as bolhas de ar residuais que são introduzidas no precursor geopolimérico através de mistura inicial. Ambas as fissuras e vazios têm uma influência prejudicial significativa sobre a força dos espécimes geopoliméricos (NATH e KUMAR, 2013).

### 4.2.3 Resistência a Flexão do geopolímero

A Figura 25 apresenta a resistência mecânica à flexão dos corpos geopoliméricos, com o ativador alcalino 12 mol/L e tempos de curas com 13 e 20 dias.

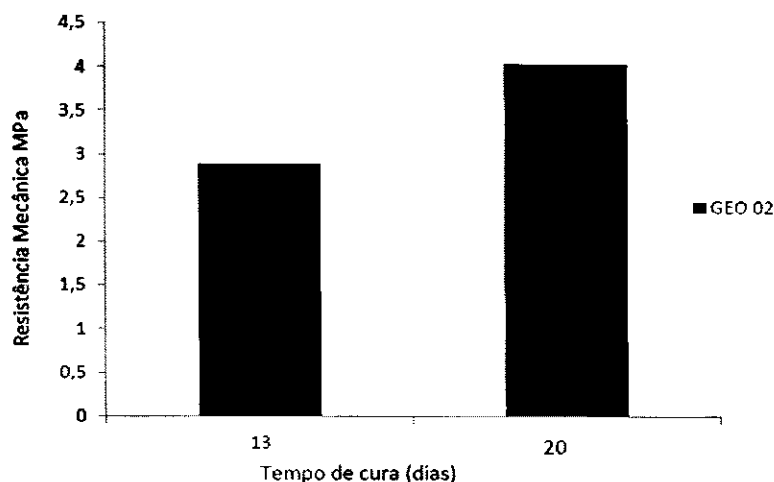


Figura 25 - Resistências mecânicas do geopolímero sintetizado, com concentração de 12mol/L e tempo de cura 13 e 20 dias.

Analisados os resultados do GEO padrão a resistência a flexão, Figura 25, nos tempos de curas 13 e 20 dias, apresentou maior desempenho ,em torno de 4 MPa, com 20 dias. Sendo assim, em relação ao tipo de material precursor e a solução alcalina ocorreu a dissolução da  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  permitindo a polimerização da rede (DUXTON,2006 e DAVIDOVITS, 1994).

Tomando como base os resultados na Figura 26, realizou um planejamento experimental de mistura utilizando o Software Statistica7. A Tabela 9 apresentada no capítulo da Metodologia representa as composições dos materiais geopoliméricos obtidos.

A Figura 26 apresenta a resistência mecânica a flexão realizados nos geopoliméricos, utilizando cinza da casca de arroz, com os seguintes tempos de curas7 e 28 dias.

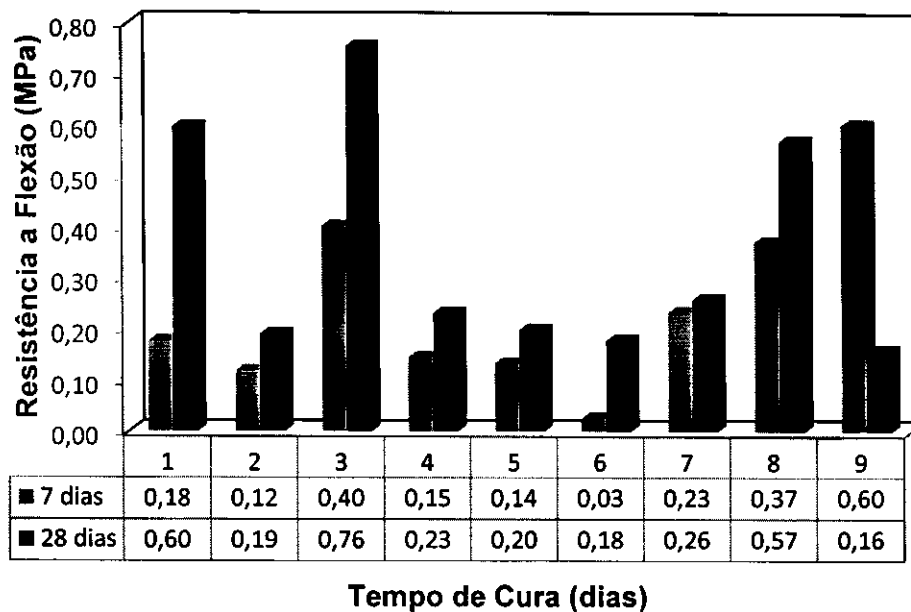


Figura 26 - Resistência mecânica do cimentogeopolimérico sintetizados, com CCA e tempo de cura com 7 e 28 dias, onde 1 = R5C5, 2=R5M5, 3=R7C3, 4=R7M3, 5=R6M4, 6=R6C4, 7=R5C25M, 8=R7C15M e 9=R6C2M.

A partir dos resultados mostrados na Figura 26, verifica-se que a amostra R6C2M obteve maior resistência a flexão no período de 7 dias de cura, 0,60 MPa. Porém com o aumento do tempo de cura (28 dias) percebeu-se que essa amostra apresentou menor resistência. As demais amostras apresentaram um aumento da resistência após 28 dias de cura.

Este fato pode ser atribuído ao aparecimento de excesso de precipitado de hidróxido de cálcio no produto final (Torgal, 2007). Como também, o baixo grau de geopolimerização das amostras pode ter sido causado pela presença de carbono na CCA, que reduzem a velocidade de dissolução do material na presença da solução alcalina.

A Tabela 08 sintetiza o resultado obtido na análise de variância (ANOVA) da relação entre os resíduos sólidos e da interação dessas variáveis nos resultados de resistência a flexão das amostras com tempo de cura de 7 e 28 dias, ao nível de significância de 95%, para as amostra com CCA.



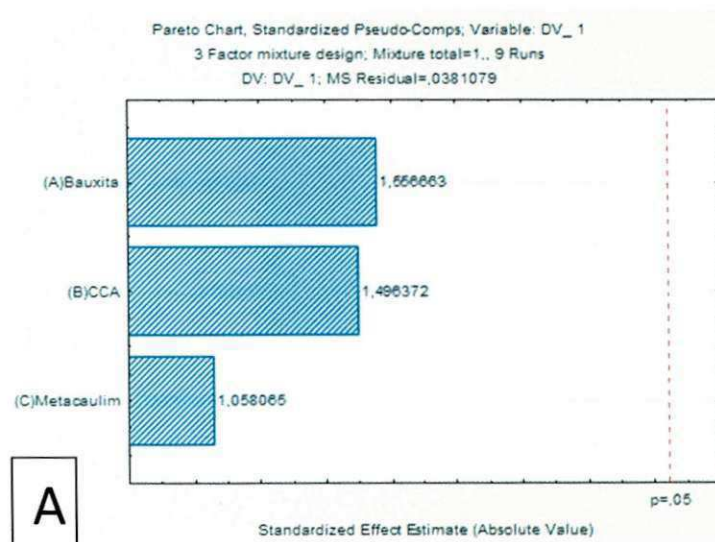
Tabela 08 -Análise de variância (ANOVA) entre os resíduos sólidos e da interação dessas variâncias dos resultados de resistência a flexão do geopolíméromo com CCA.

Modelo	SS efeito	Df efeito	MS efeito	SS erro	Df erro	MS erro	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>
Linear	0,029266	2	0,014633	0,228648	6	0,038108	0,383987	5,24
Quadrático	0,097695	3	0,032565	0,130953	3	0,043651	0,7446031	8,5
Cúbico especial	0,044511	1	0,044511	2	2	0,043221	1,029845	14,0
Total ajuste	0,257913		0,032239					

SS: Soma quadrática; df: grau de liberdade; MS: Média quadrática; F<sub>calc.</sub>: valor calculado para o nível de significância de 95%; F<sub>tab.</sub>: teste de Duncan

A ANOVA apresentou o valor de F para os modelos linear, quadrático e cúbico especial igual a 0,083987, 0,7446031 e 1,029845, respectivamente que é maior do que o nível de significância adotado (0,05). Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias não são diferentes entre si. Portanto, os resíduos (lama de bauxita, CCA e metacaulim) não influenciaram na variável resposta.

A Figura 27 mostra o diagrama de Pareto com 95%, que representa a interação das variáveis independentes (lama de bauxita, CCA e metacaulim e as variáveis dependentes (resistência a flexão 7 e 28 dias).para os modelos linear, quadrático e cúbico especial.



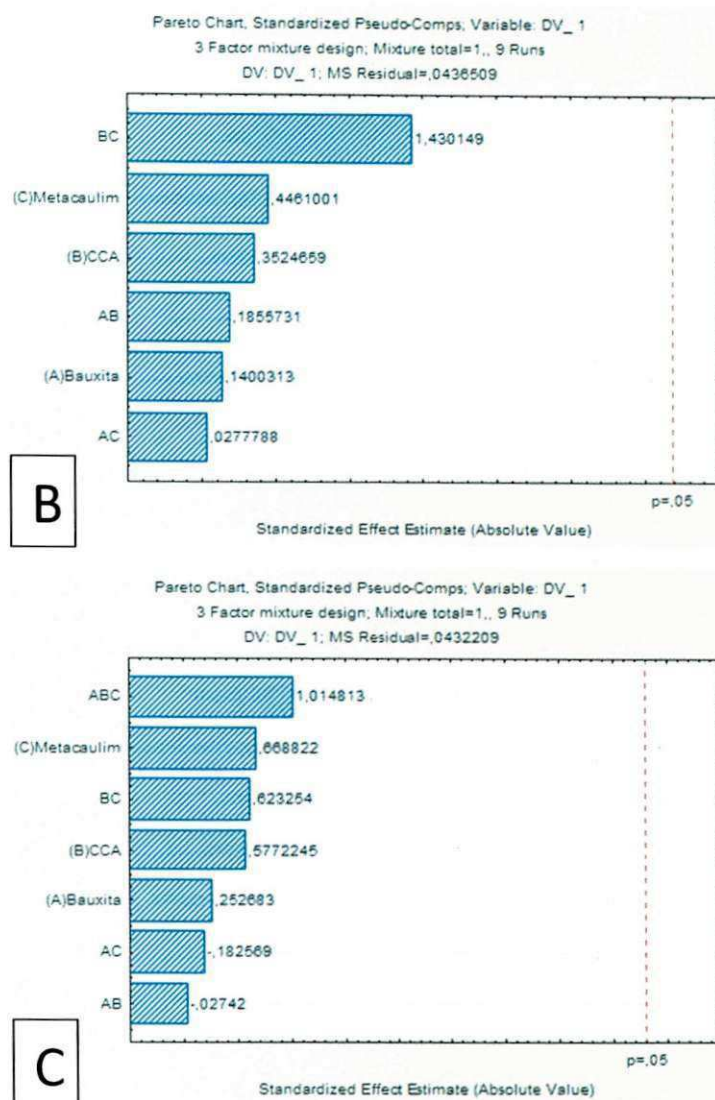


Figura 27–Diagrama de Pareto em relação a resistência a flexão dos geopolímeros para os modelos A – linear, B – quadrático e C – cúbico especial.

De acordo com os diagrama da Figura 27, que apresenta os resultados de análise de variância (ANOVA) para as variáveis, verifica-se que os modelos apresentaram o valor de  $F > 0,5$  com 95% de confiança. Deste modo, pode-se afirmar que os modelos linear, quadrático e cúbico especial não apresentaram significância estatística e que os mesmos não podem ser utilizados para fins preditivos.

Os resultados da análise de variância (ANOVA) para os resultados de resistência a flexão descritos na Tabela 08, mostra que o coeficiente de correlação e a porcentagem de variância explicada não foram satisfatórios. A Figura 28 mostra a superfície de resposta para um melhor entendimento.

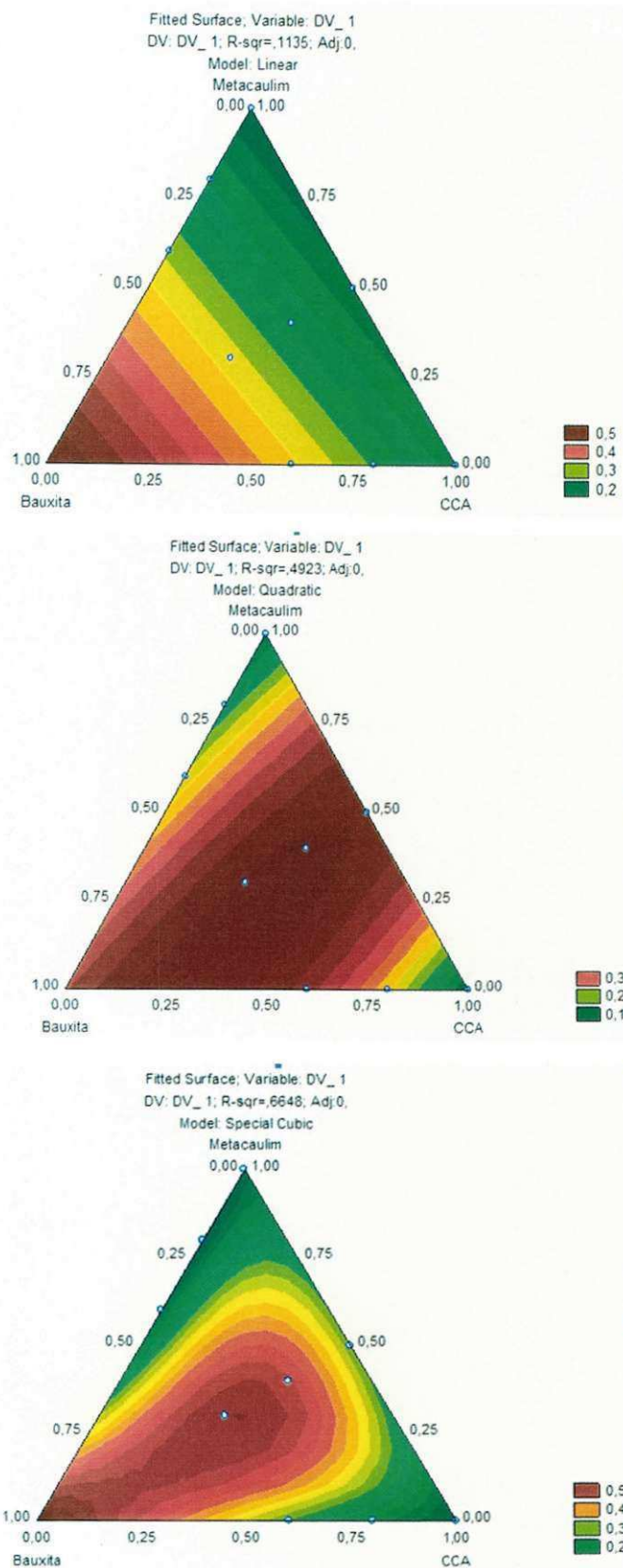


Figura 28 – Superfície de resposta da influência dos resíduos sólidos (lama de bauxita, CCA e metacaulim) para os modelos linear, quadrático e cúbico especial

As superfícies de respostas não apresentaram significância estatística, pois o valor de  $F > 1$  para todos os modelos propostos.

Baseado nos dados da resistência a flexão dos materiais geopoliméricos obtidos utilizando CCA (Tabela 07) foi realizado o processo de calcinação para eliminação do carbono na estrutura. O planejamento experimental de mistura foi aplicado na produção de novos materiais geopoliméricos utilizando a CCA calcinada.

A Figura 29 mostra as resistências à flexão alcançadas, utilizando CCA calcinada em função da idade de 7 e 28 dias

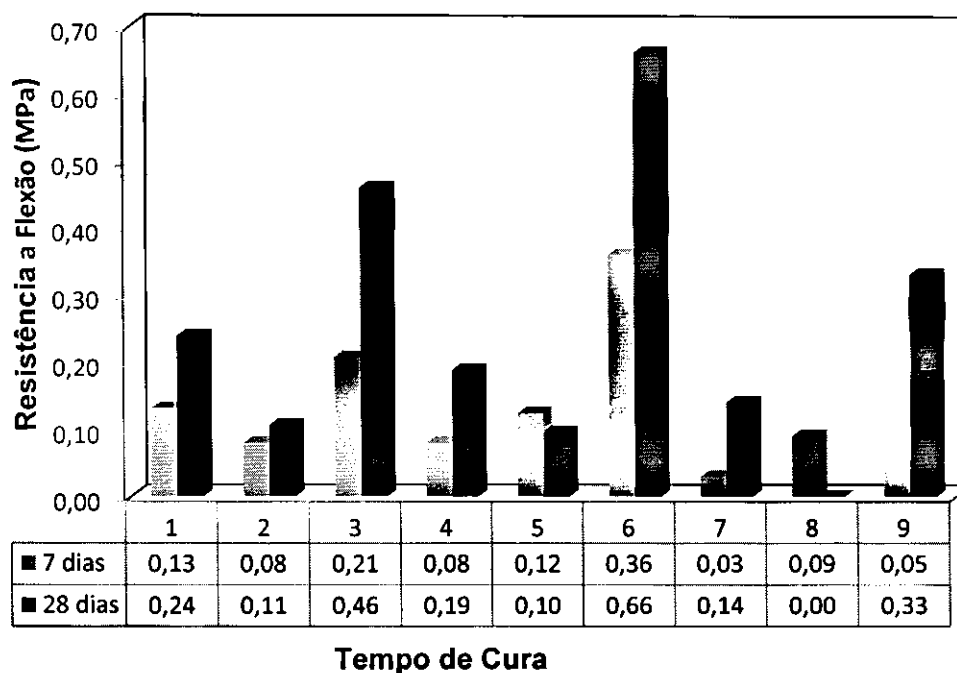


Figura 29 - Resistência mecânica do cimento geopolimérico sintetizados, com CCA calcinada é tempo de cura com 7 e 28 dias, onde 1 = R5C5, 2=R5M5, 3=R7C3, 4=R7M3, 5=R6M4, 6=R6C4, 7=R5C25M, 8=R7C15M e 9=R6C2M.

Conforme os resultados apresentados na Figura 29 verificou-se que a amostra R6C4 apresentou melhoria na resistência a flexão utilizando a CCA calcinada. Na amostra R7C15M não foi possível obter resistência à flexão no tempo de cura de 28 dias, devido ao aparecimento de fissuras na amostra.

A adição do metacaulim não se mostrou tão favorável, provavelmente por apresentar uma estrutura lamelar, ocorrendo um efeito de deslizamento, onde as minúsculas placas deslizam sobre as outras. Esse fato pode ocorrer em outras matérias com a mesma estrutura, porque as camadas estão fracamente

ligadas entre si (LACERDA, *et al.* 2005). Assim como, percebe-se que o processo de calcinação para retirada do carbono da estrutura não é indicado. A calcinação pode remover o carbono, mas contamina a superfície da CCAe reduz o grau de polimerização que é possível.

As possíveis razões que prejudicaram as propriedades mecânicas refletidas nos valores de resistência a flexão podem está relacionado com (1) a viscosidade das soluções de concentração mais elevadas de NaOH que impedem a dissolução de silício e de alumínio, o que resulta em um efeito negativo sobre o grau da reação de geopolimerização e, portanto, nas propriedades mecânicas dos produtos finais; (2) o excesso da íons de OH<sup>-</sup> nas soluções de concentração mais elevadas de NaOH provoca a precipitação de alumínio na fase gel muito precoce, como também, este excesso é capaz de migrar para a superfície do geopolímero durante o tempo de cura cristalizando como carbonato de sódio hidratado. Claramente a cristalização deste composto ocorre após desmoldagem quando o excesso de álcali é capaz de reagir com o ar; e (3) a dissolução incompleta do CCA calcinada.

A Tabela09 mostra o resultado da ANOVA para o ensaio de resistência a flexão nos tempos de cura de 7 e 28 dias. Os resultados mostram efeito não significativo ao nível de 95% de probabilidade para os fatores principais (lama de bauxita, CCA calcinada e metacaulim), pois, o valor P foram todos maiores que 0,05.

Tabela 09 -Análise de variância (ANOVA) entre os resíduos sólidos e da interação dessas variâncias dos resultados de resistência a flexão do geopolímero com CCA calcinada.

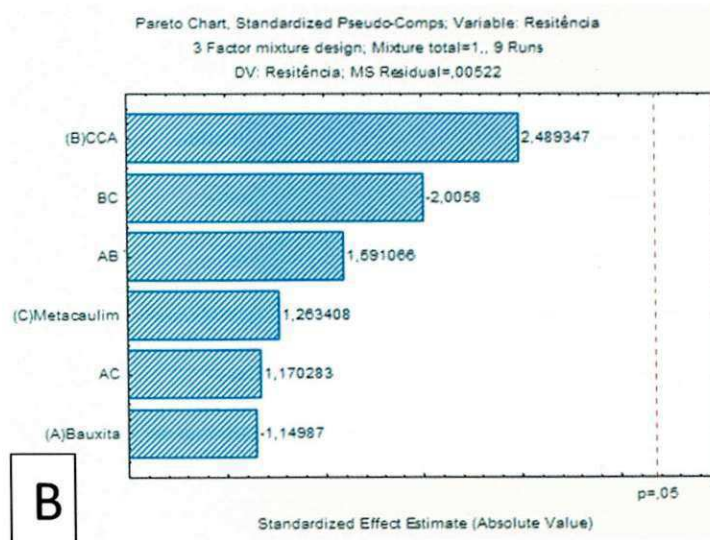
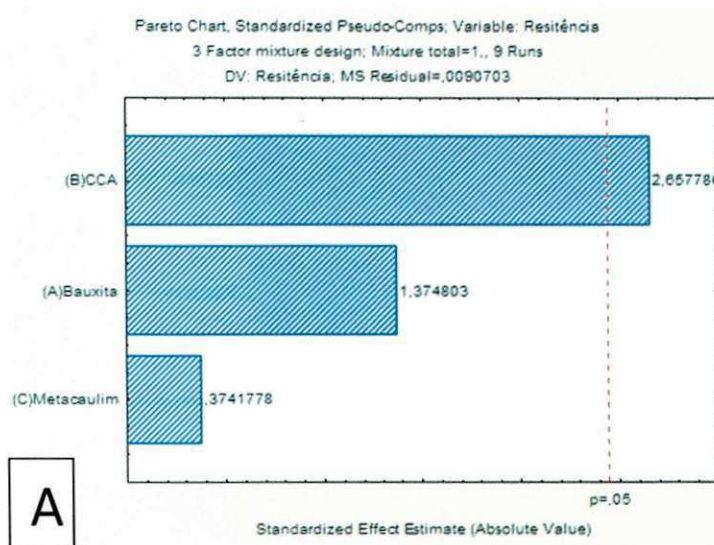
Modelo	SS efeito	Dfefeito	MS efeito	SS erro	Df erro	MS erro	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>
Linear	0,028047	2	0,014023	0,054422	6	0,009070	1,546078	5,24
Quadrático	0,038761	3	0,012920	0,015660	3	0,005220	2,475170	8,5
Especial Cubico	0,004876	1	0,004876	0,010784	2	0,005392	0,904379	90,0
Total Ajuste	0,344593	8	0,043074					

SS: Soma quadrática; df: grau de liberdade; MS: Média quadrática; F<sub>calc.</sub>: valor calculado para o nível de significância de 95%; F<sub>tab.</sub>: teste de Duncan

A ANOVA apresentou o valor de P para os modelos linear, quadrático e cubico especial igual a 1,546078, 2,475170 e 0,904379, respectivamente que é maior do que o nível de significância adotado (0,05). Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias não são diferentes entre si. Portanto, os

resíduos (lama de bauxita, CCA calcinada e metacaulim) não influenciaram na variável resposta.

A Figura 30 mostra o diagrama de Pareto com 95%, que representa a interação das variáveis independentes (lama de bauxita, CCA calcinada e metacaulim e as variáveis dependentes (resistência a flexão 7 e 28 dias). para os modelos linear, quadrático e cúbico especial.



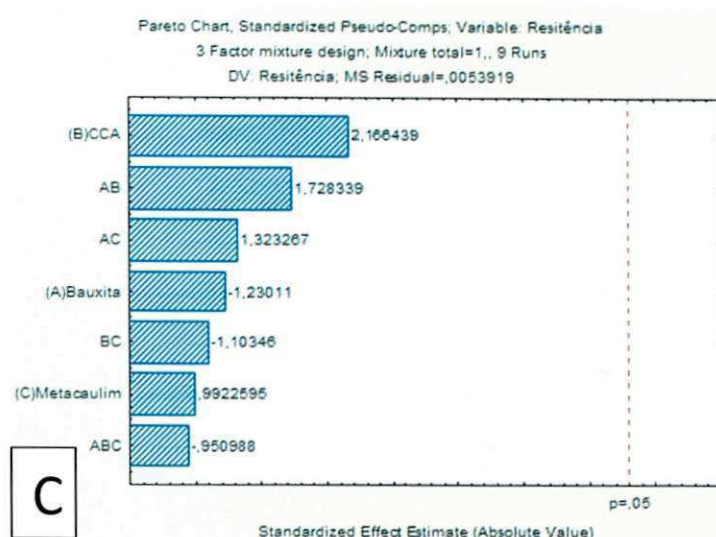


Figura 30– Diagrama de Pareto em relação a resistência a flexão dos geopolímeros para os modelos A – linear, B – quadrático e C – cúbico especial.

De acordo com a Figura 30, que apresenta os resultados de análise de variância (ANOVA) para as variáveis, verifica-se que os modelos apresentaram o valor de  $F > 0,5$  com 95% de confiança. Deste modo, podemos observar que a CCA calcinada se encontra dentro da faixa aceitável de erro para o modelo linear. Sendo assim pode-se afirmar que os modelos linear, quadrático e cúbico especial não apresentaram significância estatística e que os mesmos não podem ser utilizados para fins preditivos.

De acordo dos resultados obtidos na ANOVA, apresentados na Tabela 09, pôde-se constatar que o planejamento experimental de misturamão apresentou influência significativa nos resultados de resistência à flexão dos materiais geopoliméricos utilizando a CCA calcinada. A Figura 31 mostra a superfície de resposta para um melhor entendimento.

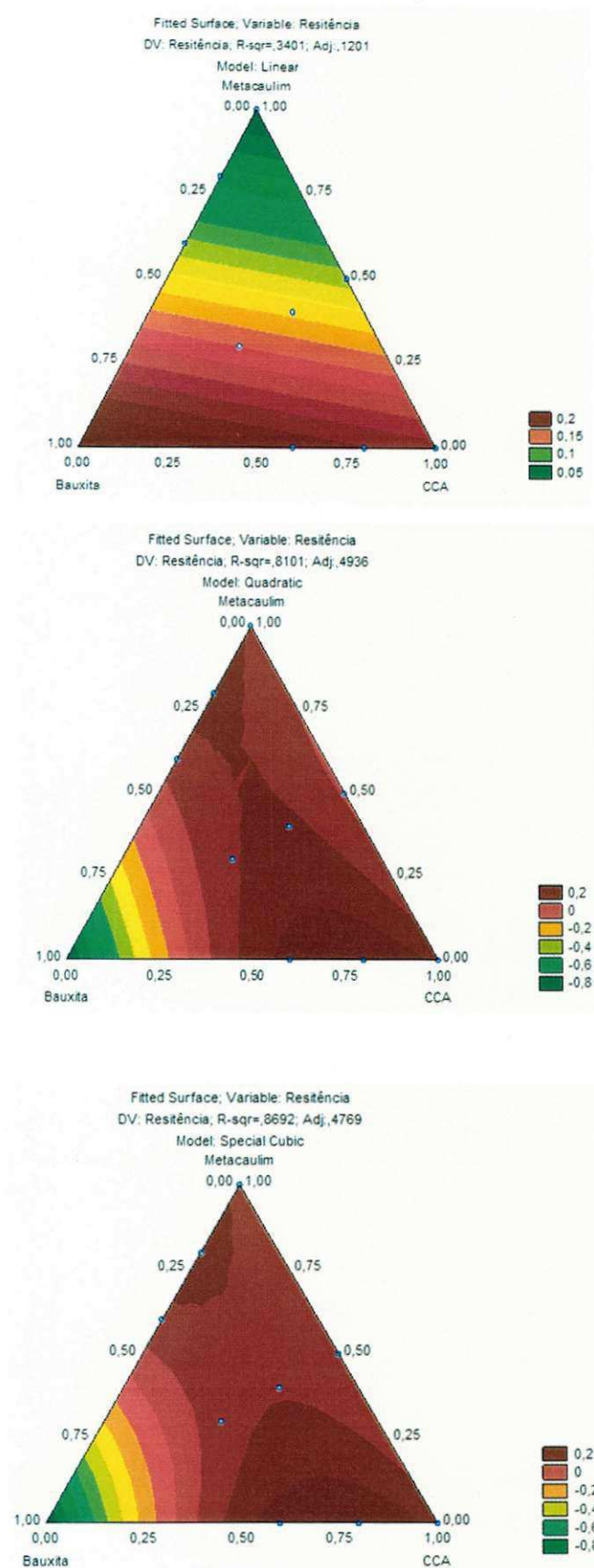


Figura 31 – Superfície de resposta da influência dos resíduos sólidos (lama de bauxita, CCA calcinada e metacaulim) para os modelos linear, quadrático e cúbico especial



As superfícies de respostas não apresentaram significância estatística, pois o valor de  $F > 1$  para todos os modelos propostos.

# **CAPÍTULO**

**5**

## **Conclusões**

## 5 Conclusões

A partir do planejamento experimental de mistura foram sintetizados dois tipos de geopolímero com CCA e CCA calcinada e mistura de lama de bauxita e metacaulim, e as suas propriedades resistência a flexão, mineralógica e microestrutura foram caracterizados por testes de DRX, e MEV. Com base nos resultados experimentais e a comparação das características dos dois geopolímeros, as seguintes conclusões podem ser retiradas:

Os resultados de EDX e DRX das amostras, bauxita in natura, lama de bauxita, cinza da casca de arroz e metacaulim mostram a presença de óxidos de silício, alumínio e sódio nos materiais, evidenciando a presença de grupos silicatos e aluminatos, componentes essenciais para a síntese de geopolímeros.

Os espectros de IV das amostras da bauxita in natura e da lama de bauxita apresentam bandas características da presença de hidroxilas, ligações O-Si-O, Si-O e Al-O.

Os resultados mostraram que a composição dos materiais de partida e a solução alcalina influenciaram diretamente nas propriedades do geopolímero. Embora sílica e alumina sejam os principais precursores para a reação de geopolimerização, outros fatores desempenham um papel significativo na determinação da estrutura e propriedades do geopolímero.

Os difratogramas dos geopolímero obtidos apresentaram picos característicos de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), além disso, picos agudos de fases cristalinas dos materiais de origem, indicando que as fases cristalinas não estão envolvidas na reação geopolimerização mas, sim presente na compactação do material inativo na ligação geopolimérica

As micrografias dos materiais geopoliméricos apresentaram partículas de tamanhas e formas irregulares, bem como a presença de espaços vazios, decorrente da evaporação da água no tempo de cura, sendo assim, afetando a resistência a flexão do material.

Os resultados obtidos revelam que o GEO padrão apresentou uma maior resistência mecânica a flexão nos 20 dias de cura de 4MPa. A amostra

sintetizada com CCA, R6C2M obteve maior resistência a flexão no período de 7 dias de cura, 0,60 MPa. Porém, com o aumento do tempo de cura (28 dias) percebeu-se que essa amostra que esta amostra apresentou menor resistência. As demais amostras apresentaram um aumento da resistência após 28 dias de cura. Os materiais geopoliméricos obtidos com CCA calcinado provocou uma pequena melhoria na resistência a flexão.

Através do planejamento experimental de mistura verifica-se que os modelos linear, quadrático e cúbico especial não apresentaram significância estatística e que os mesmo não podem ser utilizados para fins preditivos, pois o valor de  $F > 0,5$  com 95% de confiança.

As propriedades mecânicas do geopolímeros são afetadas por uma grande variedade de parâmetros de síntese, incluindo as propriedades do material bruto, grau de geopolimerização das matérias primas, a composição química (por exemplo, razão Si / Al) do ligante geopolimérico, as frações relativas de ligante geopolimérico, o tipo de solução alcalina e sua concentração, porosidade e densidade, elementos de impurezas (por exemplo, Ca, Mg, Fe), e as reações paralelas associados. Além disso, os produtos geopoliméricos também ter quantidade de materiais que não reagiram, devido a dissolução incompleta da solução alcalina ou precipitação de fases dissolvidos (por exemplo, NaOH ou Na CO<sub>3</sub>). O desenvolvimento de materiais com propriedades mecânicas adequadas para o uso na construção civil é um desafio.

# **CAPÍTULO**

**6**

**Sugestões**

## 6 Sugestões

Os estudos abaixo são colocados como sugestões para continuação da pesquisa:

- Avaliar a varrições das concentrações moleres da solução alcalina, hidróxido de sódio (NaOH).
- Estudar o comportamento das formulações geopolimérica utilizado soluções hidróxido de potássio (KOH) e metasilicato de sódio( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) utilizadas neste trabalho.
- Estudar a resistência a compressão no geopolímero nas formulações realizadas neste trabalho.
- Alterar as condições do tempo de cura e temperatura, de forma a obter geopolímero com maior resistência a flexão e compressão.
- Avaliar fisicamente alterações no tamanho de partículas e avaliar resistência a flexão e compressão.
- Utilizar o geopolímero como adsorventes na separação de óleo/água.
- Estudo da resistência flexão e compressão, após as idades de 28 dias.
- Investigar o comportamento dos geopolímeros ao ataque de ácidos e sulfatos, durabilidade e porosidade.

# **CAPÍTULO**

**7**

## **Referência Bibliográfica**

## 7 Referências Bibliográficas

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. Disponível [http://www.abal.org.br/aluminio/producao\\_alupri.asp](http://www.abal.org.br/aluminio/producao_alupri.asp). Acesso em 12 de dezembro de 2012.

AGARWAL, A.; TOMOZAWA, M.; **Correlation of silica glass properties with the infrared spectra**, Journal Non-Cryst.Solids, v. 209, p. 166–17, 1997.

ANTUNES, M. L. P., CONCEIÇÃO, F. T., NAVARRO, G. R. B., **Caracterização da lama vermelha brasileira (resíduo do refino da bauxita) e avaliação de suas propriedades para futuras aplicações**, 3<sup>rd</sup>International Workshop Advances in Cleaner Production, 2011.

BANKOWSKI, P.; ZOU, L.; HODGES, R.; SINGH, P.S.; TRIGG, M., **Brown coal fly ash stabilisation by inorganic polymers**. In: Lukey, G.C. (Ed.), Proceedings of International Conference Geopolymers, Melbourne, Australia, 28–29 October 2002.

BARBOSA, V. F. F. **Síntese e caracterização de Polissialatos**. 150 f.Tese de Doutorado em Engenharia – Departamento de Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME); 1999.

BERMANN, C., **Exportação brasileira de produtos intensivos em energia: implicações sociais e ambientais**, Fórum Brasileiro de ONG's e Movimentos Sociais para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, Rede Brasileira pela Integração dos Povos (REBRIP), 2002.

BITENCOURT, C. S.; TEIDER, B. H.; GALLO, J. B.; PANDOLFELLI, V. C., **A Geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita**, Cerâmica v.58, p. 20-28, 2012.



BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L.; **Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility** Journal HAZARD. Mater. 2005, B117, 55.

BUI, D.; HU, I.; STROEVEN, P. **Particle size on the strength of rice hush ash blended gap-graded Portland cement concret.** Cementand Concrete Composite. v. 27, p. 357-366,2005.

CALADO, V., MONTGOMERY, D., **Planejamento de experimentos usando o statistica**, Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2003.

CANUT, M. F. C. S.; FERRIRA, J. M.; SILVA, F. L. H. da; ALSINA, O. L. S.; OLIVEIRA, L. S. C. **Remoção de íon metálico cádmio ( $Cd^{+2}$ ) utilizando resíduo da indústria alccoleira.** In: Revista Eletrônica de Materiais e Processos. v. 2, p. 20-33, 2007.

CHANDRASEKAR, S.; SATYANARAYANA, K. G.; PRAMADA, P.M.; RAGHAVAN, P.; GUPTA, T. N.; **Processing, Properties and Applications of Reactive Silica from Rice Husk — an Overview.** Journal of Materials Science, v. 38, p. 3159-3168, 2003.

CHENG, T. W.; CHIU, J. P. **Fire-resistant geopolymers produced by granulated blast furnace slag.** In: Minerals Engineering v.16, p. 205-210, 2003.

COLEY, N. G., WILMOT, HAS, **Chemical Industry and the Quality of Life.** In, Chemistry Society and Environment A New History of the British Chemical Industry, Russell, C A (Ed), Royal Society of Chemistry, Cambridge, p.319 – 349, 2000.

COSTA, R. C. C., MOURA, F. C. C., OLIVEIRA, P. E. F., MAGALHÃES, F., ARDISSON, J. D., LAGO, R. M.. **Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton Reaction and reduction of Cr(VI)**. Chemosphere v. 78, p. 1116–1120, 2010.

CUNDY, C.S. e COX, P.A. **The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. A Review**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 82, p. 1-78, 2005.

DAL MOLIN, D. C. C. **Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adições de microssilica**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica, USP. São Paulo/SP, 1995.

DAVIDOVITS, J., **Mineral Polymers and Methods of Making Them**, U.S. Patent 4349386 (Setembro), 1982.

DAVIDOVITS, J., **Geopolymers: inorganic polymeric new materials**. Journal of Thermal Analysis, v. 37, p.1633, 1991.

DAVIDOVITS, J. DUXSON, P.L., LUKEY, P.G.C., VAN DEVENTER, J.S.J., VAN DEVENTER, F., **Mineral polymers and methods of making them. US Patent**, B. R., Minérios e Ambiente. Unicamp, Campinas, 2000.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and sustainable development. The Poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry**. Proceedings of 2005 Geopolymere Conference. 1 9-15, 2005.

DE SILVA, P., SAGOE-CRENSHAW, K., SIRIVIVATNANON, V. **Kinetics of geopolymerization: Role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>**. Cement and Concrete Research, v. 37, p. 512-518, 2009.

DELLA, V.P.; KUHN, I.; HOTZA, D. **Reciclagem de Resíduos Agroindustriais: Cinza de Casca de Arroz como fonte Alternativa de Sílica.** Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 22-25, 2005.

DONAIRE, D., **Gestão ambiental na empresa**, Atlas, S. Paulo, SP, 1995.

DUXSON P.; LUKEY G.; SEPAROVIC, F.; VAN DEVENTER, J. **Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.44, p.832–9, 2005.

DUXSON, P.; LUKEY G.; SEPAROVICc F.; VAN DEVENTER J.; **Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels.** IndEngChem Res, v. 44, p. 832, 2005.

DUXSON, P. **The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers.** Thesis of Doctor of Philosophy in Engineering of Department of Chemical and Biomolecular Engineering, the University of Melbourne, 2006.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN, J. S. J., **Deventer The role of inorganic polymer technology in the development of 'Green concrete'** Cement and Concrete Research, v. 37, pp. 1590–1597, 2007.

FERNANDES, D. B.; **Efeito da alteração de combustíveis nas emissões e dispersão atmosférica de SO<sub>2</sub> das caldeiras da refinaria Alumar,** Dissertação Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina – PB, 2012.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A.; **Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure,** Microporous Mesoporous, v. 86, p. 207–214, 2005.

FLETCHER, R.A., MACKENZIE K.J.D., NICHOLSON, C.L., SHIMADA S., **The composition range of aluminosilicate polymers,** Journal of the European Ceramic Society, v. 25,p. 1471–1477, 2005.

GOK, A; OMASTOVÁ, M; PROKES, J. **Synthesis and Characterization Of Red Mud/Polyaniline Composites: Electrical Properties And Thermal Stability.** European Polymer Journal, v. 43, p. 2471-2480. RepúblicaCheca, 2007.

GUPTA, V.K., CARROTT, P.J.M., RIBEIRO, C., SUHAS, M.M.L., **Low-Cost Adsorbents: Growing approach to waste water treatment – a Review.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 39, p. 783–842, 2009.

HE, J.;ZHANG J.;YU, Y.;ZHANG G. **The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study.** Construction and Building Materials v. 30.p. 80–91, 2012.

HIND, R. A., BHARGAVA, S. K., GROCCOTT, S. C., **The surface chemistry of Bayer process solids: a review,** Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, v. 146, p.359-374, 1999.

HUA, X.; VAN DEVENTER, J. S. J., **The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars.** Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., v.216, p.27–44, 2003.

IZUMI, Y.; URABE, K.; ONAKA, M.; **Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions,** VCH: New York, 1992.

JAMSTORP, E.; FORSGREN, J.; BREDEBERG, S.; ENGQVIST, H.; STROMM, M. **Mechanically strong geopolymers offer new possibilities in treatment of chronic pain.** Journal of Controlled Release, v 146, pp 370-377, 2010.

JEGATHEESAN V., L iow J. L., SHU L., KIM S. H., VISAVANATHAN, C.**The need for global coordination in sustainable development.** Journal of Cleaner Production; v.17, p.637–43, 2009.

JIAN H.; ZHANG, J.; YU, Y.; ZHANG, G.; **The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study.** Construction and Building Materials v. 30, p. 80–91, 2012.

JOVANE, F., WESTKAMPER, E, WILLIAMS D.; **The manufacture road.** Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2009.

KERAGIA, F., **A successful pilot project demonstrating the re-use potential of bauxite residue in embankment construction.** Resources, Conservation and Recycling.v. 54, p. 417–421,2010.

KHALIL, M. Y., MERZ, E., **Immobilisation of intermediate-level wastes in geopolymers.** Journal of Nuclear Materials, v.211 (2), p,141– 148, 1994.

KINLAW, D. C., **Empresa competitiva e ecológica: desempenho sustentado na era ambiental.** São Paulo: Makron Books, p. 250 1997.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. **Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry.** Minerals Engineering v. 20, p. 1261–1277, 2007.

KOVALCHUK, G.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A., **Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II,** ScienceDirect, v.86, p. 315-322, 2007.

KRIVEN, W.M., GORDON, M., BELL, J.L. **Geopolymers: nanoparticulate, nanoporous ceramics made under ambient conditions.** In: Microscopy and Microanalysis. 62nd Annual Meeting of the Microscopy Society of America. Proceedings, v. 10, p. 404-405, 2004..

LACERDA, C. S.; HELENE, P. R. L. **Estudo da influência da substituição de cimento Portland por metacaulim em concretos.** Boletim técnico da Escola

Politecnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo/SP, 2005.

LECOMTE, I.; HENRISTC.; LIÉGEOIS, M.; MASARI, F.; RULMONT, A.; CLOOTS, R.; **(Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, p. 3789–3797, 2006.

LEITE, W. C. A., **Estudo da gestão de resíduos sólidos: uma proposta de modelo tomando a Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI – 5) como referência.** São Carlos. Tese de D.Sc., Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1997.

LIMA, F.T; **Caracterização Micro e Nanoestrutural de Compósitos Geopoliméricos Metacauliníticos.** 162 p – Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME) – Rio de Janeiro, 2004.

MACÊDO, A. N.; COSTA, D. H. P.; TRINDADE, S. R. S. CARNEIRO, R. J. F. M. **Comportamento de blocos cerâmicos estruturais produzidos a partir da mistura de lama vermelha e argila.** *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 11, n. 4, p. 25-36, out./dez. 2011.

MCCONCHIE, D., CLARK, M., DAVIES-McCONCHIE, F., **New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud),** In: *Proceedings of the 6th international alumina quality workshop*, Brisbane, Australia, pp. 327-332, 2002.

MCCORMICK, A. V., BELL, A. T.; RADKE; C .J., **Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions.** *Journal of Physical Chemistry*, v, 93 , p. 1741–1744, 1989.

MELO, L. G. A., **Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos**. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2011.

MERCURY, J.M.R.; CABRAL, A.A.; PAIVA, A.E.M., ANGELICA, R.S.; NEVES, R.F.; SCHELLER, T. **Thermal Behavior and evolution of the minera phases of Brazilian red mud**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 104, p. 635-643, 2011.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Structure, Properties and Materials**, Ed. Prentice Hall, New Jersey, 1994.

MINERIOS & MINERALES, "Alunorte: de 1,6 a 4,4 milhões t/ano de alumina, em cinco anos", *Minérios &Minerales*, n. 287, pp.16-19, Março/Abril, 2006, [www.minerios.com.br](http://www.minerios.com.br)

NATH, S.K. , KUMAR S.; **Influence of iron making slags on strength and microstructure of fly ash geopolymer**, *Construction and Building Materials*, v. 38 p.924–930, 2013.

NGUYEN, Q. D.; BOGER, D. V., **Application of rheology to solving tailings disposal problems**. *International Journal of Mineral Processing*, v.54, p. 217, 1998.

NUNES, D. B.; **Planejamento e análises de experimentos com misturas**. Dissertação de Mestrado, Engenharia de Produção, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1988.

OLIVEIRA, J. A. P. De. **Empresa na sociedade: sustentável e responsabilidade social**. 3ª reimpressão: Campus. Rio de Janeiro: Elsevier, p.17, 2008.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.W., Blanco MT. **Alkali-activated fly ashes a cement for future**. *Cement Concrete Res* v. 29, p. 1323–9. 1999.

PANAGIOTOPOULOU, C. H.; KONTORI, E.; PERRAKI, T. H.; KAKALI, G. **Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media.** Journal of Materials Science, v.42, p.2967–2973, 2007.

PALMER, S. J.; FROST, R. L., **Characterisation of bauxite and seawater neutralised bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques,** Journal of Materials Science, V. 44, p.55–63, 2009.

PAREDES, J. R.; ORDÓÑEZ, S; VEGA, A.; DIEZ, F.V., **Catalytic combustion of methane over red mud-based catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental v.47, p.37– 45, 2004.

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J.; SMITH, J. D., **Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash-based geopolymers.** Industrial and Engineering Chemistry Research 39 (8), 2925–2934, 2000.

POUEY, M.T.F.; **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico.** Porto Alegre, RS. Tese de Doutorado. UFRGS, p. 320, 2006.

QUEROL, X. ALASTUREY A.; FERNANDEZ-TURIEL, J.L.; LÓPES-SOLERA.; **Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous flyash,** v.74, p.1226, 1995.

RAE - Revista de Administração de Empresas. (jan./mar. 2000) UNIVERSO AMBIENTAL, 2006. Disponível em <<http://www.universoambiental.com.br/residuosolidos>>. Acesso em 15 de Jan 2012.

RANGAN, B. V., **Low-Calcium, Fly-Ash-Based Geopolymer Concrete.** Concrete Construction Engineering Handbook. Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2008.



REESE, K. M., CUNDIFF, W. H. In **Aluminum production the first stage is Alumina**, Industrial and Engineering Chemistry. v. 47. n. 9, pp. 1672-1680, 1955.

ROMAGNOLI, M.; LEONELLI, C.; KAMSE E.; GUALTIERI M. L., **Rheology of geopolymer by DOE approach**, Construction and Building Materials. v. 36 p 251–258, 2012.

ROVNANIK, P., **Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer**, Construction and Building Materials 24 (2010) 1176–1183

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

SAHU, R. C.; PATEL, R. K.; RAY, B. C. **Neutralization of Red Mud Using CO<sub>2</sub> Sequestration Cycle**. Journal of Hazardous Materials, v. 179, p. 28-34. India, 2010.

SANTOS, S. **Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassa e concretos**. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C; DUTRA, A. J. B. **Bauxita**. In Minerais e Rochas Industriais. CETEM, p. 279-304, 2005.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C.; DA MOTTA, M. **Lama Vermelha da Indústria de Beneficiamento de Alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas**. Revista Matéria, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

SILVA, P.; SAGOE-CRENSHAW K.; SIRIVIVATNANON V. **Kinetics of geopolymerization: Role of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$** . Cement and Concrete Research v. 37, p. 512–518, 2007.

SOUSA, J. D. R. B. **Adesivos alcalinamente ativos: ativação com silicato de potássio e silicato de sódio**. 76 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2009.

SUJANA, M. G., THAKUR, R. S., ACHARYA, B. C., DAS, S. N., RAO, S. B., **Effect of calcination and physico-chemical properties of red mud**, Light Metals, p. 93-98, 1996.

TEIXEIRA, A. P.; **Sistemas ligantes obtidos por ativação alcalina do metacaulino**. Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 2004.

TEMUJIN, J., VAN RIESSEN J., WILLIAMS, R., **Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes**, Journal of Hazardous Materials, v.167, p. 82–88, 2009.

TEMUJIN, J.; WILLIAMS, R.P.; RIESSEN A. van; **Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature**. Journal of Materials Processing Technology. v. 209 p. 5276-5380, 2009.

TORGAL, F. P., **Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das minas da Panasqueira**, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2007.

TORGAL, F. P. e JALALI, S. (2008). **Tendências para a sustentabilidade dos materiais de construção**. Engenharia e Vida nº.42. Rio de Janeiro de 2008.

VANGELATOS, I., ANGELOPOULOS, G.N., BOUFONOUS, D.. **Utilization of ferroalumina as raw material in the production of ordinary Portland Cement.** *Journal of Hazardous Materials.* V.168, 473–478, 2009.

VAN JAARSVELD, J. G. S., VAN DEVENTER J. S. J., LORENZEN L., **The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications.** *Minerals Engineering,* v.10, p. 659–69, 1997.

VAN JAARVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J., LUKEY G. C., **The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite based geopolymers,***Chemical Engineering Journal.*v.89 p. 63–73, 2002.

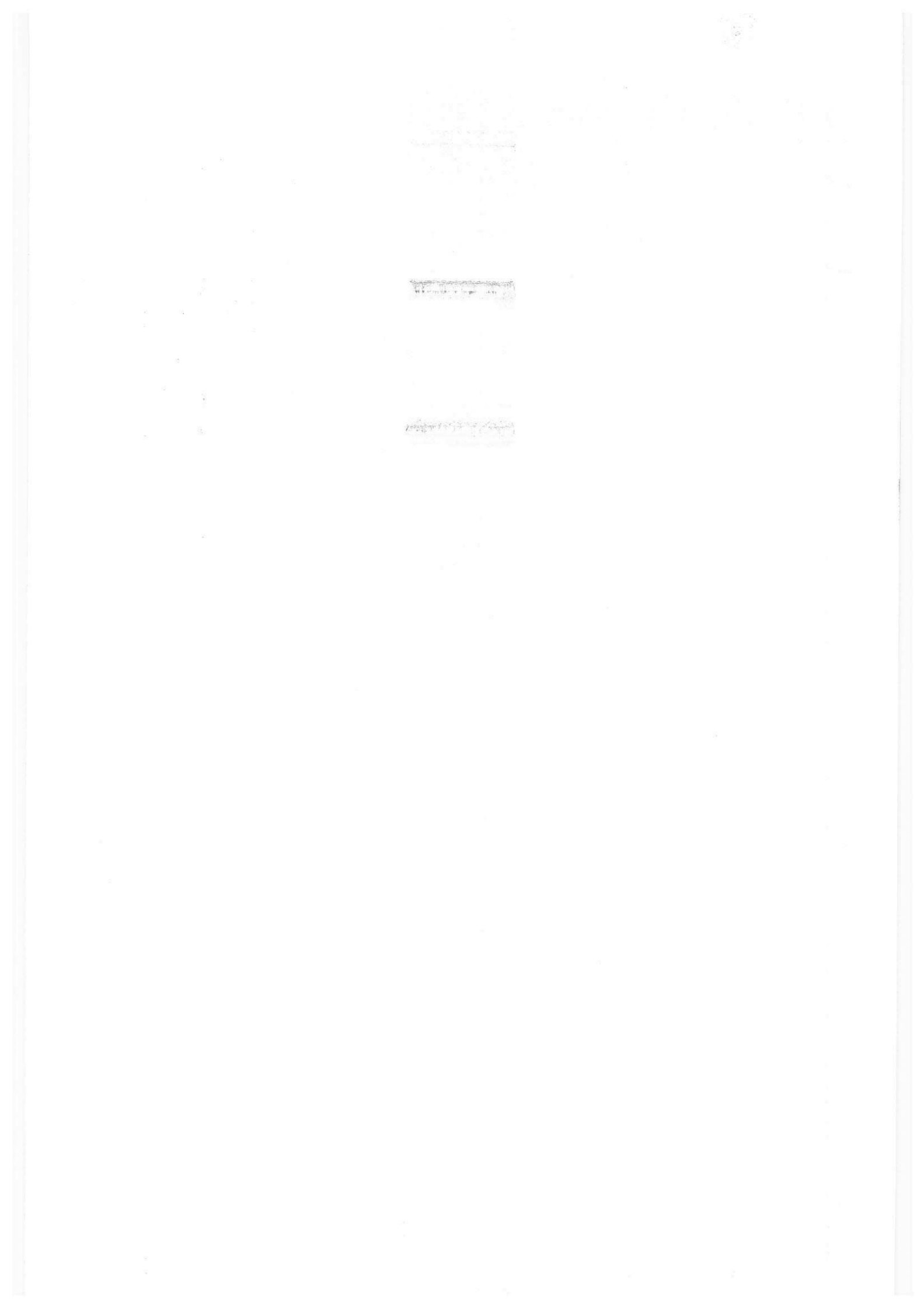
VAN JAARVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J, LORENZEN, L., **Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised flyash.** *Metall Mater Trans;* v. 2:283–91, 2008.

VILLAR, L. F. S.; **Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita.** Tese de Doutorado (Engenharia Civil). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC. Rio de Janeiro, RJ. 2002.

VERGRAGT, P. H. J., VAN GROOTVELD G.; **Sustainable Technology Development in the Netherlands: The first phase of the Dutch STD programme.** *Journal of Cleaner Production;* v. 2, p.133, 1994.

WANG, H.; LI, H.; YAN, F., **Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer.** *Colloids and Surfaces* 268 1-6, 2005.

WANG, S; ANG, H.M; TADÉ, M.O. **Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes,** *Chemosphere,* v.72, p.1621-1635, 2003.





WEIZCACKER E., VON LOVINS, A. B, LOVINS H. L., **Factor Four. Doubling wealth halving resource use, The New Report to the Club of Rome.** London: Earthscan publications Ltd; 1997.

XU H., VAN JAARVELD, J. G. S. **The geopolymerisation of aluminio-silicate minerals.** International Journal of Mineral Processing; v. 59, p.247–66, 2000.

XU, H., **Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals.** 2002. Tese (PhD em Engenharia) - University of Melbourne, 2002.

XU, H.; VAN DEVENTER, J.S.J.; **Effect of source materials on geopolymerization.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.42, p.1698–706, 2003.

YADAV, V. S., PRASAD, M., KHAN, J., AMRITPHALE, S S., SINGH, M., RAJU, C. B. **Sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) using red mud.** Journal of Hazardous Materials, v.176, p.1044–1050, 2010.

ZHANG, N., SU, H., LIU, X., ZZANG, J. **Early-age characteristics of red mud coal gangue cementitious materials.** Journal of Hazardous Materials, v.167, p.927-932, 2009.

ZANG, L., AHMARI, S., ZHANG, J. **Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers,** Construction and Building Materials, v.25, p.3773–3781, 2011.

ZAUBERAS, R. T.; GOMES, P. L. S.; DINIZ, C. A. R.; BOSCHI; **Planejamento estatístico aplicado ao desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos.** Cerâmica, v. 50, p. 33-37, 2004.

ZHOU, Y. F., HAYNES, R.J. **Sorption of heavy metals by Inorganic and Organic Components of Solid Wastes.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v.40, p.909–977, 2010.

ZIVICA, V; BALKOVIC S.; DRABIK M.; **Properties of metakaolin geopolymer hardened paste prepared by high-pressure compaction.** Construction and Building Materials, v.25, p. 2206–2213, 2011.

ZUHUA, Z.; XIAO, Y.; HUAJUN; YUE,C.; **Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer;** Applied Clay Science , v.43, p.218–223, 2009.