



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Campus de Ilha Solteira

**DANILO BORDAN ISTUQUE**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CINZA DE LODO DE ESGOTO COMO  
MATERIAL NÃO-CONVENCIONAL NA PRODUÇÃO DE  
GEOPOLÍMEROS À BASE DE METACALIM**

Ilha Solteira

2017



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil**

**DANILO BORDAN ISTUQUE**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CINZA DE LODO DE ESGOTO COMO  
MATERIAL NÃO-CONVENCIONAL NA PRODUÇÃO DE  
GEOPOLÍMEROS À BASE DE METACALUM**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira - UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de Conhecimento: Estruturas.

**Orientador:** Prof. Dr. Mauro Mitsuuchi Tashima

**Co-orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lourdes Soriano

Ilha Solteira

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

- 1879e Istuque, Danilo Bordan.  
Estudo da influência da cinza de lodo de esgoto como material não-convencional na produção de geopolímeros à base de metacaulim / Danilo Bordan Istuque. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2017  
80 f. : il.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Estruturas, 2017
- Orientador: Mauro Mitsuuchi Tashima  
Co-orientador: Lourdes Soriano  
Inclui bibliografia
1. Geopolímero. 2. Cinza de lodo de esgoto. 3. Metacaulim. 4. Resíduo.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:** Estudo da influência da cinza de lodo de esgoto como material não-convencional na produção de geopolímeros à base de metacaulim

**AUTOR:** DANILO BORDAN ISTUQUE

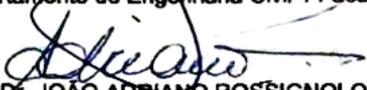
**ORIENTADOR:** MAURO MITSUUCHI TASHIMA

**COORIENTADORA:** LOURDES SORIANO MARTINEZ

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA CIVIL, área: ESTRUTURAS pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. MAURO MITSUUCHI TASHIMA  
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. JORGE LUIS AKASAKI  
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. JOÃO ADRIANO ROSSIGNOLO  
Engenharia de Biosistemas / Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - USP

Ilha Solteira, 10 de março de 2017

Dedico este trabalho aos meus pais Jair e Odete, que me apoiaram e acreditaram em mim para que eu chegasse até aqui e à minha namorada que sempre foi a minha inspiração.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço antes de mais nada à Deus pela minha vida e pela força que existe dentro de mim que me faz querer ser uma pessoa melhor à cada passo na direção dos meus sonhos.

Agradeço à toda a minha família, principalmente aos meus Pais, que sempre foram presente na minha vida e que nunca hesitaram em me apoiar nas minhas escolhas. Da mesma forma, agradeço à minha namorada, a pessoa que quero viver ao lado por toda a minha vida, por me acompanhar nesses anos de estudos com paciência e dedicação.

Agradeço aos meus professores Jorge Luís Akasaki, José Luis Pinheiro Melges e Jorge Juan Payá Barnabeu por me acompanhar nessa jornada desde a época de graduação e por todo conhecimento a mim transmitido. E, de modo especial, quero agradecer ao meu orientador Mauro Mitsuchi Tashima e co-orientadora Lourdes Soriano por acreditarem no meu potencial, por confiarem no meu trabalho e por toda a dedicação no meu desenvolvimento acadêmico.

Agradeço também à todas as pessoas que me ajudaram nesta pesquisa, principalmente, ao João Cláudio Bassan de Moraes, Lucia Reíg, Maria Júlia Bassan de Moraes, Alan Henrique Vicentini e ao grupo de pesquisa Materiais Alternativos de Construção (MAC), Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH). Assim como ao CAPES, ao Banco Santander pelos apoios financeiros e também ao Serviço Municipal Autônomo de Água e Esgoto de São José do Rio Preto (SEMAE) por possibilitar a coleta de materiais.

Agradeço por todo o suporte dos técnicos de laboratório Gilson, Flávio, Ozias, Mário, Nathália, Ronaldo e Elton que me ajudaram no desenvolvimento da pesquisa e pelo ótimo trabalho que fizeram em contribuição a este estudo.

Agradeço aos meus amigos por todos esses anos de amizade e convivência, por me incentivarem nas minhas escolhas e na realização deste mestrado.

Agradeço também ao Grupo de Oração Universitário por lá encontrar o meu refúgio espiritual e pelas inúmeras amizades verdadeiras que ganhei neste grupo, assim como, ao Ministério Universidade Renovadas que transformou a minha vida universitária.

## RESUMO

A constante preocupação com o meio ambiente, principalmente, em relação à emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, é uma das grandes razões pelas quais pesquisadores buscam por aglomerantes alternativos ao cimento Portland. Associado a este fato, está também a geração e o manejo dos resíduos sólidos urbano e industriais. Neste sentido, os aglomerantes ativados alcalinamente têm sido apontados como “os novos cimentos do futuro”, uma vez que proporcionam uma redução na emissão  $\text{CO}_2$  pelo menor consumo de cimento Portland e pelo potencial de absorção dos resíduos, já que estes tem sido muito empregado como precursores na produção dos aglomerantes ativados alcalinamente, além de apresentarem melhores propriedades que o cimento Portland. Diante disto, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a viabilidade e os efeitos da utilização da cinza de lodo de esgoto (CLE) em geopolímeros à base de metacaulim. Sistemas binários compostos por metacaulim (MK) e CLE foram confeccionados e submetidos a diferentes condições de cura – temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) e banho térmico ( $65^\circ\text{C}$ ) usando como solução alcalina a mistura de NaOH e uma solução de silicato de sódio. A CLE foi empregada como substituição parcial do MK em proporções de 0-20%. As amostras foram avaliadas por difração de raios – X, microscopia eletrônica de varredura e por resistência à compressão. Os resultados mostraram a formação de zeólitas (Faujasita) nas amostras curadas em banho térmico, que provocou uma redução de até 16,8% na resistência à compressão das argamassas ativadas alcalinamente. No entanto, a presença de CLE ofereceu uma menor redução da resistência à compressão das argamassas (9,1%). Além disso, à temperatura ambiente, foram obtidas resistências à compressão similares tanto para as argamassas com MK (28,8 MPa) quanto para as argamassas com MK e CLE (27,9 MPa). Portanto, de acordo com os resultados obtidos nesta pesquisa, a CLE é um precursor mineral não-convencional com potencial para a produção de geopolímeros via substituição parcial do MK.

**Palavras-chave:** Geopolímero. Cinza de lodo de esgoto. Metacaulim. Resíduo.

## ABSTRACT

One of the explanations for the increases research numbers about the alternative binders to Portland cement is the concern about the environment, especially in relation to the emission of greenhouse gases in the atmosphere. Moreover, the generation and management of urban solid waste and industrial are another concern about the environment. In this sense, alkali-activated binders have been denominated as "the future cements". Alkali-activated binders provide a reduction in CO<sub>2</sub> emissions due to lower consumption of Portland cement and the waste absorption potential. The aims of this research were to evaluate the feasibility and effects of sewage sludge ash (SSA) on metakaolin-based geopolymer mortars. Binary systems metakaolin/SSA were prepared and exposed to different curing conditions - room temperature (25 °C) and thermal bath (65 °C). The alkaline solution of NaOH and sodium silicate was used for the preparation of geopolymer mortars. SSA was used in partial replacement of MK to 020% proportions. The samples were evaluated by X - ray diffraction of, scanning electron microscopy and compressive strength. The results showed the formation of zeolites (faujasite) in cured samples in a thermal bath, which caused a decrease of 16,8% in the compressive strength of alkali-activated mortars. However, the presence of SSA caused a lower reduction in the compressive strength of mortars (9,1%). In addition, at room temperature, similar mechanical strength was achieved for both MK and MK/SSA geopolymer mortar (28,8 MPa and 27,9 MPa, respectively). Therefore, according to the results presented in this study, the SSA is a suitable non-conventional mineral precursor for replacement of MK in geopolymer production.

**Keywords:** Geopolymer. Sewage sludge ash. Metakaolin. Waste.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estágios de produção do cimento Portland.....	18
Figura 2 - Consumo de combustíveis fósseis na produção do cimento Portland e vários países e no mundo .....	19
Figura 3 - Variação do consumo de cimento Portland em relação ao desenvolvimento econômico do Brasil .....	20
Figura 4 - Evolução do número de artigos acumulados publicados nos jornais Elsevier e Scopus com as palavras "ativados alcalinamente" (linha pontilhada) e "geopolímeros" (linha sólida) encontradas nos títulos, resumos ou palavras-chaves.....	28
Figura 5 – Representação esquemática de formação de fases dentro de ativação alcalina .....	29
Figura 6 - Arranjo atômico para o silicato de alumino hidratado ( $Al_2SiO_5(OH)_4$ ) – Caulinita	31
Figura 7 - Estágios de ativação alcalina de produtos silicoaluminosos.....	32
Figura 8 - Modelo de geopolimerização à base de metacaulim proposto por Provis et al. (2005) .....	33
Figura 9 - ETE de São José do Rio Preto – SP e o lodo de esgoto utilizado para a produção da CLE.....	46
Figura 10 - Estado físico do lodo de esgoto após o processo de secagem natural (irradiação solar) .....	47
Figura 11 - Monitoramento da temperatura interna do forno de incineração do lodo de esgoto .....	48
Figura 12 - Estado do lodo de esgoto após secagem natural (a), do lodo de esgoto incinerado (b) e da CLE após o processo de moagem e peneiramento (c).....	48
Figura 13 - Distribuição granulométrica da CLE .....	49

Figura 14 - Fases mineralógicas cristalinas na composição da CLE.....	50
Figura 15 - Morfologia da CLE após o processo de moagem.....	50
Figura 16 - Distribuição granulométrica da areia empregada na produção dos geopolímeros	51
Figura 17 - Funcionamento do difratômetro de raios X.....	52
Figura 18 - Difração de raios X (Lei de Bragg) .....	53
Figura 19 - Máquina Universal EMIC (modelo DL 200000) utilizadas para realizar os ensaios de Resistência à compressão desta pesquisa.....	54
Figura 20 - Dimensões dos corpos-de-prova prismáticos (4x4x16 cm <sup>3</sup> ) empregados para ensaio de resistência à compressão na s amostras de geopolímeros; a) Visão superior e b) Visão lateral do corpo-de-prova .....	56
Figura 21 - Exemplo de amostras utilizadas para os ensaios de DRX e MEV.....	57
Figura 22 - Organograma representativo da metodologia empregada no desenvolvimento desta pesquisa .....	58
Figura 23 - Compressive strength of mortars: a) cured at 65°C; and b) cured at 25°C .....	62
Figura 24 - XRD patterns for MK/SSA pastes: a) MKB-0; b) MKB-20; c) MKR-0; d) MKR-20 (Key: ♦: Quartz; ♥: Kaolinite; ♣: Muscovite; ♠: Anhydrite; •: Hematite; ■: Faujasite).....	63
Figura 25 - SEM micrographs of geopolymer fractured surfaces: a) MKB-0; b) MKB-20 (Key: F- faujasite).....	64

## **LISTAS DE TABELAS**

Tabela 1 - Composição química do metacaulim (MK) e da CLE em porcentagem em peso ..45

Tabela 2 - Chemical composition of MK and SSA in percentage by mass .....60

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	12
1.2	DEFINIÇÃO DO PROBLEMA.....	13
1.3	OBJETIVOS DA PESQUISA.....	14
1.4	JUSTIFICATIVA E IMPORTÂNCIA DO TEMA .....	14
1.5	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>17</b>
2.1	CIMENTO PORTLAND: IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS.....	17
2.2	MANEJO DE RESÍDUOS SÓLIDOS: LODO DE ESGOTO .....	21
2.3	APLICAÇÃO DA CINZA DE LODO DE ESGOTO EM SISTEMAS AGLOMERANTES .....	23
2.4	GEOPOLÍMEROS: AGLOMERANTES DE BAIXO TEOR DE CÁLCIO ATIVADOS ALCALINAMENTE.....	27
2.5	EMPREGO DE RESÍDUOS SILICOALUMINOSOS NA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS.....	39
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
3.1	MATERIAIS .....	45
3.2	EQUIPAMENTOS.....	52
3.3	METODOLOGIA .....	55
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>59</b>
4.1	INTRODUCTION .....	59

4.2	MATERIALS AND METHODS .....	60
4.3	RESULTS AND DISCUSSION .....	61
4.4	CONCLUSION .....	65
4.5	ACKNOWLEDGMENTS .....	65
4.6	REFERENCES.....	65
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>68</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>70</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

As questões ambientais têm se dissipado pelo mundo todo promovendo ações desde cunhos políticos à acadêmicos, como as ações governamentais relacionadas à emissão de gases de efeito estufa na atmosfera e os esforços de institutos de pesquisas e universidades voltadas para o desenvolvimento de novas pesquisas e de tecnologias que atendam às questões ambientais correntes. As motivações para estas atuações são intimamente correlacionadas com o princípio de estabelecer um desenvolvimento sustentável que é declarado como a capacidade da geração presente em satisfazer as suas necessidades sem comprometer as gerações futuras (KOMNITSAS, 2011). Deste modo, para atingir-se a sustentabilidade em uma sociedade moderna, segundo Payá et al. (2015), são necessárias cinco atitudes fundamentais como reduzir (to Reduce), reciclar (to Recycle), reusar (to Reuse), recuperar (to Recover) e pesquisar (to Research) e são descritas como R<sup>5</sup> (termo em inglês).

Para as políticas ambientais um problema acentuado é a geração de resíduos, que quando descartados inadequadamente podem apresentar risco de contaminação do ambiente e de causas deletérias à saúde humana dependendo de suas origens (IKEHATA; LIU, 2011; MORA et al., 2016). Neste contexto, em diversos lugares, várias entidades atuam em busca de meios alternativos para empregar e valorizar alguns resíduos numa utilização adequada (PACHECO-TORGAL; JALALI, 2010; GUERRERO; MAAS; HOGLAND, 2013; SHAFIGH et al., 2014). O desenvolvimento dessas pesquisas são medidas favoráveis à determinados fim produtivo, que por consequência, promovem a redução do consumo ou a substituição de materiais insustentáveis, e ainda, melhoram a qualidade e as propriedades dos produtos. É o que se enxerga em pesquisas da área da construção civil, que apontam um grande potencial desta para absorver os resíduos oriundo dos meios urbanos, industriais, agropecuários e até mesmo reempregar os próprios resíduos (IMBABI; CARRIGAN; MCKENNA, 2012; BAEZA et al., 2014; SHAFIGH et al., 2014; IBRAHIM, 2016).

## 1.2 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

Um resíduo de origem urbana que tem chamado atenção de ambientalistas é o lodo de esgoto. Este resíduo tem origem nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e é de difícil manejo. No Brasil, o lodo de esgoto é, normalmente, descartado, se em condição adequada, em aterros sanitários, em recursos hídricos ou ainda reutilizados para recursos agropecuários. Em relação ao descarte em aterros sanitários ou em recursos hídricos, há implicações como, além do custo de operação para manejo do resíduo e questões ambientais, o volume do mesmo. Já para aplicação do lodo de esgoto na agropecuária há restrições prescritas por normas e implica tratamentos adicionais de modo a evitar a contaminação do meio por metais pesados, o que muitas das vezes o torna inviável para esta aplicação (KLIPOVA; MAKARSKIENĖ, 2015).

Uma medida tomada em outros países, a fim de reduzir o volume do resíduo, é a incineração do lodo de esgoto (NAAMANE; RAIS; TALEB, 2016). A incineração do lodo de esgoto permite a redução do volume do resíduo próximo à 90 % e dá origem a cinza do lodo de esgoto (CLE) que apresenta em sua composição química elementos, em maior proporção, como silício e alumínio, e ainda pode haver a presença de metais pesados e, por isto, nestes casos requer também um destino final adequado (FANG et al., 2015; KLIPOVA; MAKARSKIENĖ, 2015). A composição silicoaluminosa e algumas outras características da CLE, a torna uma candidata à matéria-prima para a confecção de cimentos ativado alcalinamente, que são aglomerantes que requerem uma fonte silicoaluminosa como matéria-prima base (ZHANG et al., 2015). O processo de incineração tem sido inserido nas ETEs no Brasil nos últimos tempos, mas mesmo que a incineração do resíduo resulte em uma redução do volume, não se descarta a necessidade de uma destinação final adequada para a CLE. Portanto, enxerga-se que a aplicação da CLE na confecção de cimentos ativado alcalinamente possa ser uma alternativa viável para a imobilização e valorização deste resíduo, além de contribuir para a produção de materiais alternativos para a construção civil.

## 1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

### 1.3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral da pesquisa é estudar a viabilidade da aplicação da CLE na confecção de aglomerantes à base de metacaulim ativados alcalinamente.

### 1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Avaliar a resistência à compressão de argamassas ativadas alcalinamente formadas por sistemas binários MK/CLE;
- b. Avaliar o efeito da temperatura e do teor de CLE na formação microestrutural da matriz cimentante;
- c. Avaliar a microestrutura dos aglomerantes formados por uma análise microscópica mineralógica.

## 1.4 JUSTIFICATIVA E IMPORTÂNCIA DO TEMA

Os cimentos ativados alcalinamente são aglomerantes formados pela reação entre um ativador alcalino, água e um material silicoaluminoso em estado amorfo que, na maioria dos casos, pode ser um resíduo (PROVIS; PALOMO; SHI, 2015). A aplicação da CLE na confecção desses tipos de aglomerante colabora na imobilização do resíduo, que apresenta implicações ambientais no descarte na natureza por ser um agente contaminador dependendo de sua composição. Além do mais, esse tipo de aglomerante, dependendo da matéria-prima utilizada, do tipo e da concentração do ativador alcalino, pode alcançar resistências mecânicas e durabilidade similares ou inclusive superiores ao cimento Portland convencional (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011). Do mesmo modo, é importante mencionar que normalmente este tipo de aglomerante está associado a um baixo consumo de energia e baixas emissões de CO<sub>2</sub>, quando comparados com o cimento Portland, principal aglomerante utilizado na construção civil, cuja indústria produtora é responsável por cerca de 5-8 % da emissão global de gás carbônico (RAHMAN et al., 2014; MIKULČÍČ et al., 2016).

## 1.5 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação é apresentada em um total de 6 capítulos e organizados da seguinte forma:

**Capítulo 1** – Nesta parte da dissertação, que foi estendida até este tópico, é abordado uma visão geral acerca da geração de resíduos, destacando o problema da geração de lodo de esgoto nas ETEs, e diante desta abordagem, é apresentado o objetivo, a justificativa e relevância desta pesquisa desenvolvida.

**Capítulo 2** – Nesta parte da dissertação é apresentado a revisão da literatura, que traz os fundamentos abordados para o desenvolvimento da pesquisa, como; a implicação ambiental da produção do cimento Portland; a atual situação do manejo dos resíduos sólidos, principalmente no Brasil; a aplicação da Cinza de Lodo de Esgoto na construção civil e todo conhecimento em relação aos geopolímeros, que se apresentam como uma alternativa ao cimento Portland.

**Capítulo 3** – Nesta parte da dissertação é discorrido sobre os materiais empregados para o desenvolvimento da pesquisa, assim como, qual foi a metodologia empregada para atingir o objetivo da pesquisa.

**Capítulo 4** – Já nesta parte da dissertação, os resultados da pesquisa são apresentados na forma do artigo “Behaviour of metakaolin-based geopolymers incorporating sewage sludge ash (SSA). ISTUQUE, D. B.; REÍG, L.; MORAES, J. C. B.; et al.. **Materials Letters**, v. 180, p. 192–195, 2016”, que foi totalmente baseado neste trabalho, mantendo-o, portanto, na sua forma original.

**Capítulo 5** – Nesta parte da dissertação, com bases nos resultados obtidos nesta pesquisa, é apresentado a conclusão acerca da aplicação de cinza de lodo de esgoto na produção de geopolímeros à base de metacaulim, assim como, as conclusões parciais em relação ao comportamento de geopolímeros formados por metacaulim e CLE. Além disso, é apresentado propostas para estudos futuros.

**Capítulo 6** – Nesta parte, finalmente, é apresentado as referências bibliográficas que serviram como fundamentação para o desenvolvimento deste trabalho.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 CIMENTO PORTLAND: IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS

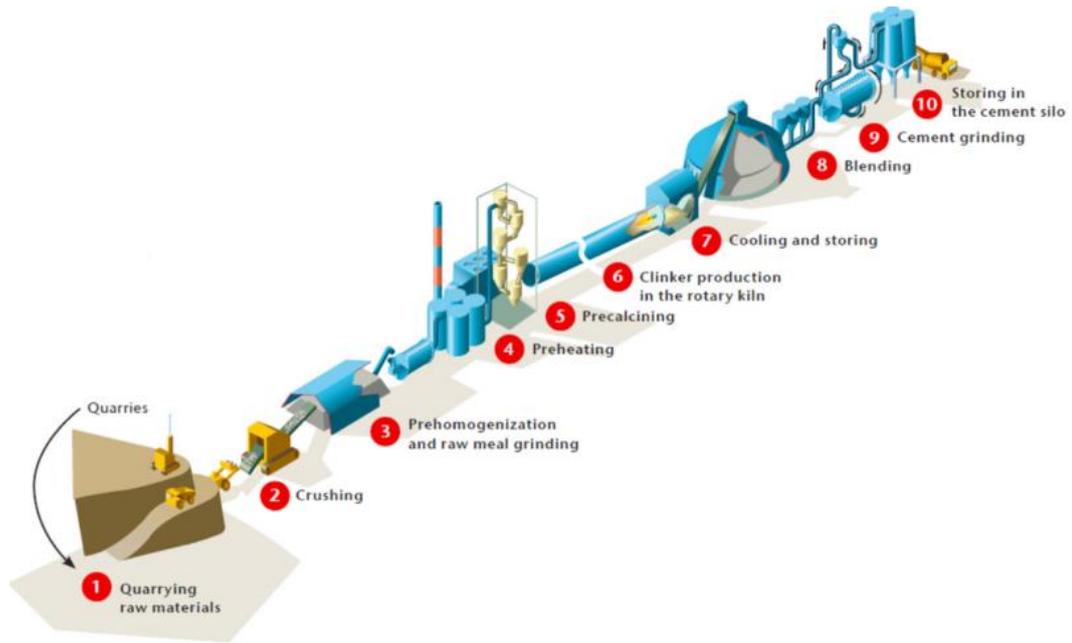
O cimento Portland é o material mais importante da construção civil ao redor do mundo, desempenhando uma função fundamental nas construções em toda a história da civilização, sendo o ingrediente principal na confecção de concretos. O emprego de materiais cimentantes é marcado desde a antiguidade em obras de regiões de Roma, Grécia, Turquia, Síria e Egito (PINTO, 2004), no entanto, o cimento Portland surgiu na metade do século XIX, em 1824, com invenção atribuída ao britânico Joseph Aspdin. À esse novo cimento, foi conferido o nome de cimento Portland devido às semelhantes características do produto final, formado pelo cimento e a água, com as características das rochas que eram extraídas na Ilha de Portland.

A composição básica do cimento Portland consiste em calcário, argila e que juntos formam o clínquer. A Figura 1 ilustra os estágios de produção do cimento Portland que se resumem, praticamente, em extração da matéria-prima (subprocesso 1), preparação e moagem da matéria-prima (subprocesso 2 e 3), produção do clínquer (subprocesso 4, 5, 6 e 7), moagem e mistura de adições (subprocesso 8 e 9), e por fim, armazenamento do cimento Portland (subprocesso 10) (MIKULČIĆ et al., 2016). À este processo de fabricação, é atribuído grandes implicações ambientais como o elevado consumo de energia térmica e elétrica, queima de combustíveis fósseis e o processo de descarbonatação dos materiais que ocorre em alguns desses estágios.

Atualmente, as indústrias de cimento Portland são responsáveis por cerca de 8% da emissão global de gás carbônico (CO<sub>2</sub>), no qual para cada 1 kg de cimento produzido são emitidos na atmosfera 0,83 kg de CO<sub>2</sub>, assim como, para cada 1 tonelada de cimento produzido há um consumo de energia elétrica é de 110 – 120 kWh e a relação de consumo de energia térmica é de 3,7 GJ por tonelada de clínquer produzido (MADLOOL et al., 2011; ODA et al., 2012; MIKULČIĆ et al., 2016). A Figura 2 mostra que para a geração de energia térmica uma grande proporção de combustíveis fósseis é consumida e, como pode ser visto para o caso da Rússia, toda a energia térmica tem origem na queima de combustíveis fósseis, fato que implica diretamente numa maior emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera, já diferentemente da

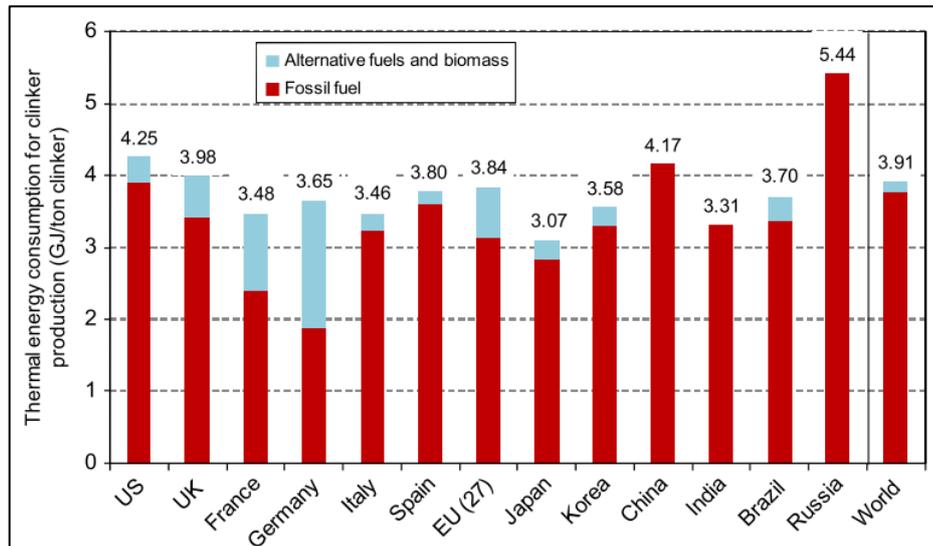
Rússia, pode-se notar que para a Alemanha, praticamente, metade da energia térmica necessária para a produção do clínquer é advinda da queima de combustíveis não fósseis (ODA et al., 2012) promovendo uma menor emissão de CO<sub>2</sub>.

Figura 1 - Estágios de produção do cimento Portland



Fonte: (MIKULČIĆ et al., 2016)

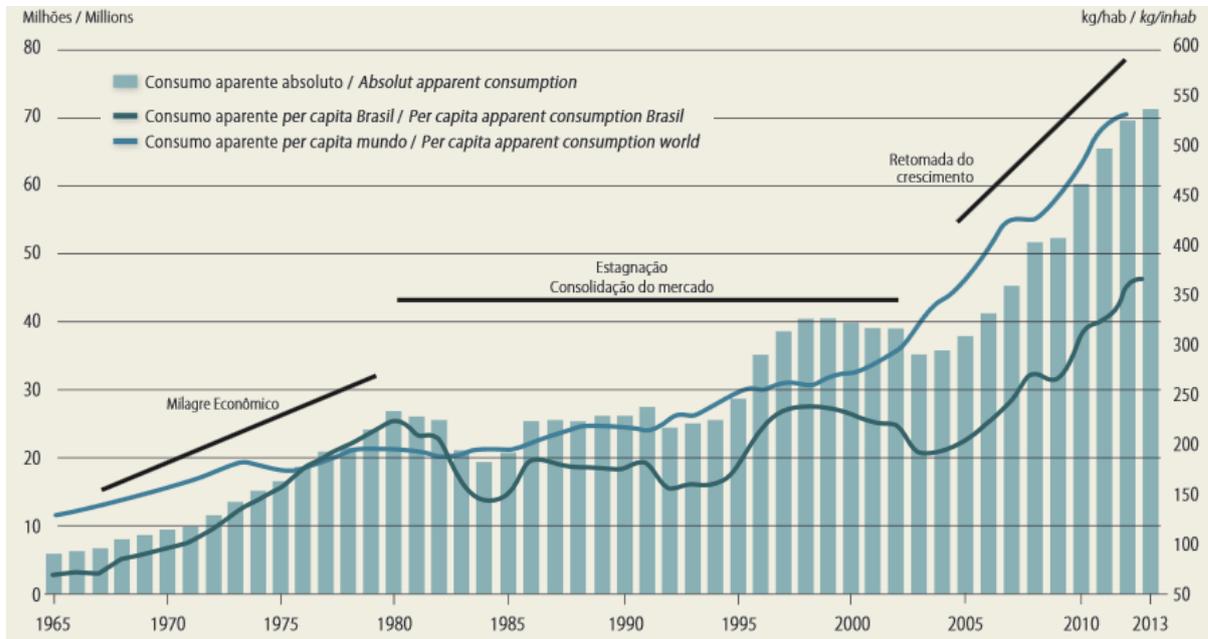
Figura 2 - Consumo de combustíveis fósseis na produção do cimento Portland e vários países e no mundo



Fonte: (ODA et al.; 2012)

O consumo de cimento tende a aumentar com o passar do tempo de acordo com a variação e o crescimento econômico dos países. É previsto que até 2035 a indústria do cimento seja responsável por emitir CO<sub>2</sub> à uma taxa de 3,5 bilhões de toneladas/ano, que seria o equivalente a quantidade de gás carbônico emitido por toda Europa nos dias atuais (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011). Na Figura 3 pode ser visto que para o Brasil o consumo de cimento aumentou consideravelmente em períodos onde a economia do país cresceu consideravelmente e só nos últimos 10 anos o consumo de cimento Portland dobrou e, conseqüentemente, a emissão de CO<sub>2</sub> por parte das indústrias também aumentou proporcionalmente (SINDICATO NACIONAL DA INDUSTRIA DO CIMENTO, 2013).

Figura 3 - Variação do consumo de cimento Portland em relação ao desenvolvimento econômico do Brasil



Fonte: Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (2013)

Como a ação de reduzir os impactos causados pela indústria do cimento Portland, muitas pesquisas no campo de processos alternativos para a produção do cimento têm se consolidado, com por exemplo, o uso de energia térmica advinda da queima de biomassas e uma maior eficiência energética (MIKULČIĆ et al., 2016). Assim como, ações voltadas para reduzir o consumo de cimento, desenvolvendo materiais alternativos para substituição parcial ou total do cimento Portland (PARIS et al., 2016). Como é o caso de pesquisas no mundo todo que têm ganhado destaque por destinar e, assim, valorizar muitos resíduos sólidos como uma matéria-prima para a produção de argamassas, concretos e outros produtos para a construção civil (PEREIRA-DE-OLIVEIRA; CASTRO-GOMES; SANTOS, 2012; BARBIERI et al., 2013; SHAFIGH et al., 2014). Ou ainda, pesquisas que apresentam materiais que possuem potencial para futuramente, tornar-se o novo cimento empregado nas obras de engenharia, como por exemplo, é o caso dos aglomerantes ativados alcalinamente (SINGH et al., 2015). E todas essas linhas de pesquisas são muito bem alinhadas com as preocupações relacionadas ao manejo de resíduos sólidos, principalmente, nos meios urbanos e de extensa industrialização.

## 2.2 MANEJO DE RESÍDUOS SÓLIDOS: LODO DE ESGOTO

É esperado que até 2050 a população mundial chegue a nove bilhões de pessoas e, com o aumento da população, é inerente o aumento da quantidade de resíduos gerados (CORCORAN et al., 2010). Em vista desta perspectiva e da insustentabilidade do sistema de descarte destes resíduos no meio ambiente, uma grande preocupação acerca do manejo de resíduos sólidos se propaga por todos os países, principalmente, naqueles desenvolvidos ou em desenvolvimento como, por exemplo, no Brasil, que em 2010 foi criada a Lei 12.305 que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Esta ação jurídica objetiva a prevenção e a redução na geração de resíduos sólidos urbanos e rejeitos por meio da promoção de hábitos de consumo sustentáveis, do aumento da reciclagem e da reutilização destes resíduos (BRASIL, 2016). Muito antes do Brasil, a Alemanha, um outro exemplo, no qual o manejo de resíduos sólidos tem evoluído substancialmente desde de 1970 seguindo o princípio de “prevenir-recuperar-destinar” que serviu como suporte para a criação da Lei da Gestão dos Resíduos e do Ciclo Fechado de Substâncias, em 1994. Estima-se que com esta política a indústria alemã já substituiu cerca de 13% de suas licitações para compras de produtos produzidos com matérias que retornaram ao ciclo produtivo na forma de matéria-prima (PROGRAMA CIDADES SUSTENTÁVEIS, 2016). E, assim, de forma similar muitos outros países como França, USA, Canadá, Holanda e Japão têm tido grandes avanços no que tange ao assunto de manejo dos resíduos sólidos urbanos (FIGUEIREDO, 2012).

Neste contexto, um resíduo sólido que chama bastante atenção acerca do seu manejo é o lodo de esgoto. O lodo de esgoto é o produto resultante do tratamento dos efluentes da rede de esgoto urbano, onde as partículas sólidas são separadas da parte líquida, e suas características e composição podem variar de acordo com o tipo de efluente que chegam até a estação e o tipo de tratamento no qual este efluente é submetido.

No Brasil, apesar do baixo número de municípios que tratam o esgoto coletado, de 1989 para 2000 houve um aumento de 10% no serviço de saneamento e os esforços das entidades voltaram-se para a ampliação do tratamento do lodo coletado, ou seja, de todo esgoto coletado, o que antes era apenas 19,9% tratado, no ano 2000 passou a ser 35,3%, um aumento de 77,4% e a tendência é que esse procedimento aumente significativamente (BRASIL, 2000), principalmente, pela necessidade urgente de coleta e tratamento do esgoto

sanitário dos meios urbanos. Estimativas em 2010 apontam que a geração nacional de lodo de esgoto era de 150 a 220 mil toneladas de lodo seco, considerando que a coleta de esgoto chegava a 30% da população urbana (PEDROZA et al., 2010). Deste modo, em sintonia como desenvolvimento do país, deve-se considerar uma tendência de aumento da geração do lodo de esgoto, e, portanto, é necessário atentar-se as propostas de manejo do resíduo.

Apesar do lodo de esgoto apresentar em sua constituição em média de 95% de água, por convenção, o lodo é denominado uma fase sólida (QIAN et al., 2016) e tem uma importância maior por ser um resíduo de difícil tratamento, face às grandes quantidades que são geradas e à sua composição, que basicamente apresentam minerais, coloides e partículas oriundas de matéria orgânica, além da possível presença de metais pesados, agentes patogênicos e contaminantes orgânicos altamente prejudiciais ao homem e ao meio ambiente (PAULA JUNIOR et al., 2005). Portanto, se descartado de forma incorreta, o lodo de esgoto pode gerar sérios problemas ambientais e problemas à saúde humana (NOWAK; ASCHENBRENNER; WINTER, 2013). Atualmente a disposição final do lodo de esgoto pode ser classificada em três principais fins: descartados em aterros sanitários ou lançado diretamente em recursos hídricos; usados na forma de fertilizante para a agricultura; ou submetidos à incineração (FONTES, 2008).

A incineração do lodo de esgoto, por sua vez, tem-se tornado habitual nas estações de tratamento de esgoto no mundo todo, principalmente, em países desenvolvidos, sendo uma via de recuperação de energia (KLIPOVA; MAKARSKIENĖ, 2015). A incineração do lodo de esgoto consiste no processo de combustão do material eliminando grande parte da matéria orgânica. Nessas condições, observa-se uma redução significativa no volume do lodo, fato que facilita o armazenamento e disposição final do resíduo. Estudos mostram que a transformação do lodo de esgoto em cinza reduz em aproximadamente 60-70% o volume do material no estado seco, fato que depende da origem do esgoto e da temperatura de calcinação (WANG et al., 2012). Segundo Donatello e Cheeseman (2013), é estimado uma produção mundial de CLE de 1,7 milhões de toneladas por ano, principalmente, com grande contribuição dos EUA, UE e Japão, que são as principais regiões com incineradores em operação.

Em geral, pode-se afirmar que a cinza de lodo está composta principalmente por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , além de outros óxidos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  (LYNN et al., 2015). Em relação a sua caracterização morfológica, as cinzas de lodo de esgotos são partículas de

superfície irregular e muito porosa, fator que favorece uma alta absorção e adsorção de água (CYR; COUTAND; CLASTRES, 2007; LYNN et al., 2015). A incineração pode ser, do ponto de vista sanitário, o processo mais seguro no tratamento de resíduo sanitário, uma vez que reduz os resíduos à materiais inertes, quando comparados ao seu estado original. No entanto, a geração da cinza não deve ser a última etapa para a disposição final do lodo.

Neste sentido, vale destacar que o reaproveitamento deste resíduo no âmbito da construção civil seria uma prática sustentável e de grande interesse para a sociedade já que, aproximadamente, 75% dos recursos naturais são consumidos pela construção civil (INGUNZA, 2006; JOHN, 2000). O uso do lodo de esgoto na construção civil tem uma aplicação limitada devido a sua elevada porcentagem de água e a elevada porcentagem de matéria orgânica. Entretanto, a reutilização da CLE na construção civil apresenta-se como uma alternativa promissora (CYR; COUTAND; CLASTRES, 2007; PARIS et al., 2016).

### 2.3 APLICAÇÃO DA CINZA DE LODO DE ESGOTO EM SISTEMAS AGLOMERANTES

O lodo de esgoto é um resíduo de origem das ETEs em que grande parte pode ser recuperado como fertilizante, mas algumas implicações ambientais devido a presença de metais pesados em sua composição torna esta medida de recuperação do resíduo um tanto comprometida (NOWAK; ASCHENBRENNER; WINTER, 2013; PARIS et al., 2016). No entanto, o resíduo oriundo do tratamento térmico do lodo de esgoto – CLE – pode ser empregado e imobilizado na construção civil, sendo esta alternativa viável do ponto de vista ambiental (CUSIDÓ; CREMADES, 2012; NAAMANE; RAIS; TALEB, 2016). Segundo Donatello e Cheeseman (2013), a cinza de lodo de esgoto vem sendo destinada em estudos de sinterização de materiais, confecção de blocos, telhas, pavers e produção de agregados leves, assim como, usada para a produção de cerâmicas vítreas e materiais cimentantes aerados leves e como um aditivo para o cimento Portland.

Monzó et al. (2003) avaliaram a trabalhabilidade das argamassas com substituição parcial do cimento Portland por CLE em um teor de até 30%. Os autores mostraram que a substituição parcial de cimento Portland por cinza de lodo de esgoto reduz a trabalhabilidade e este comportamento é explicado pela morfologia irregular das partículas de cinza e a sua

alta absorção de água. Porém, o uso de um aditivo superplastificante cancela o efeito negativo da CLE sobre a argamassa.

Pan et al. (2003) verificaram que para teor de 20% de substituição do cimento Portland por CLE à medida que se aumenta a finura da CLE, a trabalhabilidade é melhorada, no entanto, permanece com valores inferiores ao da argamassa sem substituição do cimento Portland. Segundo os autores, este aumento da trabalhabilidade é influenciado pela mudança na morfologia das partículas devido à moagem da CLE, processo que proporciona às partículas da cinza exercer um efeito lubrificante na argamassa. Além disso, segundo Pan et al. (2003) o aumento na finura das partículas de CLE proporciona um aumento da resistência à compressão das argamassas, potencializando a atividade pozolânica da cinza.

Segundo Cyr, Coutand e Clastres (2007) apesar da CLE apresentar alumínio e silício em sua composição, que são elementos primordiais para a atividade pozolânica do material, muitas das vezes esses elementos estão na forma cristalina, o que limita o desempenho pozolânico da CLE. No entanto, nos estudos realizados pelos autores, a teor de fases amorfas na CLE utilizada na pesquisa, foi avaliado em torno de 40%, o que propiciou ao material, apesar de leve, um notável consumo de hidróxido de cálcio para longas idades, como provado pelos índices de atividade resistente de 92% e 84% a 90 dias para 25% e 50% de substituição do cimento.

Para Chen et al. (2013), uma substituição do cimento Portland em argamassas por CLE em até 30% causa uma redução na resistência à compressão e resistência à flexão, no entanto, estas resistências aumentam com o tempo de cura, o que indica que a adição de CLE não afeta o endurecimento em argamassas. A queda da resistência é explicada pelo fato do aglomerante composto por cimento e CLE demandar uma maior relação água/aglomerante, resultando em uma diminuição na coesão entre as partículas (ZHANG et al., 2008). Contudo, para uma substituição de 10%, a queda de resistência mecânica é menor que 25%, e, considerando as especificações técnicas, a utilização de CLE em materiais de construção pode ser viável do ponto de vista técnico (CHEN et al., 2013).

Garcés et al. (2008) notaram que a aplicação de CLE para confecção de argamassas à base de diversos tipos de cimento gera um aumento na porosidade à medida que se aumenta o teor de substituição do cimento por CLE. Isso sugere que a demanda de água se torna crítica quando o nível de substituição de cimento é elevado e, conseqüentemente, a compactação da

argamassa é prejudicada. No entanto, em relação ao efeito de expansão e retração devido à presença de sulfatos na composição da CLE, não houve nenhum comportamento significativo, o que indica que a presença de sulfatos na cinza não influencia na estabilidade das argamassas.

Chen e Lin (2009) avaliaram a fabricação de telhas com uma substituição de até 50% do material argiloso por CLE e com adição de até 3% de nano-SiO<sub>2</sub> à altas temperaturas. Os resultados mostraram que a retração das telhas cerâmicas diminuíram, embora com presença da CLE esse comportamento era reduzido com o aumento do teor de CLE na mistura CLE-argila nano-SiO<sub>2</sub>. Além disso, um melhor resultado de resistência à abrasão foi apresentado para uma composição de até 30% de CLE, sendo responsável por este comportamento a presença da nano-SiO<sub>2</sub>. Portanto, os autores mostraram que a apesar da CLE apresentar um efeito negativo em algumas propriedades das telhas cerâmicas, a incorporação de nano-SiO<sub>2</sub> na composição colabora com um efeito contrário, sendo necessário, portanto, para este tipo de produto uma otimização da relação argila/CLE.

Cyr, Idir e Escadeillas (2012) consideram possível o emprego de sistemas ternários ou quaternários (cimento, metacaulim, CLE e/ou cinza volante da incineração de resíduos sólidos urbanos) em aplicações não-estruturais, com dependência apenas na evolução da regulamentação do reuso de resíduos. Os estudos realizados por estes autores mostraram que o desempenho mecânico como resistência à flexão e à compressão não foram afetados pela presença de nenhum dos resíduos, assim como, a retração de argamassas com ou sem a presença desses resíduos são similares. Ainda segundo os autores, a presença do metacaulim na mistura colabora para imobilização de metais pesados contidos na composição dos resíduos.

Baeza-Brotons et al. (2014) avaliaram a aplicação da CLE na produção de concreto destinados para a manufatura de blocos. Na dosagem do concreto foi determinado um acréscimo de CLE na mistura de até 20% em relação ao cimento e substituindo, no entanto, a areia. As amostras de concretos com CLE curado até 28 dias apresentaram uma densidade e resistências similares ao concreto sem adição de CLE e, além disso, uma redução significativa da absorção de água. Os autores destacam que a amostra com 10% de CLE foi a que apresentou melhor desempenho em termos de densidade, absorção e capilaridade. Este comportamento é devido ao incremento de partícula finas na matriz, preenchendo os espaços vazios entre os agregados graúdos.

O comportamento das CLE em matrizes à base de cimento é também em função da temperatura de calcinação do lodo de esgoto (NAAMANE; RAIS; TALEB, 2016). Segundo Naamane, Rais e Taleb (2016), o uso de lodo de esgoto calcinado entre 300 – 500°C prolonga fortemente o tempo de pega e diminui a resistência à compressão e o grau de hidratação das argamassas. Este comportamento é relacionado à presença de água absorvida e matéria orgânica na CLE. Enquanto que para uso de lodo de esgoto calcinado numa faixa de temperatura entre 700 – 800°C devido à presença de  $P_2O_5$  e  $SO_3$  uma maior demanda de água é requerida e um prolongamento do tempo de pega também ocorre, quando comparado com uma argamassa sem a presença de CLE. Porém, a resistência à compressão e o grau de hidratação torna-se superior à argamassa controle aos 90 dias, para um grau de substituição de 15% de clínquer por CLE. Os autores destacam que os melhores resultados mecânicos foram obtidos para uma substituição do clínquer num teor de 5% em argamassas aos 28 dias.

Segundo Lynn et al. (2015), em uma análise do uso de CLE em concretos e produtos relacionado ao concreto com bases em dados de 1983 até 2015, numa soma de 156 publicações entre 30 países, este resíduo tem sido usado para diversas aplicações como; matéria-prima na indústria do cimento para a produção de clínquer, pois contribui com a demanda de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ ; como componente do cimento, quando a CLE apresenta uma considerável atividade pozolânica, que um dos principais fatores para este desempenho é a finura da CLE, por isso, é empregada na forma moída; como agregado, que mesmo com pouca ocorrência de fases amorfas, apresentam potencial de efeito fíler quando moída; como aglomerantes em argamassas e concreto, principalmente como uma substituição parcial ao cimento Portland ou ainda como componente cimentante ou como agregado fino na produção de blocos de concretos.

Assim como Lynn et al. (2015), Smol et al. (2015) também apresenta um estudo acerca das possíveis aplicações da CLE na indústria da construção, em vista da necessidade da reciclagem deste resíduo, o que é vislumbrado por uma economia circular cujo produto tende a permanecer um maior tempo com um valor agregado eliminando os desperdícios. Assim os autores apresentam os possíveis usos da CLE que incluem a produção de cimento, produção de blocos, produção de cerâmicas e vítreos e construções de pavimentos. No entanto, nota-se que para uma linha de matérias que tem sido destacado como os novos cimentos do futuro e que contribuem para a substituição ou redução do consumo do cimento Portland no mundo, assim como para a redução de emissão de  $CO_2$  por parte da indústria do cimento – os

geopolímeros – a CLE não tem sido tanto explorada mesmo apresentando potencial para este uso com base nas suas características físico-químicas.

Em relação ao uso da CLE na confecção de geopolímeros, que são aglomerantes silicoaluminosos ativados alcalinamente é encontrado na literatura poucas pesquisas. Até o momento, é encontrado em circulação apenas alguns trabalhos que empregam a CLE como matéria-prima para produção de geopolímeros, como a pesquisa publicada por Yamaguchi e Ikeda (2010) e Santini Jr et al. 2015. E de acordo com os resultados obtidos por esses autores e com as características físico-químicas da CLE descritas na literatura por outros autores, a CLE demonstra ser um material com potencial para a formação de aglomerantes ativados alcalinamente.

## 2.4 GEOPOLÍMEROS: AGLOMERANTES DE BAIXO TEOR DE CÁLCIO ATIVADOS ALCALINAMENTE

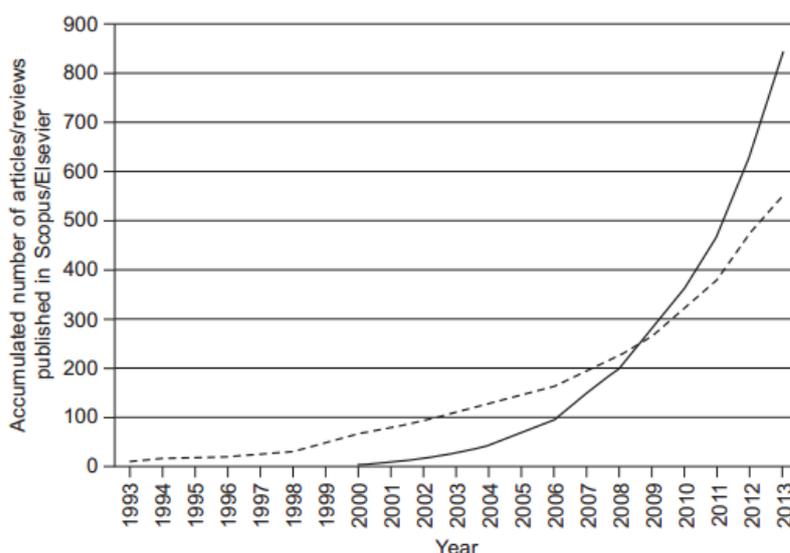
### 2.4.1 VISÃO E HISTÓRICO GERAL

Os geopolímeros são uma nova classe de matérias que vem ganhando espaço na construção civil devido ao potencial para a redução de CO<sub>2</sub> quando usados no lugar de materiais à base de cimento Portland, justamente porque a maioria dos materiais necessários para a sua produção são resíduos industriais, e pouca ou nenhuma emissão de dióxido de carbono os é atribuída (PROVIS, 2014). Além do mais, ao empregar estes resíduos como precursores de geopolímeros, estes deixam de ser descartados no meio ambiente e, ainda, há a imobilização de metais pesados (ZHUANG et al., 2016). Outros aspectos importantes dos geopolímeros que os tornam mais atraentes são suas propriedades como resistência à compressão em pequenas idades, baixa permeabilidade, boa resistência ao ataque químico e ótimo comportamento de resistência térmica (SINGH et al., 2015). Esses tipos de aglomerantes, dependendo da matéria-prima utilizada, do tipo e da concentração do ativador alcalino, podem alcançar resistências mecânicas e durabilidade similares ou inclusive superiores ao cimento Portland convencional (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011). Exemplos comuns de matérias-primas usadas para a produção de geopolímeros são a cinza volante e o metacaulim devido às suas composições físico-químicas e a presença de fases amorfas (MOHD SALAHUDDIN; NORKHAIRUNNISA; MUSTAPHA, 2015). A cinza volante é um

resíduo que devido à sua origem apresenta uma grande variação em sua composição físico-química e, por sua vez, o metacaulim é um material de simples produção e justamente pela larga escala de produção e a baixa variabilidade em sua composição físico-química se torna uma matéria-prima propícia para o estudo de aglomerantes ativados alcalinamente (MOHD SALAHUDDIN; NORKHAIRUNNISA; MUSTAPHA, 2015).

O primeiro uso de fontes silicoaluminosas na ativação alcalina é atribuído à uma patente de Khul em 1908 (PACHECO-TORGAL et al., 2015). Algumas décadas depois, em 1950 na Ucrânia, Victor Glukhovsky e subsequentemente Pavel Krivenko desenvolveram sistemas ativados alcalinamente que foram empregados em uma obra na Rússia e foram denominado como “soil silicates” (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007). No entanto, o termo geopolímero foi apresentado e patenteado em 1979 pelo cientista francês e engenheiro Davidovits para designar sistemas silicoaluminosos ativados alcalinamente e que estaria, portanto, dentro daquilo que Glukhosvky anteriormente chamou de “soil silicates”.

Figura 4 - Evolução do número de artigos acumulados publicados nos jornais Elsevier e Scopus com as palavras "ativados alcalinamente" (linha pontilhada) e “geopolímeros” (linha sólida) encontradas nos títulos, resumos ou palavras-chaves



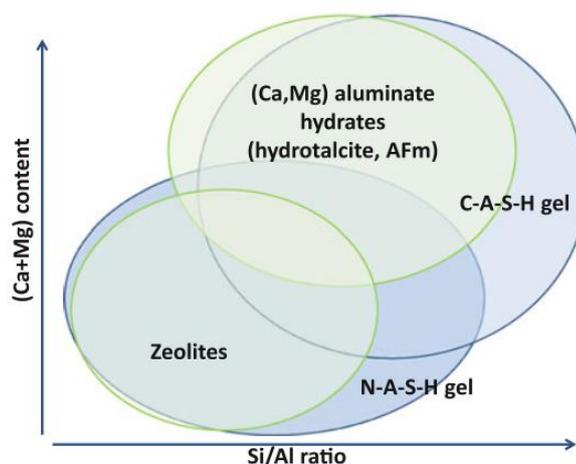
Fonte: Pacheco-Torgal et al. (2015)

Com o passar do tempo, muitas pesquisas acerca de aglomerantes silicoaluminosos ativados alcalinamente foram sendo desenvolvidas, mas um fato que se deve destacar é que há uma

diversidade de nomes na literatura para designar esses materiais, como por exemplo, polímeros minerais, polímeros inorgânicos, hidrocerâmicas, zeocerâmicas entre outros (SINGH et al., 2015). Contudo, os termos que tem tido maiores ocorrências em pesquisas, são aqueles que são constituídos com as palavras “ativados alcalinamente” e “geopolímeros”, sendo este o de maior ocorrência nestes últimos anos (Figura 4).

Na Figura 5 é mostrado os principais produtos secundários formados na ativação alcalina, onde a formação de zeólitos ocorre em sistemas com baixo teor de cálcio e magnésio e, por sua vez, em sistemas com altos teores de cálcio e magnésio há a formação, como principal produto secundário, a hidrotalcita (em ativação de escória rica em magnésio) e a fase do tipo AFm (em ativação de escória de alto forno)(PROVIS, 2014).

Figura 5 – Representação esquemática de formação de fases dentro de ativação alcalina



Fonte: Provis (2014)

#### 2.4.2 FONTES SILICOALUMINOSAS EMPREGADAS NA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS

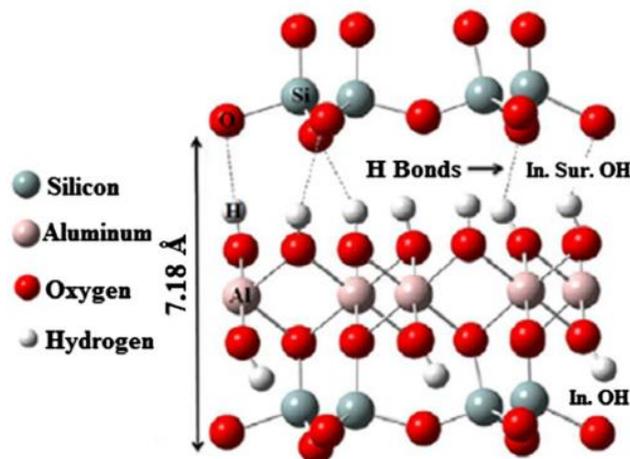
As fontes silicoaluminosas mais empregadas em pesquisas de geopolímeros é a cinza volante e o metacaulim (PROVIS, 2014). A cinza volante é um resíduo pozolânico capturado através da precipitação eletrostática ou filtração dos gases de combustão liberados no processo de combustão do carvão mineral. A cinza volante pode apresentar em sua composição principalmente os elementos como Si, Al, Ca e Fe (ADAMIEC; BENEZET;

BENHASSAINE, 2008). O uso mais comum da cinza volante é como uma substituição parcial ao cimento Portland (PARIS et al., 2016). Contudo, por ser uma fonte de silício e alumínio, este material também tem sido empregado na produção de geopolímeros (ZHUANG et al., 2016), embora haja algumas implicações para esta aplicação, como a variabilidade de sua composição química (FILLENWARTH; SASTRY, 2015). Paris et al. (2016) apresenta como fatores para tal variabilidade o tipo de carvão usado, as diferenças mineralógicas do carvão, o grau de pulverização do carvão, o tipo de forno empregado para a produção de energia, bem como as condições de oxidação da fornalha e o tipo de mecanismo pelo qual a cinza volante foi coletada. Portanto, devido ao fato da cinza volante apresentar esta composição facilmente variável, tem-se preferência por outros materiais como é o caso do metacaulim.

O metacaulim é um material pozolânico muito empregado na formação de matrizes cimentantes em união ou substituição ao cimento Portland. O metacaulim é oriundo do tratamento térmico do caulim, que contém, principalmente, caulinita em sua composição (40-70%) e outros minerais em menores porcentagens como, por exemplo, o quartzo e a moscovita. Estruturalmente a caulinita é composta por camadas de alumina octaédrica e sílica tetraédrica com uma composição teórica de 46,54% de  $\text{SiO}_2$ , 39,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 13,96 de  $\text{H}_2\text{O}$  (RASHAD, 2013a). A estrutura de uma caulinita é mostrada na Figura 6. Para a obtenção do metacaulim, o caulim é calcinado em temperaturas entre 650 – 950 °C, que pode levar à uma perda de massa de até 14% devido a desidroxilação. O processo de calcinação rompe as estruturas do caulim como as camadas de sílica e alumina resultando em grupos de menores ordens e desordenados. Desta desidroxilação e desordem é que se obtém, então, o metacaulim, material amorfo com reatividade pozolânica (RASHAD, 2013a).

Além de ser empregado na produção de argamassas e concreto, o metacaulim tem sido amplamente utilizado como matéria-prima para a produção de aglomerantes formados pela ativação alcalina (RASHAD, 2013a). A ativação alcalina de geopolímeros à base de metacaulim proporciona materiais aglomerantes resistentes e de boa durabilidade que são endurecidos à temperaturas abaixo dos 100 °C. A composição, estrutura e as propriedades dos produtos da ativação alcalina do metacaulim são fortemente influenciados pela composição e superfície específica do metacaulim, assim como, pelo tipo e a concentração ativador alcalino (RASHAD, 2013b).

Figura 6 - Arranjo atômico para o silicato de alumínio hidratado ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ ) – Caulinita



Fonte: Rashad (2013a).

#### 2.4.3 REAÇÃO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO

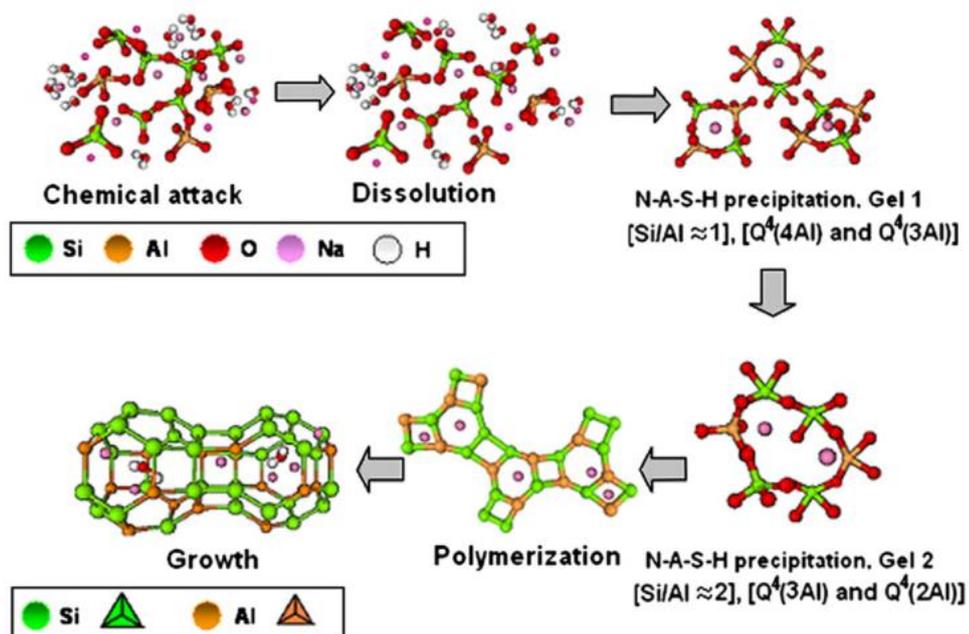
A reação de geopolimerização é um processo complexo que envolve múltiplas fases. Para a formação de um geopolímeros são necessárias a ocorrência de uma série de reações de dissolução-reorientação-solidificação semelhantes com a que se observa com a síntese de zeólitos por um processo hidrotermal (LEE; KHALID; LEE, 2016). Os zeólitos são um grupo de alumino-silicatos hidratados cristalinos de metais alcalinos ou alcalinos-terrosos. Segundo Shi, Jiménez e Palomo (2011), independentemente do tipo de ativador e da matéria-prima utilizada, o processo de formação dos aglomerantes ativados alcalinamente passa por três etapas principais: dissolução/precipitação, precipitação/polimerização e polimerização/crescimento (Figura 7).

A primeira etapa “dissolução/precipitação” consiste em uma dissolução da matéria-prima devido a desagregação das ligações covalentes do Si-O-Si, Al-O-Al, Al-O-Si promovidas pela presença de átomos doadores de elétrons e, assim, na liberação de monômeros de silicatos e de aluminatos (unidades tetraédricas de  $[\text{SiO}_4]^-$  e  $[\text{AlO}_4]^-$ ). Já na segunda etapa “precipitação/polimerização”, a acumulação dos produtos desagregados melhora o contato entre estes produtos, proporcionando a formação de uma estrutura coagulada onde a polimerização vai tomando lugar. E por fim, na terceira etapa

“polimerização/crescimento” há um crescimento da ordenação tridimensional da estrutura (cristalização).

Com relação aos ativadores alcalinos empregados, usualmente se utilizam soluções alcalinas à base de sódio e potássio (MeOH, Me<sub>2</sub>O.nSiO<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – onde Me = metal alcalino). A grande diferença entre Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> está no tamanho dos íons que afeta a formação da estrutura do aglomerante tanto do ponto de vista físico, como do ponto de vista químico e de hidratação já que o K<sup>+</sup> se associa com mais moléculas de água quando comparado com o Na<sup>+</sup>. Comparado ao NaOH, o KOH apresenta uma maior alcalinidade, no entanto, o NaOH apresenta uma maior capacidade de liberar os monômeros de silicato e de aluminato (SINGH et al., 2015). De acordo com McCormick e Bell (1989), os íons Na<sup>+</sup> contribuem no processo de dissolução da matéria-prima (fonte de silicoaluminatos), já os íons K<sup>+</sup> estão associados a uma maior formação do gel, responsável pelas propriedades mecânicas do aglomerante.

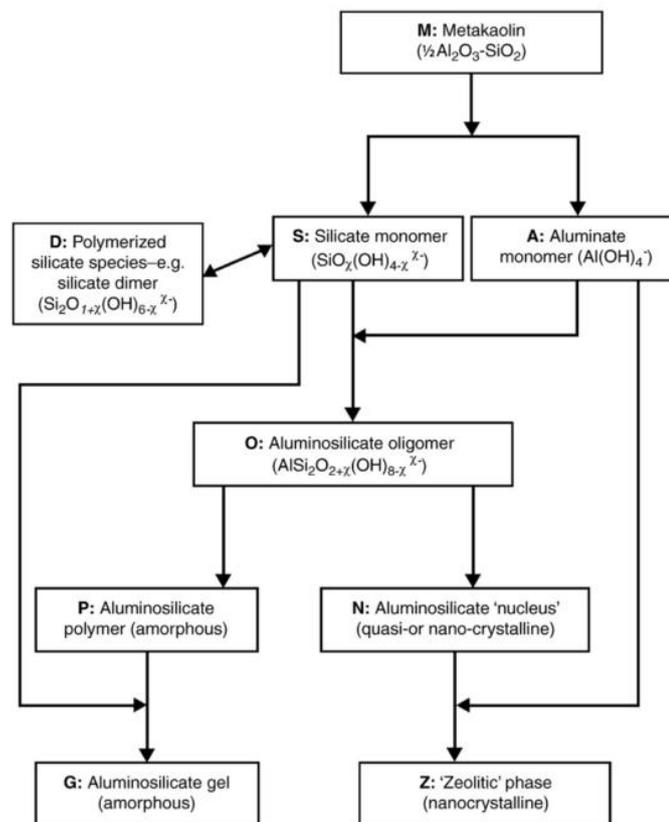
Figura 7 - Estágios de ativação alcalina de produtos silicoaluminosos



Fonte: Shi, Jiménez e Palomo (2011)

Na formação de geopolímeros à base de metacaulim, o ataque alcalino libera as espécies de silicato e de aluminato, com Al de coordenação 5 ou 6 convertendo-se em Al de coordenação 4 durante a dissolução. É proposto que a liberação de Al seja mais rápida do que liberação de Si e, por isso, o Al reage com algum Si que provém da solução alcalina, levando, então, à formação de oligômeros. Por este motivo é que se tem melhores propriedades mecânicas quando é utilizado como solução alcalina o silicato de sódio. A reação de geopolimerização do metacaulim tem como produto o gel do tipo N-A-S-H, que com o crescimento e cristalização há a formação das zeólitos (LI; SUN; LI, 2010). Na Figura 8 é apresentado um modelo simples proposto por Provis et al. (2005) acerca da geopolimerização do metacaulim, no qual incorpora três novas condições: uma nova rota (Z) para a formação de zeólitos, o efeito de oligomerização de silicatos em soluções ativadoras concentradas (D) e a identificação de um mineral secundário (G) como um gel silicoaluminato amôrfo.

Figura 8 - Modelo de geopolimerização à base de metacaulim proposto por Provis et al. (2005)



Fonte: Provis et al. (2005)

#### 2.4.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NA REAÇÃO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO EM GEOPOLÍMEROS À BASE DE METACAULIM

##### 2.4.4.1 Natureza, concentração do ativador, relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e água/aglomerante

A relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é um parâmetro fundamental na formação dos geopolímeros. Ozer e Soyer-Uzun (2015) avaliaram a relação entre características estruturais e resistência à compressão em geopolímeros à base de metacaulim com diferentes relações  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,12; 1,77; 2,20). As análises de DRX e de microestrutura mostraram que as amostras com relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual 1,12 apresentaram fases cristalinas identificadas como zeólito A e/ou sodalita. Já para as amostras com relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual 1,77 e 2,20 apresentaram fases amorfas e, em menor proporção, o quartzo. Os autores notaram pela análise de espectroscopia por infravermelho que o aumento da relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta a geopolimerização. Do mesmo modo, a resistência à compressão aumenta com o aumento da relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  obtendo resistências de 13 a 23 MPa.

De modo similar, Sarkar, Dana e Das (2015) estudaram a influência do ativador na microestrutura e na evolução das fases. Os estudos microscópicos de amostras de geopolímeros ativados com soluções de NaOH mostraram a presença de fases cristalinas como a sodalita e uma não homogeneidade morfológica. Já as amostras com misturas de ativadores como NaOH e silicato de sódio formaram, predominantemente, fases amorfas. As microestruturas dessas amostras mostraram, neste caso, uma maior homogeneidade morfológica.

Como uma alternativa aos ativadores químicos comerciais, Peys, Rahier e Pontikes, (2016) avaliaram o potencial de uso da cinza de sabugo de milho e do caule de milho como ativador alcalino devido a quantidade de potássio presente nas cinzas (30 – 32 % de  $\text{K}_2\text{O}$ , em peso). De acordo com os resultados obtidos pelos autores, a cinza de sabugo de milho apresentou uma maior reatividade. Segundo os autores, a máxima entalpia de reação foi obtida quando considerada uma relação de massa de cinza/massa de metacaulim igual a 0,9 e que a máxima resistência à compressão de 27 MPa foi obtida para as amostras curadas à 80 °C com uma superfície exposta. No entanto, a fim de melhorar a microestrutura das amostras, as condições de cura foram alteradas para evitar a evaporação de água, nesse sentido, as amostras foram seladas por um plástico e curadas à 60 °C ou, anteriormente à cura em

temperatura de 80 °C, as amostras foram submetidas à uma pré-cura de 1 dia à 20 °C. Após estas alterações, a máxima resistência alcançada foi de 40 MPa.

Gharzouni et al. (2015) avaliaram os efeitos da reatividade das soluções alcalinas na formação de geopolímeros à base de metacaulim de acordo com a evolução estrutural e das propriedades mecânicas. Eles concluíram que a extensão da despolimerização das soluções alcalinas, além da reatividade do metacaulim, são parâmetros significantes que controlam a taxa de polimerização e as resistências à compressão das amostras geopoliméricas. Os autores notaram ainda que quando as soluções alcalinas são altamente reativas, estas governam a reação. No entanto, a reatividade do metacaulim é mais significativa nas reações de geopolimerização quando as soluções são de baixa reatividade.

Lizcano et al. (2012) estudaram o efeito da relação água/aglomerante sobre as propriedades estruturais de geopolímeros à base de metacaulim. Os autores prepararam as amostras pela mistura de metacaulim com uma solução alcalina (NaOH ou KOH) variando a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,5 – 4 e a relação  $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  de 2 – 4. As amostras foram curadas a 60 °C durante 24 horas e, posteriormente, à temperatura ambiente até a idade de ensaios. Os resultados mostraram que a quantidade de água na mistura inicial de geopolímero é um fator predominante e que afeta diretamente a densidade e a porosidade dos geopolímeros. A densidade aparente tanto para as amostras de geopolímeros ativadas com sódio quanto potássio diminuíram com o aumento da relação água/aglomerante, independentemente da relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . No entanto, as amostras ativadas com sódio apresentam uma densidade levemente maior que as amostras ativadas com potássio, principalmente, para uma menor relação água/aglomerante. Em relação à porosidade, coerentemente com os dados de densidade, em todos os casos quanto maior a relação água/aglomerante maior a porosidade. E para as maiores relações de água/aglomerante, as amostras ativadas com potássio apresentaram uma maior porosidade. A porosidade é justificada devido ao aumento da quantidade de água livre nas amostras, que devido à temperatura e a idade de cura, evapora e deixa os poros vazios.

#### *2.4.4.2 Condições de Cura*

A concentração da solução alcalina é um fator importante na formação da microestrutura dos geopolímeros, assim como, a temperatura de cura. Tippayasam et al.

(2016) ao estudar o efeito da temperatura (40°C e 60°C), concentração de KOH e do tratamento térmico na microestrutura e na resistência à compressão de geopolímeros à base de metacaulim notaram que os geopolímeros com concentração de KOH igual a 10 M sob uma temperatura de cura de 40 °C por 24 horas e com tratamento térmico apresentaram uma maior resistência à compressão aos 28 dias. No caso das amostras curadas a 60 °C, a maior resistência à compressão foi obtida com uma concentração de 20 M. Em relação à influência da temperatura, os autores notaram que as resistências foram maiores para as amostras que ficaram sob 40 °C. A respeito da influência do tratamento térmico, maiores resistências foram obtidas em amostras tratadas termicamente. Segundo os autores este comportamento é explicado pela densidade de géis geopoliméricos mais desenvolvidos nas amostras com o tratamento térmico.

Aredes et al. (2015) submeteram geopolímeros à base de metacaulim à um tratamento térmico para estudar os efeitos da temperatura nas propriedades mecânicas através da avaliação da resistência à compressão. Os geopolímeros ficaram, após uns 30 minutos de cura em temperatura ambiente, 1 hora à 55, 65 ou 80 °C e, posteriormente, 28 dias em temperatura ambiente novamente. Os resultados mostraram que as amostras com tratamento térmico à 65 °C desempenharam uma maior resistência à compressão aos 28 dias. De acordo com análises de FTIR, este comportamento se deve à uma maior concentração de ligações de alumínio tetra-coordenadas, indicando uma maior eficiência da reação de geopolimerização.

Heah et al. (2011) a fim de avaliar a influência da temperatura e o tempo de cura nas propriedades dos geopolímeros, submeterem as amostras de geopolímeros à base de metacaulim à uma cura em temperatura ambiente, 40 °C, 60 °C, 80 °C e 100 °C variando de 1 e 3 dias e com cura posterior em temperatura ambiente até as idades de ensaio. Análises de microscopia e de resistência à compressão foram realizadas. De acordo com os resultados, as condições de cura têm um efeito significativo nas propriedades mecânicas dos geopolímeros. As amostras curadas à temperatura ambiente foram inviáveis para análises de 1 a 3 dias devido a lentidão na reação da caulinita o que leva à um lento endurecimento, sendo possíveis apenas análise com idades posteriores a 7 dias e, mesmo assim, apresentando um baixo ganho de resistência à compressão. Entretanto, o aumento da temperatura favoreceu o desenvolvimento mecânico e com o aumento do tempo de cura um maior ganho de resistência foi apresentado. Este comportamento indica que o aumento da temperatura e do tempo de cura melhora o processo de geopolimerização. No entanto, curas à altas temperaturas e por um tempo prolongado levam às falhas mecânicas nas amostras de geopolímeros à base de

metacaulim devido às possíveis perda de massa de água e retração. Os autores notaram que as amostras curadas à 40 °C e 60 °C tiveram comportamento mecânico similar pelo menos até a idade de 28 dias. No entanto, a cura à 60 °C parece ser melhor para geopolímeros à base de metacaulim uma vez que apresentam um endurecimento mais rápido quando comparados com geopolímeros curados à 40 °C. Segundo os autores o aumento da temperatura favoreceu o processo de dissolução das espécies reativas e contribuiu para um maior ganho de resistência. Em resumo, altas temperaturas e curto tempo de cura favorece o desenvolvimento da resistência à compressão, enquanto que baixas temperaturas requerem um maior tempo de cura para obter um aumento significativo de resistência.

De forma similar, Rovnaník (2010) também estudou o efeito da temperatura sobre a formação dos geopolímeros. O autor preparou amostras de geopolímeros à base de metacaulim e as submetem a diferentes temperaturas de cura. Uma amostra foi submetida à cura em temperatura ambiente (20 °C) permanentemente até a idade de ensaio, sendo esta considerada a amostra de referência. Uma outra amostra foi submetida à um ambiente refrigerado (10 °) por todo o período até a idade de ensaio. As outras amostras foram submetidas à 40 °C, 60 °C e 80 °C por um período de 4 horas e depois terminaram a cura em temperatura ambiente até a idade de ensaio. Um segundo experimento foi realizado variando o tempo de 1 – 4 horas para as amostras submetidas a 40 °C, 60 °C e 80 °C e posteriormente postas à cura em temperatura ambiente. Foram realizados ensaios de resistência à compressão, análises de porosimetria por intrusão de mercúrio e espectrografia por infravermelho. Os resultados mostram que o tratamento térmico à elevadas temperaturas acelera o desenvolvimento da resistência, entretanto, aos 28 dias a resistência mecânicas são deterioradas em comparação com os resultados obtidos com as amostras que foram curadas à temperatura ambiente ou à temperaturas levemente maiores. Além disso, os resultados mostraram que há uma tendência de aumentar o tamanho dos poros e o volume acumulado de poros a medida que se aumenta a temperatura de cura.

#### *2.4.4.3 Efeito das características do metacaulim e das adições*

A forma de como é produzido o metacaulim também é um fator que influencia nas propriedades dos geopolímeros e, neste sentido, Kenne Dikko et al. (2015), estudaram qual seria a taxa de calcinação do caulim que contribuiria para a formação de geopolímeros de alta

resistência e com baixo tempo de pega. Os autores chegaram na conclusão de que para uma calcinação de caulim à 700 °C com uma duração de 30 minutos, dentre várias taxas de aquecimento 1, 2,5, 5, 10, 15 e 20 °C/min, a taxa de aquecimento que melhor atendia a esses requisitos foi a de 1 °C/min. De acordo com análises de FTIR, com exceção do metacaulim calcinado a uma taxa de 1 °C/min, todos os outros apresentaram caulinita na composição. Segundo os autores, à medida que a taxa de aquecimento era aumentada, o tempo de pega era aumentado e a resistência à compressão era diminuída.

Além do processo de calcinação do caulim, a origem do caulim também tem influência na formação final dos geopolímeros, uma vez que a calcinação dessas matérias irá resultar em um metacaulim com composições diferentes. Tchakoute et al. (2015) avaliaram a formação de geopolímeros à base de metacaulim com três diferentes composições de caulim (K1, K2 e K3) antes a calcinação. A composição de caulinita para K1, K2 e K3 era 76,3%, 80,9% e 64,5%, assim como, a proporção de gibbsita era 0%, 11,3% e 28,3% e as porcentagens de quartzo era de 22%, 10% e 8%, em peso, respectivamente. As amostras de geopolímeros foram preparadas com uma solução de silicato de sódio à uma razão de 0,87 em relação ao metacaulim em todos os casos. Os autores notaram que o tempo de início e fim de pega aumentaram e as resistências à compressão diminuíram rumo aos geopolímeros preparado com metacaulim oriundo de K1, K2 e K3. Segundos os autores, a gibbsita presente em K2 e K3 que foram transformadas em formas desidratadas na calcinação do caulim permaneceram sem reagir durante a geopolymerização. Nesse sentido, o alto teor de gibbsita no caulim estaria relacionado à uma menor resistência.

Sarkar, Dana e Das (2015) avaliaram o efeito da adição de um fíler (alumina  $\alpha$  ou sílica coloidal) na composição de geopolímeros à base de metacaulim. A solução alcalina utilizada foi preparada com NaOH (13M) ou com a mistura de NaOH (13M) e silicato de sódio em uma proporção 1:2 em massa. As amostras ficaram 24 horas em temperatura ambiente e mais 24 horas à 80 °C para caracterização. Os ensaios de resistência à compressão foram feitos com 28 dias. Os resultados mostram que o aumento de alumina  $\alpha$  aumentou a resistência gradativamente em todos os casos. Já a presença da sílica coloidal influenciou a resistência à compressão de forma diferente nas amostras ativadas com apenas NaOH e NaOH com silicato de sódio. Na primeira condição, o acréscimo de sílica coloidal aumentou a resistência à compressão, já para a segunda situação o comportamento foi inverso. Em relação à cristalinidade, para as amostras com alumina  $\alpha$ , a cristalinidade aumentou em todos os casos

com o aumento do pó de alumina. Diferentemente para as amostras com sílica coloidal, as amostras em todos os casos apresentaram uma menor cristalinidade com o aumento da sílica.

Os geopolímeros à base de metacaulim requerem muita água pelo fato da maior superfície específica do metacaulim, no entanto, a adição de muita água para a hidratação do metacaulim pode provocar um efeito negativo de retração e fissuração. Neste sentido, Kuenzel et al. (2014) estudaram o efeito da adição de areia de origem silícea em geopolímeros à base de metacaulim ativados com solução de silicato de sódio e NaOH. Os resultados mostraram que adição 38 % de areia em volume contribuiu para uma redução da retração linear caindo de 8% para 1%. Contudo, a adição de mais que 40% de areia em volume torna a mistura com uma trabalhabilidade inviável. Além disso, a adição de 15 % de areia em volume contribui para a não fissuração no processo de secagem à 110 °C. Segundo os autores, geopolímeros com adição de areia são apropriados para aplicações arquitetônicas e de restauração, uma vez que a adição de areia diminui a viscosidade em menor grau do que a redução da relação água/aglomerante e isto torna favorável a produção de argamassas com trabalhabilidade adequada sem que haja fissuração na secagem.

Alanazi et al. (2016) avaliaram o potencial de geopolímeros à base de metacaulim como material de reparo de pavimentos. Segundo os autores, quando comparados com outros materiais de reparo de pavimento disponíveis no mercado, os geopolímeros apresentam uma maior resistência de ligação na interface do reparo, apesar que, a resistência de ligação diminui com a deterioração do pavimento à base de argamassa de cimento. Além disso, os geopolímeros à base de metacaulim desenvolveram com 3 dias 80% da resistência alcançada aos 28 dias, no entanto, nas 24 primeiras horas os geopolímeros apresentaram baixa resistência. Este comportamento é devido ao aumento do tempo de cura dos geopolímeros e, portanto, o processo de geopolimerização se torna mais completo.

## 2.5 EMPREGO DE RESÍDUOS SILICOALUMINOSOS NA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS

Os aglomerantes ativados alcalinamente tornaram-se uma das alternativas mais promissoras ao cimento Portland devido ao potencial que estes materiais apresentam em absorver os resíduos produzidos de origem da indústria, do meio urbano e da agricultura, além

de apresentar um menor impacto ambiental em relação à emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011; PROVIS; PALOMO; SHI, 2015). Muitas pesquisas estão sendo realizadas acerca da incorporação de resíduos como precursores para aglomerantes ativados alcalinamente. Até o momento, os materiais residuais mais empregados nas pesquisas são a cinza volante e a escória. No entanto, precursores como a cinza volante e a escória tendem a serem limitados, considerando a tendência de redução das cinzas volantes devido ao uso de fontes de energia alternativa com menor emissão de CO<sub>2</sub> e a dependência da geração da escória da extração de minérios (PACHECO-TORGAL et al., 2015). Diante deste fato, a busca por novos precursores para a formação de aglomerantes ativados alcalinamente se torna de grande importância. São encontrados na literatura o uso de diversos tipos de resíduos como, por exemplo, cinza de fundo da combustão do carvão, resíduos de mineração, resíduos cerâmicos, resíduos de demolição, resíduos da agroindústria e resíduos de origem química ou industrial.

Topçu, Toprak e Uygunoğlu (2014) investigaram a durabilidade e as características microestruturais de concreto geopoliméricos formados à base de cinzas de fundo oriundo da combustão de carvão. Segundo os autores os resultados mostraram que as cinzas são adequadas e viáveis para produzir um concreto sem cimento, durável e que a máxima resistência à compressão (25,83 MPa) é obtida para uma porcentagem em peso de Na<sub>2</sub>O e SiO<sub>2</sub> igual a 12 e 8, respectivamente. Além disso, a relação ótima de átomos Si/Al e Si/Na para uma microestrutura compacta foi entre 3,5 e 4 para a primeira relação e próxima de 0,5 para a última.

De forma similar, Xie e Ozbakkaloglu (2015) avaliaram a produção de concreto geopoliméricos composto por sistemas simples e sistemas binários formados cinza volante e cinza de fundo da combustão de carvão. Os autores notaram um maior grau de geopolimerização em relação aos concretos geopoliméricos compostos por cinza de fundo do que para os concretos geopoliméricos composto por cinza volante. Para os sistemas composto pela mistura de cinza volante e cinza de fundo, as propriedades como trabalhabilidade, homogeneidade e densidade microestrutural, assim como, para a resistência à compressão, resistência à flexão e módulo de elasticidade foram bem mais avaliadas para os sistemas com uma maior relação cinza volante/cinza de fundo. Esse comportamento está relacionado à maior geopolimerização da cinza volante.

Logesh Kumar e Revathi (2016) também avaliaram o uso da cinza de fundo, no entanto, na formação de argamassas geopoliméricas. Os autores estudaram a formação de sistemas binários compostos por metacaulim e cinza de fundo oriundo da combustão de carvão. De acordo com os resultados obtidos pelo os autores, uma máxima resistência à compressão de 76 MPa aproximadamente foi obtida para uma ativação com solução alcalina de silicato de sódio e NaOH (relação igual a 2) e numa proporção de 50% de cada material, com uma relação água/aglomerante igual a 0,5.

Acerca do resíduo de mineração, Ahmari e Zhang (2012) constataram a viabilidade de aplicação deste resíduo na produção de tijolos formados a partir de uma matriz geopolimérica, desde que sob as condições adequadas em relação à concentração de NaOH, teor de água inicial, pressão de formação e temperatura de cura. Em relação à durabilidade e o potencial da matriz geopolimérica para imobilização desses resíduos, Ahmari e Zhang, 2013 apresentaram resultados que mostram que apesar das amostras geopoliméricas com incorporação do resíduo de mineração perderem resistência em ambientes ácidos, a perda de massa e a absorção de água foram em menor grau quando comparados com uma matriz aglomerante à base de cimento Portland. Este comportamento está relacionado à dissolução dos géis geopoliméricos. Além disso, os metais pesados foram eficientemente imobilizados na matriz geopolimérica, o que significa que os metais pesados presentes no resíduo de mineração foram incorporados na rede geopolimérica. A fim de melhorar a durabilidade dos tijolos de matriz geopolimérica com incorporação de resíduos de mineração, Ahmari e Zhang (2013b) empregaram na matriz um resíduo em pó com origem na indústria do cimento. Os resultados mostraram uma melhora na durabilidade dos tijolos, no entanto, a absorção de água foi maior devido à presença do Ca presente no novo resíduo adicionado.

Em relação aos resíduos cerâmicos, os resultados obtidos por Sun et al. (2013) mostraram que os resíduos cerâmicos são promissores para produção de geopolímeros quando estes são ricos em sílica e alumino e são fáceis de moer. Os autores obtiveram uma matriz geopolimérica com uma resistência máxima de 71,1 MPa e de favorável estabilidade térmica exibindo uma resistência à compressão de 75,6 MPa após uma exposição térmica à 1000°C. Reig et al. (2013) apresentam um estudo acerca da aplicação de resíduos cerâmicos na confecção de geopolímeros. Neste caso, os autores avaliaram o comportamento de pastas e argamassas geopolimérica à base de resíduos de tijolos de cerâmica vermelha. As amostras curadas 7 dias à 65°C apresentaram resistências à compressão próximas de 30 MPa. Além

disso, esses valores foram melhorados por uma otimização do tipo e da concentração do ativador alcalino, obtendo uma resistência à compressão máxima de 50 MPa.

Estudos direcionados para o emprego de resíduos de demolição também são bastantes correntes nas pesquisas de geopolímeros. Segundo Payá (2012), o emprego de resíduos de demolição na produção de geopolímeros é uma alternativa viável, principalmente aqueles que apresentam em sua composição fases hidratadas e carbonatadas do cimento Portland, uma vez que, a carbonatação promove em partes a transformação destas fases em fases amorfas. Em vista disso, a destinação destes materiais como matéria-prima para ativação alcalina com adição de hidróxido e silicato de sódio possibilita a produção de geopolímeros com resistências mecânicas na ordem de 14 MPa quando curados a 65 °C durante 3 dias (PAYÁ et al., 2012).

Vásquez et al. (2016) usaram como precursores o resíduo de demolição, o metacaulim e o cimento Portland para produzir geopolímeros híbridos e binários. No caso de geopolímeros simples com 100% de resíduo de demolição, a máxima resistência à compressão obtida foi de 25 MPa e para geopolímeros híbridos compostos por resíduo de demolição mais cimento Portland (30% em peso, em relação ao resíduo de demolição) a máxima resistência obtida foi de 33 MPa com 28 dias de cura em temperatura ambiente. A resistência à compressão foi significativamente maior para sistemas binários compostos pelo resíduo de demolição e metacaulim (10% em peso, em relação ao resíduo de demolição) cuja a resistência obtida foi de 46,4 MPa aos 28 dias em temperatura ambiente. Os autores, concluíram que ao adicionar metacaulim e cimento Portland no sistema mais fases cristalinas presentes no resíduo de demolição de concreto foram dissolvidas, contribuindo com a reação de geopolimerização e, portanto, melhorando as propriedades dos geopolímeros.

No estudo realizado por Komnitsas et al. (2015) foi feita uma comparação entre o grau de geopolimerização de resíduos de demolição de concretos e resíduos cerâmicos como telhas e tijolos. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que os resíduos de telhas e tijolos foram mais geopolimerizados em relação aos resíduos de concreto, alcançando resistências à compressão de 49,5 MPa, 57,8 MPa e 13 MPa, respectivamente. Esse comportamento se deve ao fato de os resíduos de telhas e tijolos apresentarem um maior teor de silício e alumínio e um menor teor de óxido de cálcio.

Muitos resíduos de origem da agroindústria são empregados como matéria para aglomerantes ativados alcalinamente, mas a cinza da casca de arroz é a mais estudada como um precursor de geopolímeros (PAYÁ et al., 2015). Segundo He et al. (2013) a produção de geopolímeros à base de cinza de casca de arroz e resíduo de refinaria são alternativas de significantes impactos ambientais e econômicos para a construção, já que os geopolímeros à base desses dois matérias, de acordo com os resultados obtidos pela pesquisa dos próprios autores, podem alcançar resistência à compressão de até 20,5 MPa, sendo, portanto, comparáveis aos produtos à base de cimento Portland.

De maneira similar, Nimwinya et al. (2016) avaliaram a viabilidade de produção de um geopolímero binário a partir de dois resíduos: a cinza da casca de arroz e o lodo do tratamento de água calcinado. Segundo os autores, para uma relação ótima  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 4,9 e 5,9 em condições de cura à temperatura ambiente e à 60°C, os geopolímeros apresentaram a resistência à compressão mínima exigida para o cimento Portland de 19 MPa. Os autores concluíram, portanto, que esses dois resíduos que seriam, normalmente, descartados em um aterro podem ser usados adequadamente e de maneira sustentável para a produção de geopolímeros. Assim como a cinza da casca de arroz, outros autores apresentam resultados semelhantes para a produção de geopolímeros com a utilização de diversos resíduos agroindustriais (MOHD SALAHUDDIN; NORKHAIRUNNISA; MUSTAPHA, 2015; CASTALDELLI et al., 2016; NOOR-UL-AMIN et al., 2016).

Já em relação aos resíduos de origem química ou da indústria petroquímica, Tashima et al. (2012) apresentaram resultados acerca da utilização de resíduo de catalisador de petróleo no qual mostram a viabilidade da produção de geopolímero à base deste resíduo. Segundo os autores as argamassas geopoliméricas à base do resíduo quando curadas à 65°C em apenas 3 dias exibem uma resistência à compressão próxima de 68 MPa. Com a finalidade de otimizar as propriedades mecânicas e microestruturais desta matriz geopolimérica, Tashima et al. (2013) verificaram que a relação massa de água/massa de resíduo igual a 0,4 proporciona à matriz uma resistência à compressão de 80 MPa. Acerca da viabilidade do uso deste resíduo como precursor para geopolímeros, Rodríguez et al. (2013), de acordo com análises nas características estruturais de pastas geopoliméricas à base de resíduo de catalisador de petróleo, afirmam também a viabilidade do uso deste resíduo como um precursor para a produção de matrizes ativadas alcalinamente.

Nota-se que é extensa a quantidade de resíduo que podem ser usados com precursores para a produção de aglomerantes de baixo teor de cálcio ativados alcalinamente. E isto é uma das razões pelas quais os geopolímeros tendem a ser os “novos cimentos do futuro”, pois além de colaborar com uma menor emissão de CO<sub>2</sub> por parte da manufatura das matérias-primas, colaboram com a absorção de uma grande proporção de resíduos que seriam descartados em aterros. Numa abordagem como esta, vale destacar a necessidade de novos caminhos para o manejo da cinza do lodo de esgoto e, de acordo com as suas características físico-químicas que são semelhantes a alguns desses resíduos que já são empregados como precursores de geopolímeros, enxerga-se que este resíduo oriundo das estações de tratamento de esgoto pode apresentar um enorme potencial para uso como precursor de aglomerantes com baixo teor de cálcio ativados alcalinamente. No entanto, até o momento são escassas as pesquisas que abordam esta aplicação.

Acerca da incorporação da cinza de lodo de esgoto na produção de geopolímero é encontrado na literatura apenas os estudos realizados por Yamaguchi e Ikeda (2010) e, no caso de aglomerantes de alto teor de cálcio ativados alcalinamente, os estudos realizados por Santini Jr et al. (2015). Yamaguchi e Ikeda (2010) estudaram a formação de um sistema binário composto por CLE e cinza volante com ativação a partir de uma mistura de soluções de silicato de sódio e hidróxido de sódio em uma proporção de 1:3. De acordo com os autores, a CLE se comportou como um fíler ativo, no entanto, em temperatura ambiente a solidificação era muito lenta devido ao demorado tempo de pega. Já a uma temperatura de 80°C, em ambiente vaporizado, os resultados foram satisfatórios ainda para pequenas idades. A máxima resistência à flexão obtida atingida foi para os sistemas formados por uma proporção de CLE e cinza volante de 1:3. Por sua vez, Santini Jr et al. (2015) avaliaram o potencial da CLE na formação de um sistema binário ativado alcalinamente com NaOH composto por escória e CLE com um teor de até 30 % em peso de CLE. Os resultados obtidos pelos autores, em ensaios de resistência à compressão, indicaram um teor ideal de 20% de CLE na matriz aglomerante com um alcance de resistência aos 28 dias de 31 MPa aproximadamente. Ambos os resultados apresentados por Yamaguchi e Ikeda (2010) e Santini Jr demonstram que a CLE pode ser adequada para sistemas ativados alcalinamente.

Assim, com a intenção de colaborar com os estudos sobre a viabilidade do uso da cinza de lodo de esgoto como um precursor na produção de geopolímeros é que esta pesquisa foi motivada. Para isso considera-se a possibilidade de formação de um sistema binário composto por CLE e metacaulim por ativação com solução de alta alcalinidade.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 FONTES SILICOALUMINOSOS

###### 3.1.1.1 Metacaulim

O metacaulim utilizado para o desenvolvimento desta pesquisa foi fornecido pela empresa Metacaulim do Brasil®. A composição química do metacaulim é apresentado na **Erro! A origem da referência não foi encontrada..**

###### 3.1.1.2 Cinza de Lodo de Esgoto

A cinza de lodo de esgoto empregada no desenvolvimento desta pesquisa foi produzida através de um processo de autocombustão, um procedimento muito empregado pelo grupo de pesquisas Materiais Alternativos de Construção (MAC) (TASHIMA et al., 2012).

Tabela 1 - Composição química do metacaulim (Mk) e da CLE em porcentagem em peso

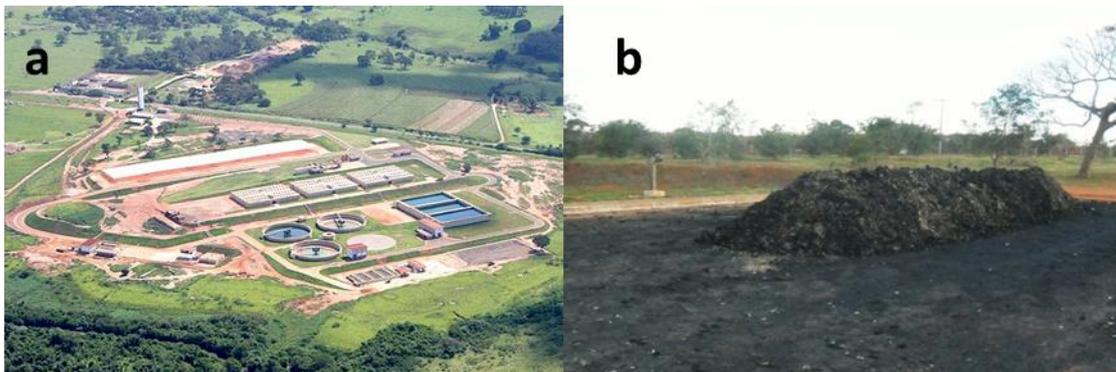
Óxidos (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Outros	LOI
<b>MK</b>	58.39	35.47	2.71	0.01	0.30	-	1.44	-	1.51	0.07	0.10
<b>CLE</b>	38.28	20.72	11.27	5.51	1.91	0.70	0.73	4.18	3.73	9.25	3.72

Fonte: Próprio autor

### 3.1.1.2.1 Origem e autocombustão do lodo de esgoto

O lodo de esgoto destinado na produção das CLE foi de origem da Estação de Tratamento de Esgoto da cidade São José do Rio Preto – SP (Figura 9a) e foi coletado já no “estado desaguado” (e entenda-se como estado desaguado, um estado consistente de sólido e com alto teor de umidade, 76,89% em massa) (Figura 9b). Após um processo de secagem natural (Figura 10), o lodo em estado seco foi submetido ao processo de autocombustão, que consiste em realizar a incineração do material a partir da própria irradiação de calor com ignição inicial provocada com chama de fogo. A máxima temperatura interna do forno (temperatura de calcinação) foi de 774°C após 3 horas de ocorrência da autocombustão e com uma duração de 10 horas (Figura 11). O produto final da autocombustão foi moído e peneirado para a obtenção do material fino, então, da CLE. Na Figura 12 pode ser visto o lodo de esgoto e a CLE em dois estados diferentes, sendo um após a incineração (Figura 12b) e o outro após moagem e peneiramento (Figura 12c).

Figura 9 - ETE de São José do Rio Preto – SP e o lodo de esgoto utilizado para a produção da CLE



Fonte: Brasmix (2016) (a) e próprio autor (b)

Figura 10 - Estado físico do lodo de esgoto após o processo de secagem natural (irradiação solar)

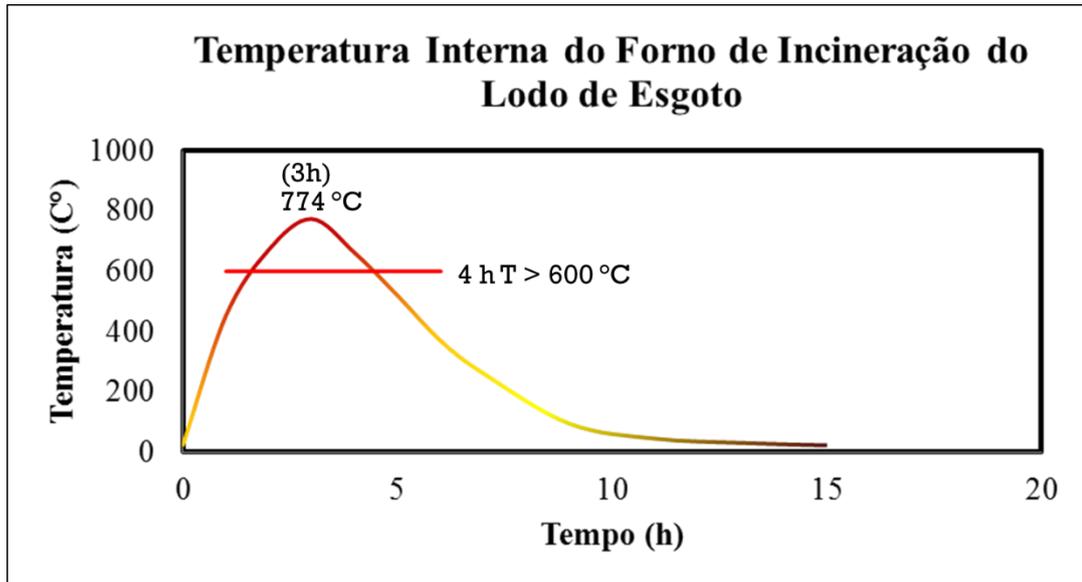


Fonte: Próprio autor

#### 3.1.1.2.2 Características Físico-químicas da CLE

A composição da CLE é apresentada na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** Nota-se que a cinza apresenta altos teores de óxido de silício ( $SiO_2$ ) – 38,28%, e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) – 20,72%, quando comparados com outros óxidos em sua composição. Além disso, a composição da CLE é bastante similar com a composição química apresentada para o metacaulim. A distribuição granulométrica é apresentada na Figura 13. A CLE é composta por partículas com um diâmetro médio  $\varnothing_{\text{médio}}$  igual a 20,28  $\mu\text{m}$ , sendo que  $d(0,1) = 1,58 \mu\text{m}$  (10% das partículas tem diâmetro menor que 1,58  $\mu\text{m}$ ),  $d(0,5) = 11,77 \mu\text{m}$  (50% das particular tem diâmetro menor que 11,77  $\mu\text{m}$ ) e  $d(0,9) = 52,45 \mu\text{m}$  (90% das partículas tem diâmetro menor que 52,45  $\mu\text{m}$ ).

Figura 11 - Monitoramento da temperatura interna do forno de incineração do lodo de esgoto



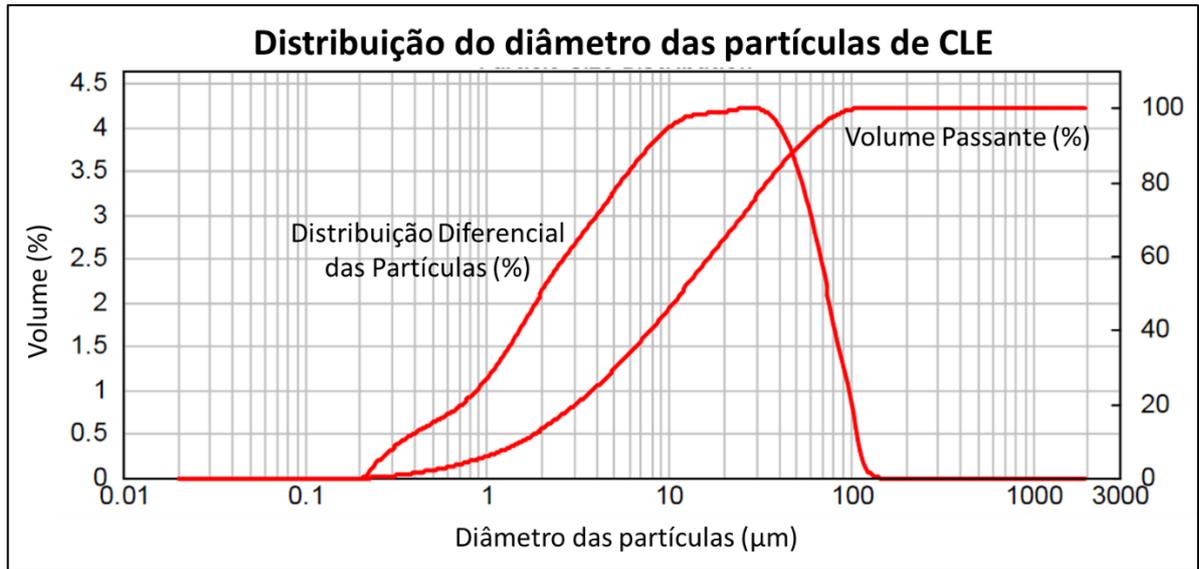
Fonte: Próprio autor

Figura 12 - Estado do lodo de esgoto após secagem natural (a), do lodo de esgoto incinerado (b) e da CLE após o processo de moagem e peneiramento (c)



Fonte: Próprio autor

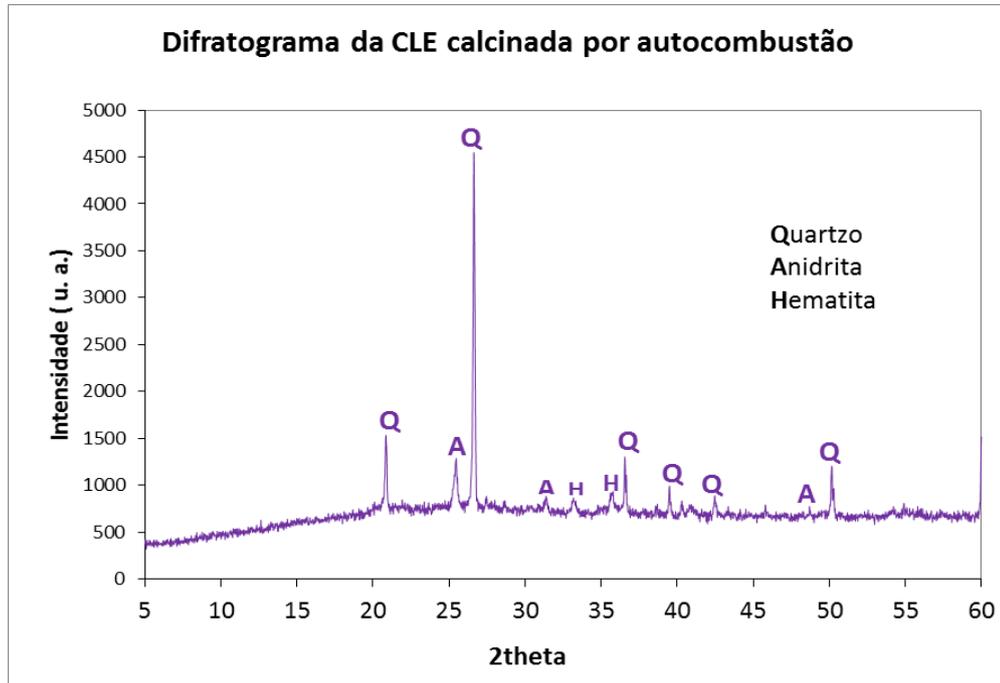
Figura 13 - Distribuição granulométrica da CLE



Fonte: Próprio autor

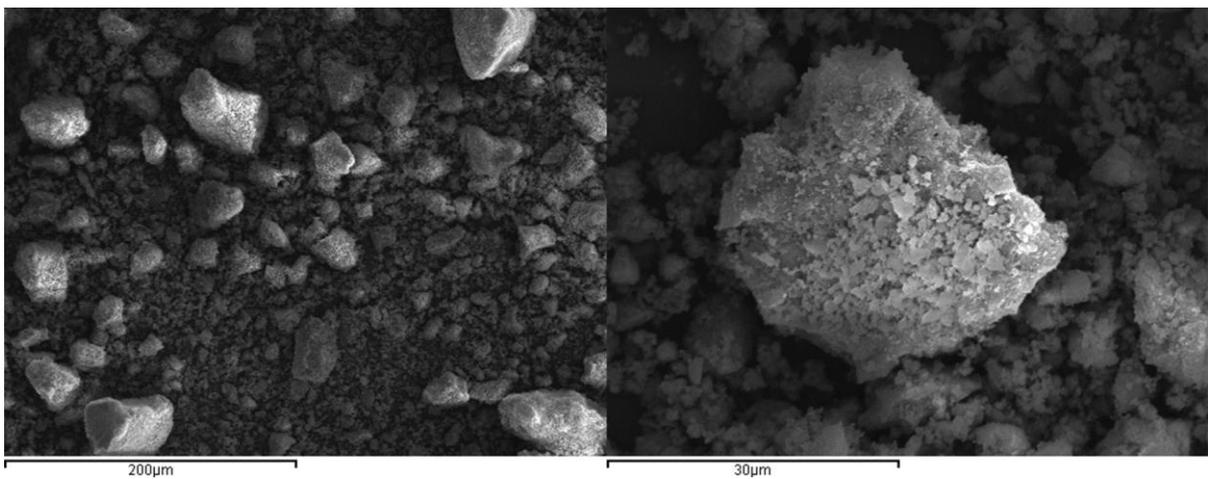
A CLE consiste em um material que apresenta algumas fases cristalinas como a hematita, anidrita e, principalmente, o quartzo (Figura 14). A presença de quartzo se deve, provavelmente, pela origem do material: o esgoto urbano. A presença de outras fases cristalinas se deve pelo fato do sistema de tratamento do esgoto utilizar alguns minerais para o processo de purificação dos efluentes. Na Figura 15 é apresentado a morfologia da CLE após o processo de moagem. A morfologia apresentada é semelhante às apresentadas em outras pesquisas (MONZÓ et al., 2003; GARCÉS et al., 2008), composta por partículas de superfícies irregulares, bastante rugosas e porosas.

Figura 14 - Fases mineralógicas cristalinas na composição da CLE



Fonte: Próprio autor

Figura 15 - Morfologia da CLE após o processo de moagem



Fonte: Próprio autor

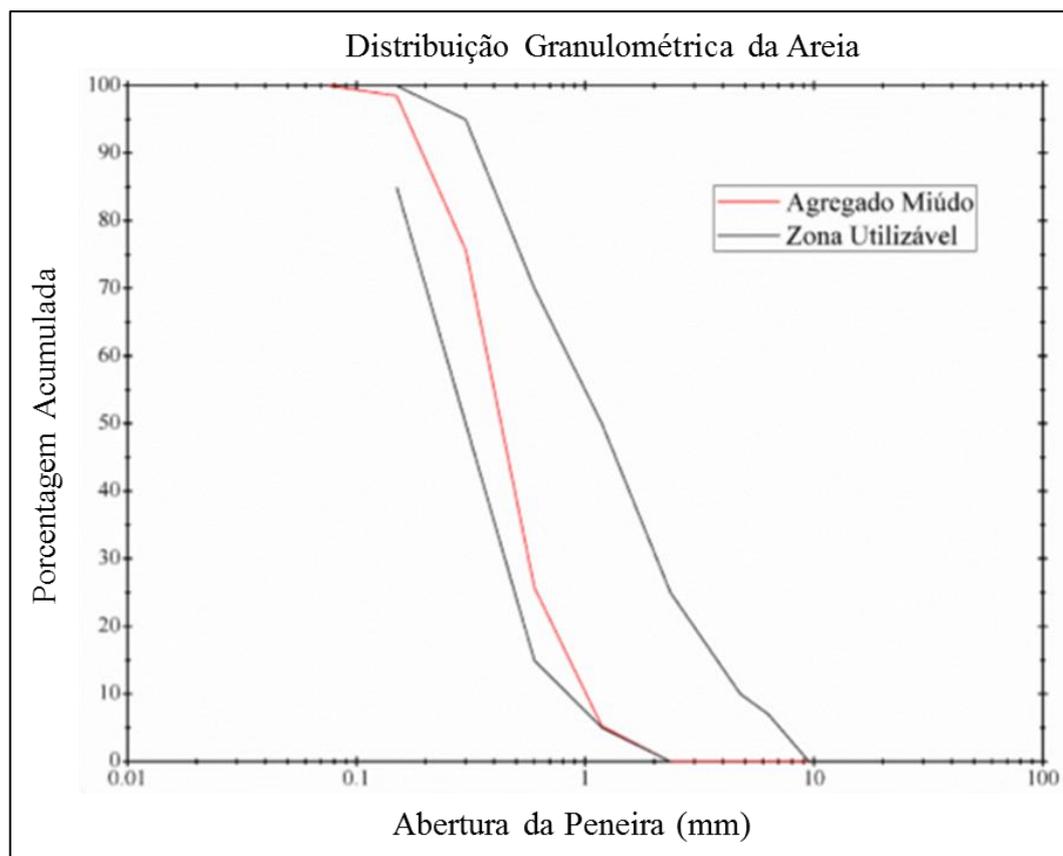
### 3.1.2 SOLUÇÃO ALCALINA

Foram utilizados nesta pesquisa hidróxido de sódio (98% de pureza) e silicato de sódio (18% Na<sub>2</sub>O, 63% SiO<sub>2</sub>), ambos fornecido pela empresa Dinâmica Química, na preparação das soluções alcalinas para a ativação dos aglomerantes.

### 3.1.3 AREIA

A areia empregada na composição dos geopolímeros foi de origem silicea (cidade Castilho – SP) com a distribuição granulométrica que é apresentada na Figura 16, um módulo de finura de 2,05, densidade específica de 2,67 ton/m<sup>3</sup> e uma umidade de 0,08%.

Figura 16 - Distribuição granulométrica da areia empregada na produção dos geopolímeros



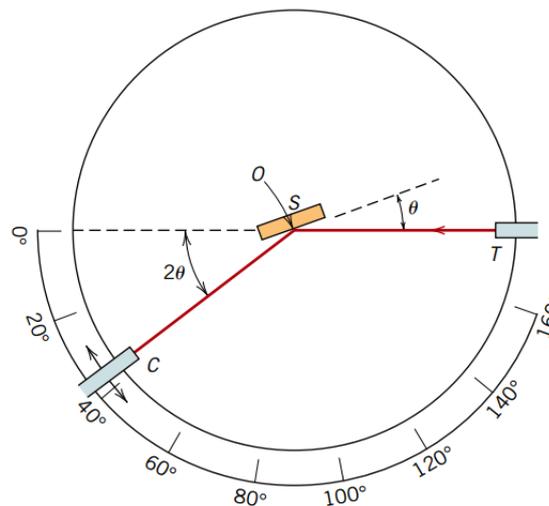
Fonte: Moraes (2014)

## 3.2 EQUIPAMENTOS

### 3.2.1 DIFRATÔMERO DE RAIOS – X

Para a determinação da mineralogia dos materiais, assim como, das pastas geopoliméricas, foi empregado o método de difração de raios – X, que consiste em expor uma amostra pulverizada ou policristalina composta por inúmeras partículas finas e dispostas aleatoriamente, que serão expostas a uma radiação X monocromática. Com a incidência da radiação X na amostra, os raios serão difratados e o difratômetro irá medir o ângulo de difração destes raios. O difratômetro de Raios – X consiste, basicamente, em uma fonte de emissão de raios – X (T) e um contador (C) que detecta a intensidade dos feixes difratados sobre a amostra. A medida que o contador se move a uma velocidade constante, um registrador plota automaticamente a intensidade do eixo difratado em função de  $2\theta$  (ângulo de difração) como apresentado na Figura 17. Os picos de alta intensidade aparecem quando a *Lei de Bragg* (Eq. 1) é satisfeita, o que ocorre para materiais cristalinos (Figura 18).

Figura 17 - Funcionamento do difratômetro de raios X

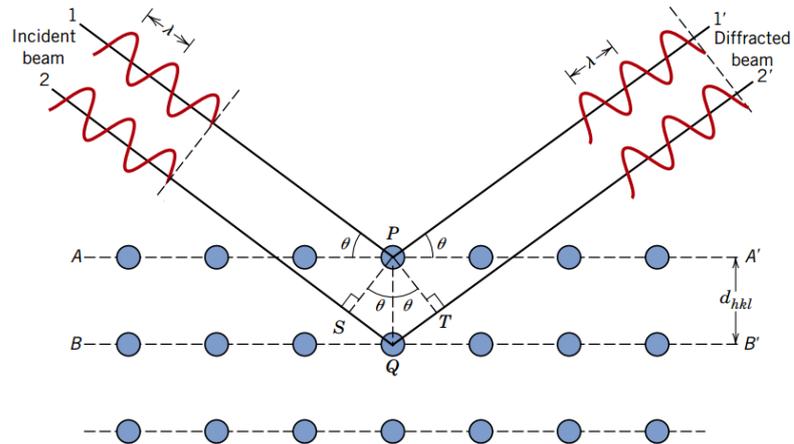


Fonte: Callister (2012)

O difratômetro utilizado na pesquisa foi do modelo Shimadzu XRD-6000, no qual o alcance de  $2\theta$  foi de 5-60° usando radiação Cu-K $\alpha$  e filtro de Ni, à uma voltagem de 30 kV, à

uma intensidade de corrente de 40 mA, um passo de angulo de  $0,02^\circ$  e um tempo de passo de 1,20s/passos.

Figura 18 - Difração de raios X (Lei de Bragg)



Fonte: Callister (2012)

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

$n$ : número inteiro;

$\lambda$ : comprimento de onda de raio – X;

$d_{hkl}$ : distância entre planos do cristal;

$\theta$ : ângulo entre o feixe incidente e o feixe refratado.

### 3.2.2 MICROSCÓPICO ELETRÔNICO DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para analisar a formação microscópica dos compostos formados nas pastas após a reação de geopolimerização. O exame de uma amostra pelo método de microscopia eletrônica de varredura consiste na

incidência de um feixe de elétrons na superfície de uma amostra, polida ou não, e na coleta do feixe de elétrons refletidos ou retroespalhado. A partir desse feixe de elétrons, sinais são emitidos na mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos, e assim, é formada a imagem em uma tela semelhante à de uma TV e pode ser fotografada. Para a eficiência do ensaio é necessário que amostra seja condutora de eletricidade, portanto, é necessário um revestimento metálico superficial muito fino na amostra, caso essa não seja de natureza condutora. E no caso desta pesquisa, o microscópio utilizado foi do modelo ZEISS EVO LS15.

### 3.2.3 MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS

Para avaliar a resistência mecânica das amostras de argamassas geopoliméricas foi utilizado nesta pesquisa uma Máquina Universal de Ensaio para a execução de ensaios de resistência à compressão axial. O ensaio de resistência à compressão axial consiste no carregamento de uma amostra com esforços de compressão até o momento de ruptura, identificando, portanto, a máxima tensão resistida. A Máquina Universal utilizada nesta pesquisa foi da EMIC modelo DL 200000®, com um limite de cargas de 200 toneladas (Figura 19).

Figura 19 - Máquina Universal EMIC (modelo DL 200000) utilizadas para realizar os ensaios de Resistência à compressão desta pesquisa



Fonte: EMIC

### 3.2.4 OUTROS EQUIPAMENTOS

Outros equipamentos como argamassadeira, mesa vibratória, câmara úmida, banho térmico, estufa e aparelho de vaco também foram utilizados para a realização desta pesquisa.

## 3.3 METODOLOGIA

### 3.3.1 CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.3.1.1 Preparação das soluções

Para a preparação das soluções de ativação foi utilizado NaOH na forma granular e uma solução de silicato de sódio (18% Na<sub>2</sub>O, 63% SiO<sub>2</sub>). A solução de silicato de sódio foi diluída na quantidade de água necessária para garantir o fator água/aglomerante nos valores desejados e, posteriormente, massa de NaOH foi diluída nessa mistura. Em todos os casos, foram mantidas as relações molares SiO<sub>2</sub> /Na<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O/ Na<sub>2</sub>O iguais a 2,00 e 9,26, respectivamente. As soluções, devido as reações exotérmicas, ficaram em repouso até o momento em que a temperatura ambiente (27 °C) foi atingida.

#### 3.3.1.2 Confeccção das argamassas

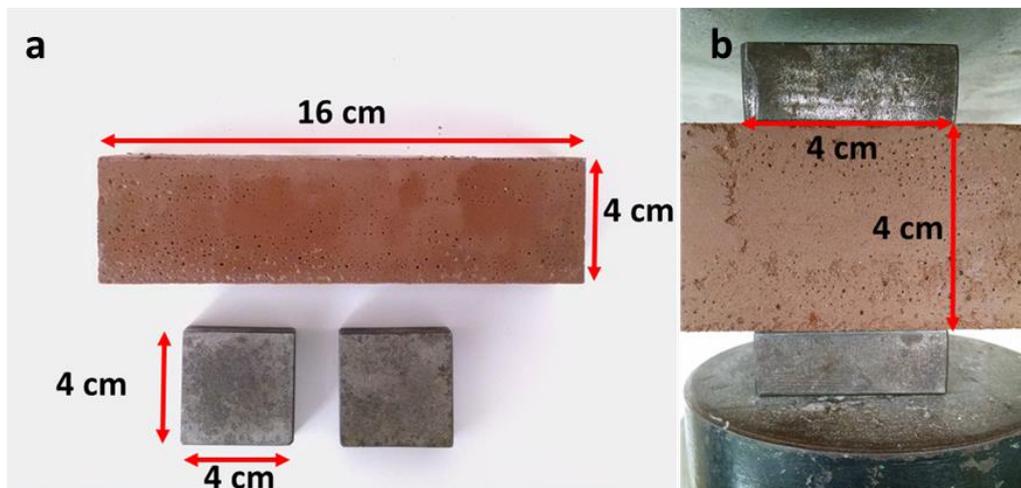
Os materiais sólidos (MK e CLE) foram manualmente misturados no estado seco e, em seguida, a solução do ativador alcalino foi adicionado sobre os sólidos. A mistura foi, então, agitada em velocidade baixa (124 rpm) por 30 segundos e, na sequência, em velocidade média (220 rpm) por mais 30 segundos e, então, foi adicionado a areia enquanto e misturada em velocidade baixa por 60 segundos. Na sequência, a mistura foi agitada por mais 30 segundos na velocidade média e mais 30 segundos na velocidade alta (450 rpm). A partir disso, a mistura ficou em repouso por mais 60 segundos e, então, foi finalizado o processo de mistura com mais 60 segundos em velocidade alta.

### 3.3.1.3 Ensaio de Resistência à compressão

Para cada amostra de argamassa foram confeccionados 3 corpos-de-prova prismáticos (4cm x 4cm x 16 cm) (Figura 20) e adensados na mesa vibratória por 60 segundos. As amostras ficaram submetidas às condições de ensaio desejadas (câmara úmida – 25 °C e banho térmico - 65 °C), sendo desmoldadas com 24 horas e permanecendo nas mesmas condições até as idades de ensaio.

O ensaio de resistência à compressão ocorreu de acordo com o procedimento descrito por Moraes et al. (2015). Para fazer as medidas foi usado a máquina universal EMIC com uma célula de carga com alcance de até 2000 kN. A velocidade de carregamento foi de  $0,25 \pm 0,05$  MPa/s. Antes dos corpos-de-prova serem submetidos ao ensaio de resistência à compressão, eles foram repartidos por de flexão para obtenção de 2 amostras semelhantes e, portanto, um total de 6 corpos-de-prova para serem então submetidos ao ensaio de resistência à compressão. A compressão considerada foi concentrada em uma área de 4 cm x 4 cm ( $A=16$  cm<sup>2</sup>), sendo a resistência à compressão a média de no mínimo 3 valores com desvio relativo máximo menor que 6%. Os ensaios de resistência à compressão foram realizados nas idades de 1, 3 e 7 dias.

Figura 20 - Dimensões dos corpos-de-prova prismáticos (4x4x16 cm<sup>3</sup>) empregados para ensaio de resistência à compressão na s amostras de geopolímeros; a) Visão superior e b) Visão lateral do corpo-de-prova



Fonte: Próprio autor

#### 3.3.1.4 *Preparação das amostras para ensaio de DRX e MEV*

Para a realização dos ensaios de DRX e MEV foram confeccionadas pastas com as mesmas características das argamassas, mas com a ausência da areia e foram mantidas nas mesmas condições e tempo de cura, com exceção das amostras para MEV para quais o ensaio foi realizado apenas com 3 dias de cura. Para estabilização das reações, no caso das amostras utilizadas para ensaio de MEV, foi coletado uma parte fraturada das pastas e estas foram imersas em acetona por 30 min e posteriormente as amostras permaneceram mais 30 minutos numa estufa à 60 °C. Já para o ensaio de DRX foram coletadas amostras pulverulentas e imersas em acetona, na sequência foi realizada uma centrifugação para separar a parte líquida da parte sólida e a parte sólida foi levada para uma estufa permanecendo por 30 minutos. Na Figura 21 pode-se ver uma amostra pulverulenta para ensaio de DRX e uma amostra fraturada para ensaio de MEV.

Figura 21 - Exemplo de amostras utilizadas para os ensaios de DRX e MEV



Fonte: Próprio autor

#### 3.3.2 *NOMENCLATURA*

A nomenclatura que foi empregada para a identificação e organização das amostras desta pesquisa foi de acordo com o modelo a seguir:

$$MKc - xx$$

Onde:

*MK* – Argamassa de metacaulim;

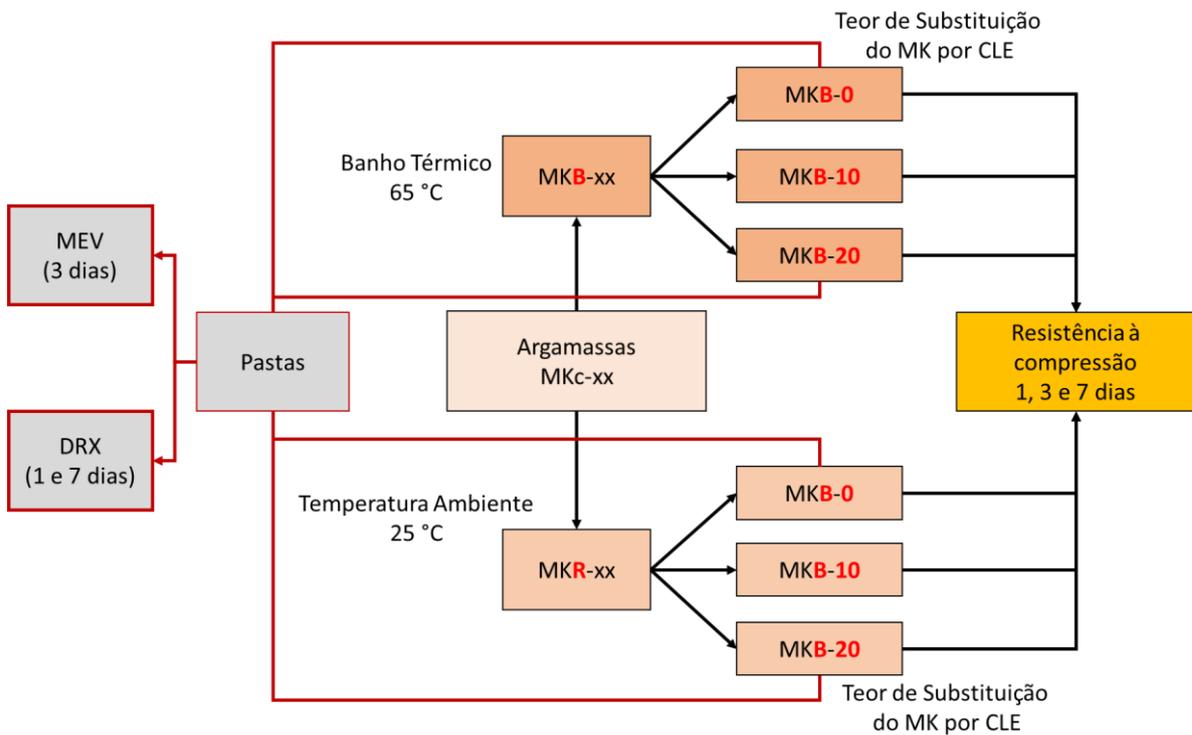
*c* – Temperatura de cura (*c*: R – temperatura ambiente ou B – banho térmico);

*xx* – Porcentagem de substituição do metacaulim por CLE (*xx*: 0%, 10% e 20%).

### 3.3.3 ORGANOGRAMA METODOLÓGICO

Na Figura 22 é apresentado um organograma que resume a metodologia empregada para avaliar o uso da CLE na produção de geopolímeros à base de MK.

Figura 22 - Organograma representativo da metodologia empregada no desenvolvimento desta pesquisa



Fonte: - Próprio autor

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo da dissertação é baseado no artigo “Behaviour of metakaolin-based geopolymers incorporating sewage sludge ash (SSA). ISTUQUE, D. B.; REIG, L.; MORAES, J. C. B.; AKASAKI, J. L.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; MALMONGE, J. A.; TASHIMA, M. M. **Materials Letters**, v. 180, p. 192–195, 2016” (fator de impacto 2,248) que foi publicado e apresenta os resultados integrais desta pesquisa.

### 4.1 INTRODUCTION

Geopolymers are a new class of material obtained by a chemical reaction of an aluminosilicate material and a highly concentrated alkaline solution [1]. This binding material can be used as a construction material due to their high strength and durability, replacing Portland cement (OPC) in concrete [2].

Metakaolin (MK) is usually used as the aluminosilicate source in geopolymers [3-5]. Previously studies on metakaolin-based geopolymers have shown high compressive strength after a few hours of curing at temperatures ranging from 40 to 95 °C [3]. However, research has shown that some geopolymers, especially metakaolin-based ones cured at high temperatures, tend to form crystalline structures: zeolites [6-9]. These crystalline phases significantly reduce the compressive strength of geopolymers, a critical behaviour for building materials [2,9].

In this sense, the combination of different raw materials containing silicon and/or aluminium oxides on their composition are being carried out (binary systems) in order to reduce the zeolite formation [10,11]. Sewage sludge ash (SSA), a waste generated in large amounts (1.7million tons per year) has been studied extensively in blended Portland cements [12-14]. The first study related to the use of SSA in geopolymers were reported by Yamaguchi et al. where authors used fly ash/SSA yielding the maximum flexural strength (about 5.5 MPa) for mixture containing 75%SSA [15].

In this paper is presented the influence of SSA on the mechanical strength and on the crystallization process (zeolite formation) of metakaolin-based geopolymers. Specimens were cured at both high-temperature and 25 °C and they were assessed through compressive strength, X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

## 4.2 MATERIALS AND METHODS

### 4.2.1 MATERIALS AND EQUIPMENT

Metakaolin was supplied by Metacaulim do Brasil®. Sewage sludge ash was obtained from an auto-combustion process of sewage sludge from São José do Rio Preto city (São Paulo-Brazil). The chemical composition of MK and SSA are shown in Tabela 2 - Chemical composition of MK and SSA in percentage by mass. The mean particle diameter,  $d_{50}$  and  $d_{90}$  of MK were 23.90, 18.16 and 53.96  $\mu\text{m}$ , respectively; and for SSA they were 20.28, 11.77 and 52.45  $\mu\text{m}$ , respectively. For mortar preparation, siliceous sand (Castilho city, São Paulo-Brazil) with a fineness modulus of 2.05 and specific gravity of 2.67  $\text{ton}/\text{m}^3$  was used. Sodium hydroxide (98% purity) and sodium silicate (18%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 63%  $\text{SiO}_2$ ) were used for the preparation of alkaline solutions (both supplied by Dinâmica Química).

X-ray diffraction (XRD) patterns for raw materials and geopolymeric pastes were obtained using a Shimadzu XRD-6000 system. The  $2\theta$  range was 5–60° using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation and a Ni filter, at a voltage of 30 kV, a current intensity of 40 mA, an angle step of 0.02°, and a step time of 1.20 s/step. Scanning electron microscopy (SEM) images of fractured surface pastes were obtained using a ZEISS model EVO LS15. The compressive strength of mortars was measured in an EMIC Universal machine with a 200-ton load limit.

Tabela 2 - Chemical composition of MK and SSA in percentage by mass

Oxide (%)	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	$\text{TiO}_2$	Others	LOI
<b>MK</b>	58.39	35.47	2.71	0.01	0.30	-	1.44	-	1.51	0.07	0.10
<b>SSA</b>	38.28	20.72	11.27	5.51	1.91	0.70	0.73	4.18	3.73	9.25	3.72

Fonte: Próprio autor

#### 4.2.2 GEOPOLYMER PREPARATION

Three different proportions of MK replacement by SSA were assessed in this study: 0% (control), 10% and 20% (by mass). The  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  molar ratios were maintained constant at 9.26 and 2.00, respectively. For mortars, the sand/binder ratio was 2.5 (the binder amount being the sum of the masses of MK and SSA). Two different curing temperatures were applied at a relative humidity greater than 95%: 25 °C (room temperature) and 65°C (using a thermal bath). The compressive strength of the mortars was determined after one, three and seven days of curing. XRD studies were performed on pastes after the same curing times. SEM studies were performed only after three days of curing.

The samples used in this paper are named as  $\text{MK}_c\text{-xx}$ , where  $c$  is the curing temperature ( $c$ , R: room temperature, B: thermal bath) and  $xx$  is the percentage of SSA incorporated ( $xx = 0, 10$  or  $20$ ).

### 4.3 RESULTS AND DISCUSSION

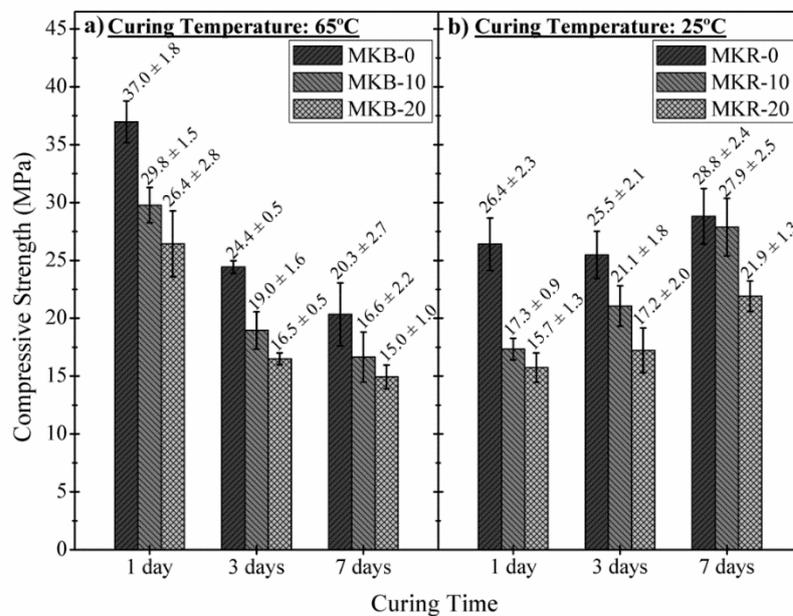
The compressive strengths of the different mortars are shown in Figura 23. For mortars cured at 65 °C (Figura 23a), the compressive strength of all mixtures decreased with increasing curing time. Similarly, the strength of the mortars after one day of curing at 65 °C decreased with increasing replacement of MK by SSA. After three days of curing at 65°C the compressive strength of the mortars decreased by 34% for MKB-0, 36% for MKB-10 and 37% for MKB-20. The compressive strength of mixtures incorporating 10 or 20% of SSA decreased by a similar percentage as the control (MKB-0, 36%). After seven days of curing, the compressive strength values and their respective percentage loss of compressive strength compared to the values after three days of curing were 20.3 MPa (16.8%), 16.6 MPa (12.6%) and 15.0 MPa (9.1%) for MKB-0, MKB-10 and MKB-20, respectively. These results show that the relative decrease in compressive strength with curing time is lower in mortars containing up to 20% SSA than in the control sample. These results suggest that the use of SSA in the production of metakaolin-based geopolymers stabilizes the compressive strength in mortars prepared with long curing times.

Mortars cured at room temperature (Figura 23b) behaved differently to samples cured at 65 °C. At room temperature, mortars did not show a decrease in compressive strength with

curing time. After one day of curing at room temperature, the strength decreased when SSA content was increased, similar to the situation for mortars cured at 65°C. After three and seven days of curing, the compressive strength of MKR-0 increased slightly, whereas samples incorporating SSA presented an important strength gain. After seven days of curing at room temperature, the MKR-10 sample achieved a similar strength to MKR-0 (27.9 and 28.8 MPa, respectively). This result suggests that the use of SSA in metakaolin-based geopolymers may be an interesting possibility.

XRD studies were carried out on MKB-0, MKB-20, MKR-0 and MKR-20 pastes in order to examine the formation of crystalline phases, both at 25°C and 65°C (Figura 24). The raw materials MK and SSA show a baseline deviation in the range 16–32° and 18–32°, respectively, which is characteristic of the presence of an amorphous phase. Quartz (SiO<sub>2</sub>, PDFcard#331161), kaolinite (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, PDFcard#140164) and muscovite (KA<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, PDFcard#210993) were found in MK, and quartz, anhydrite (CaSO<sub>4</sub>, PDFcard#371496) and hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PDFcard#130534) were found in SSA.

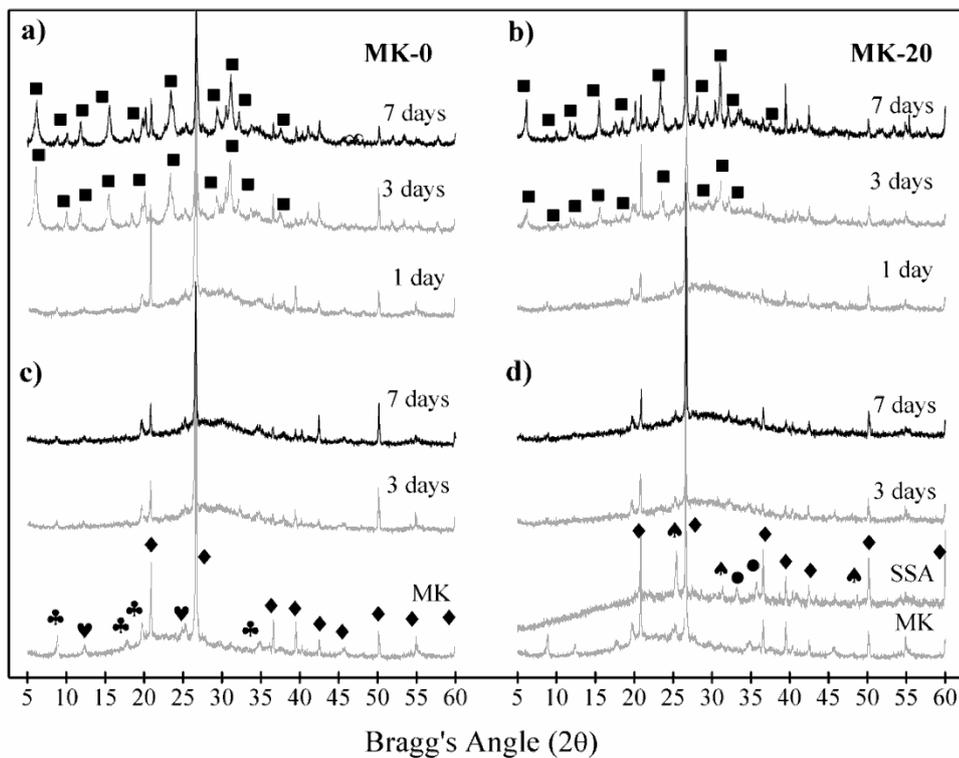
Figura 23 - Compressive strength of mortars: a) cured at 65°C; and b) cured at 25°C



Fonte: Próprio autor

For the geopolymeric pastes, all samples presented a baseline deviation line between 16 and 40°, which can be attributed to the amorphous phase of the geopolymeric gels. This shift of the baseline to higher 2θ values compared to the MK and SSA amorphous phases due the geopolymerisation reaction has also been observed in others studies [16]. For pastes cured at 65°C, faujasite ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , PDFcard#391380) formation was observed after three days of curing (Figura 24a e Figura 24b). However, the presence of SSA influences the zeolite formation, since a lower zeolite peak intensity is observed after three days of curing at 65°C compared to MKB-0. No signals attributed to zeolites were distinguished by XRD analyses on pastes cured at room temperature, either in MKR-0 (Figura 24c) or MKR-20 (Figura 24d), whatever the curing time (three and seven days).

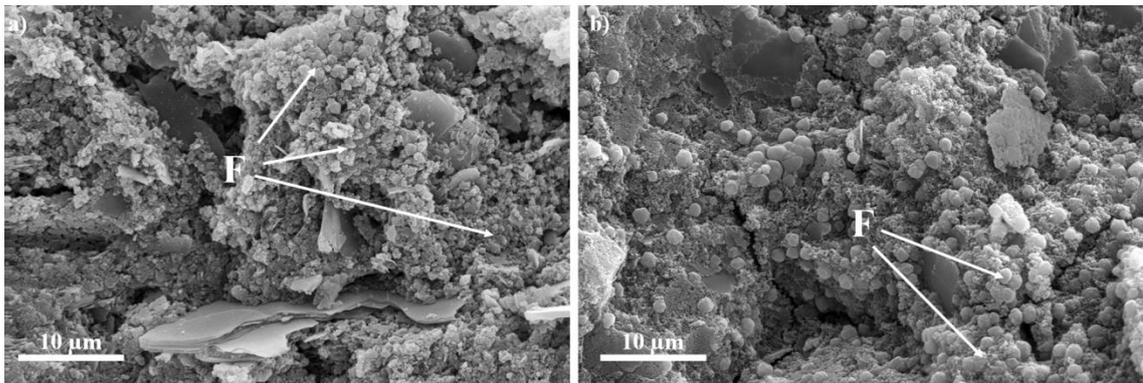
Figura 24 - XRD patterns for MK/SSA pastes: a) MKB-0; b) MKB-20; c) MKR-0; d) MKR-20 (Key: ◆: Quartz; ♥: Kaolinite; ♣: Muscovite; ♠: Anhydrite; •: Hematite; ■: Faujasite)



Fonte: Próprio autor

Both geopolymeric gel and zeolite formation are directly related to the reactivity of the raw materials and to the curing temperature [2,17]. For high alkaline environment, high curing-temperatures favours the crystallization of aluminosilicate gels forming zeolite-type structures and, according to Bosnar et al., the crystallization process is sharply reduced with the increase on the  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  [17]. In this paper, MK presented higher reactivity than SSA, so it was expected that geopolymers with higher amounts of MK would present more intense zeolite formation and, consequently, greater reduction in compressive strength. It is due to the microporous-crystalline structure based on 3D-cage system of zeolites that reduces the compressive strength of mortars when compared to the amorphous structure based on 3D-network of aluminate and silicate tetrahedral of geopolymers [2,18].

Figura 25 - SEM micrographs of geopolymer fractured surfaces: a) MKB-0; b) MKB-20  
(Key: F- faujasite)



Fonte: Próprio autor

Faujasite was also observed in SEM on fractured samples of MKB-0 and MKB-20 after three days of curing (Figura 25). Rounded crystalline particles of 2–4 µm size were formed. Since the raw material mainly contains metakaolin, faujasite was formed in both pastes.

#### 4.4 CONCLUSION

Metakaolin-based geopolymers with partial replacement of MK with SSA were studied. XRD analysis showed that geopolymers cured at 65 °C produced faujasite after three days of curing. This zeolite formation caused a decrease in compressive strength with the curing age at 65 °C. The addition of SSA (up to 20%) to the mixture resulted in a smaller loss of compressive strength in mortars cured at 65°C when compared to the control without SSA. In addition, in samples cured at 25°C, those containing 10% SSA presented similar compressive strength as the control mortar after seven days of curing. Thus partial replacement of metakaolin with SSA showed advantages in both curing conditions.

#### 4.5 ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge Santander Universidades for supporting this research (program: “Becas Iberoamérica Jóvenes Profesores Investigadores España 2014”, grant to Lucia Reig), CAPES, CNPq (n° 14/2013 processo 478057/2013-0) Scanning electron microscopy service of FEIS/UNESP and CNPq (processo 309015/2015-4).

#### 4.6 REFERENCES

- [1] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art. *J Mater Sci* 42 (2007) 2917–2933.
- [2] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, *Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*. first ed., Woodhead Publishing Limited: Oxford, 2009.
- [3] M.S. Muñoz-Villarreal, A. Manzano-Ramírez, S. Sampieri-Bulbarela, J.R. Gasca-Tirado, J.L. Reyes-Araiza, J.C. Rubio-Ávalos, J.J. Pérez-Bueno, L.M. Apatiga, A. Zaldivar-Cadena, V. Amigó-Borrás, The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer, *Mater Lett* 65 (2011) 995–998.

- [4] C. Kuenzel, T.P. Neville, S. Donatello, L. Vandeperre, A.R. Boccaccini, C.R. Cheeseman, Influence of metakaolin characteristics on the mechanical properties of geopolymers, *Appl Clay Sci* 83-84 (2013) 308–314.
- [5] M.R. Wang, F.C. Jia, P.G. He, Y. Zhou, Influence of calcination temperature of kaolin on the structure and properties of final geopolymer. *Mater Lett* 64 (2010) 2551–2554.
- [6] J. Zhang, Y. He, Y. Wang, J. Mao, X. Cui, Synthesis of a self-supporting faujasite zeolite membrane using geopolymer gel for separation of alcohol/water mixture, *Mater Lett* 116 (2014) 167–170.
- [7] N. Granizo, A. Palomo, A. Fernandez-Jiménez, Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics, *Ceram Int* 40 (2014) 8975–8985.
- [8] H. Takeda, S. Hashimoto, H. Yokoyama, S. Honda, Y. Iwamoto, Characterization of zeolite in zeolite-geopolymer hybrid bulk materials derived from kaolinitic clays, *Materials* 6 (2013) 1767–1778.
- [9] T. Bakharev, Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing, *Cem Concr Res* 35 (2005) 1224–1232.
- [10] Z. Zhang, H. Wang, Y. Zhu, A. Reid, J.L. Provis, F. Bullen, Using fly ash to partially substitute metakaolin in geopolymer synthesis, *Appl Clay Sci* 88-89 (2014) 194–201.
- [11] S. Yan, K. Sagoe-Crentsil, Properties of wastepaper sludge in geopolymer mortars for masonry applications, *J Environ Manage* 112 (2012) 27-32.
- [12] S. Donatello, C.R. Cheeseman, Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA):A review, *Waste Manage* 33 (2013) 2928–2940.
- [13] B.J. Zhan, C.S. Poon, Study on feasibility of reutilizing textile effluent sludge for producing concrete blocks, *J Clean Prod* 101 (2015) 174–179.
- [14] M. Cry, R. Idir, G. Escadeillas, Use of metakaolin to stabilize sewage sludge ash and municipal solid waste incineration fly ash in cement-based materials, *J Haz Mater* 243 (2012) 193-203.

- [15] N. Yamaguchi, K. Ikeda, Preparation of geopolymeric materials from sewage sludge slag with special emphasis to the matrix compositions, *J Ceram Soc Japan* 118 (2010) 107-112.
- [16] M.M. Tashima, J.L. Akasaki, J.L.P. Melges, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, M.V. Borrachero, Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}/\text{FCC}$  ratio on mechanical strength and microstructure, *Fuel* 108 (2013) 833–839.
- [17] S. Bosnar, J. Bronic, D. Brlek, B. Subotic, Chemically controlled particulate properties of zeolites: Towards the face-less particles of zeolite A. 2. Influence of aluminosilicate batch concentration and alkalinity of the reaction mixture (hydrogel) on the size and shape of zeolite A crystals, *Micropor Mesopor Mater* 142 (2011) 389-397.
- [18] J. Li, A. Corma, J. Yu, Synthesis of new zeolite structures, *Chem Soc Rev* 44 (2015) 7112-7127.

## 5 CONCLUSÃO

Em vista do objetivo desta pesquisa de avaliar a influência e a viabilidade do uso da CLE como material não-convencional na confecção de geopolímeros à base de metacaulim, e de modo geral impulsionar a reutilização e imobilização deste resíduo, tem-se as seguintes conclusões:

De acordo com os resultados de resistência à compressão para as amostras curadas à 65 °C, a incorporação de CLE em geopolímeros à base de metacaulim em até 20 % (em massa) promove uma menor perda de resistência mecânica (9,1 %), que foi identificada nos geopolímeros de metacaulim (16,8 %) para uma idade de cura superior a 3 dias. Além disso, os resultados indicam um comportamento similar entre os geopolímeros de sistemas binários MK/CLE e com apenas MK para idades inferiores a 3 dias. Estes resultados permitem concluir que a incorporação de CLE em geopolímeros de metacaulim não prejudica o desenvolvimento mecânico destes materiais. Em consideração as amostras curadas à temperatura ambiente (25°C), a incorporação de até 10% de CLE em substituição ao MK é uma interessante alternativa, uma vez que, os resultados de resistência à compressão mostraram comportamentos mecânicos semelhantes entre os sistemas binários MK/CLE e aqueles com apenas MK.

Portanto, o uso da CLE na composição de aglomerantes de baixo teor de cálcio ativados alcalinamente (geopolímeros), pode ser uma alternativa, do ponto de vista mecânico, promissora para a produção desses materiais em busca da redução do consumo de cimento Portland. Além disso, do ponto de vista ambiental, uma vez que se retira o resíduo contaminante do meio ambiente e o imobiliza numa matriz aglomerante, a produção de geopolímeros com incorporação de CLE é uma medida adequada e desejável num ciclo de sustentabilidade.

## **6 PROPOSTAS FUTURAS**

A fim de explorar e expandir o conhecimento sobre o comportamento dos geopolímeros à base de metacaulim com incorporação de CLE, fica proposto estudos futuros com análises mecânicas nas matrizes geopoliméricas para idades mais avançadas, com variações das condições de cura considerando períodos em banho térmico e em câmara úmida à temperatura ambiente. Além disso, para melhor avaliar a influência da CLE nas propriedades mecânicas destes aglomerantes, fica proposto estudos com incremento na matriz aglomerante de um material inerte no lugar da CLE nas mesmas proporções e características físicas para, assim, estabelecer um componente de referência.

## REFERÊNCIAS

- ADAMIEC, P.; BENEZET, J.-C.; BENHASSAINE, A. Pozzolanic reactivity of silico-aluminous fly ash. **Particuology**, Amsterdam, v. 6, n. 2, p. 93–98, abr. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1674200108000278>>. Acesso em: 6 fev. 2016.
- AHMARI, S.; ZHANG, L. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 29, p. 323–331, 2012.
- AHMARI, S.; ZHANG, L. Durability and leaching behavior of mine tailings-based geopolymer bricks. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 44, p. 743–750, 2013a.
- AHMARI, S.; ZHANG, L. Utilization of cement kiln dust (CKD) to enhance mine tailings-based geopolymer bricks. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 40, p. 1002–1011, 2013b.
- ALANAZI, H.; YANG, M.; ZHANG, D.; GAO, Z. (Jerry). Bond strength of PCC pavement repairs using metakaolin-based geopolymer mortar. **Cement and Concrete Composites**, Kidlington, v. 65, p. 75–82, jan. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946515300366>>. Acesso em: 28 nov. 2015.
- AREDES, F. G. M.; CAMPOS, T. M. B.; MACHADO, J. P. B.; SAKANE, K. K.; THIM, G. P.; BRUNELLI, D. D. Effect of cure temperature on the formation of metakaolinite-based geopolymer. **Ceramics International**, Kidlington, v. 41, n. 6, p. 7302–7311, jul. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215002412>>. Acesso em: 13 nov. 2015.
- BAEZA, F.; PAYÁ, J.; GALAO, O.; SAVAL, J. M.; GARCÉS, P. Blending of industrial waste from different sources as partial substitution of Portland cement in pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 66, p. 645–653, set. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814005911>>. Acesso em: 22 ago. 2016.
- BAEZA-BROTONS, F.; GARCÉS, P.; PAYÁ, J.; SAVAL, J. M. Portland cement systems with addition of sewage sludge ash. Application in concretes for the manufacture of blocks. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 82, p. 112–124, nov. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261400660X>>. Acesso em: 16 jan. 2016.
- BARBIERI, L.; ANDREOLA, F.; LANCELLOTTI, I.; TAURINO, R. Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks. **Waste Management**, Kidlington, v. 33, n. 11, p. 2307–2315, 2013.

BRASIL. **Lei nº 12.305/2010, 2 de agosto de 2010.** Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, DF, 2010. Disponível em: <<http://www.justicaeleitoral.jus.br/arquivos/lei-12-305-2010-pnrs/view>>. Acesso em: 02 maio 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Política Nacional de Resíduos Sólidos.** Brasília, DF, 2016. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos>>. Acesso em: 5 jul. 2016.

BRASMIX. **A tecnologia do concreto.** São Jose do Rio Preto – ETE, 2010. Disponível em: <<http://www.brasmix.com.br/interna.php?referencia=obras&sit=&obra=104>>. Acesso em: 07 jun. 2016.

CALLISTER JÚNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. A estrutura dos sólidos cristalinos. In: CALLISTER JÚNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. p. 44-89.

CASTALDELLI, V. N.; MORAES, J. C. B.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; TASHIMA, M. M. Study of the binary system fly ash/sugarcane bagasse ash (FA/SCBA) in SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O alkali-activated binders. **Fuel**, Houston, v. 174, p. 307-316, 2016.

CHEN, L.; LIN, D. F. Applications of sewage sludge ash and nano-SiO<sub>2</sub> to manufacture tile as construction material. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 23, n. 11, p. 3312–3320, nov. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061809002220>>. Acesso em: 6 fev. 2016.

CHEN, M.; BLANC, D.; GAUTIER, M.; MEHU, J.; GOURDON, R. Environmental and technical assessments of the potential utilization of sewage sludge ashes (SSAs) as secondary raw materials in construction. **Waste management**, New York, v. 33, n. 5, p. 1268–75, maio 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X13000123>>. Acesso em: 6 fev. 2016.

CORCORAN, E., NELLEMAN, C., BAKER, E., BOS, R., OSBORN, D., SAVELLI, H. **Sick Water?:** he central role of wastewater management in sustainable development: a rapid response assessment. Nairobi: United Nations Environment Programme, 2010.

CUSIDÓ, J. A.; CREMADES, L. V. Environmental effects of using clay bricks produced with sewage sludge: leachability and toxicity studies. **Waste management**, New York, v. 32, n. 6, p. 1202–8, jun. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X11005940>>. Acesso em: 10 fev. 2016.

CYR, M.; COUTAND, M.; CLASTRES, P. Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 37, n. 8, p. 1278–1289, ago. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607000956>>. Acesso em: 6 fev. 2016.

CYR, M.; IDIR, R.; ESCADEILLAS, G. Use of metakaolin to stabilize sewage sludge ash and municipal solid waste incineration fly ash in cement-based materials. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 243, p. 193–203, dez. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412010242>>. Acesso em: 14 jan. 2016.

DONATELLO, S.; CHEESEMAN, C. R. Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): a review. **Waste management**, New York, v. 33, n. 11, p. 2328–40, nov. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X13002559>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

FANG, P.; TANG, Z.-J.; HUANG, J.-H.; CEN, C.-P.; TANG, Z.-X.; CHEN, X.-B. Using sewage sludge as a denitration agent and secondary fuel in a cement plant: A case study. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 137, p. 1–7, set. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382015001241>>. Acesso em: 15 jul. 2016.

FILLENWARTH, B. A.; SASTRY, S. M. L. Development of a predictive optimization model for the compressive strength of sodium activated fly ash based geopolymer pastes. **Fuel**, Houston, v. 147, p. 141–146, maio 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115000435>>. Acesso em: 31 dez. 2015.

FONTES, C. M. A. **Potencialidades da cinza de lodo de esgoto de estações de tratamento de esgotos como material suplementar para a produção de concretos com cimento Portland**. 2008. 120 f. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

GARCÉS, P.; PÉREZ CARRIÓN, M.; GARCÍA-ALCOCEL, E.; PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V. Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash. **Waste management**, New York, v. 28, n. 12, p. 2495–502, dez. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X08000779>>. Acesso em: 12 dez. 2016.

GHAZOUNI, A.; JOUSSEIN, E.; SAMET, B.; BAKLOUTI, S.; ROSSIGNOL, S. Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 410, p. 127–134, fev. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309314006619>>. Acesso em: 6 out. 2015.

GUERRERO, L. A.; MAAS, G.; HOGLAND, W. Solid waste management challenges for cities in developing countries. **Waste management**, New York, v. 33, n. 1, p. 220–32, jan. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X12004205>>. Acesso em: 9 nov. 2016.

FIGUEIREDO, F. F. Similitudes na gestão dos resíduos sólidos urbanos em países centrais e periféricos. **Biblio 3W. Revista Bibliográfica de Geografía y Ciencias Sociales**, Barcelona, v. 17, n. 975, 2012.

HE, J.; JIE, Y.; ZHANG, J.; YU, Y.; ZHANG, G. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, p. 108–118, mar. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946512002363>>. Acesso em: 15 abr. 2016.

HEAH, C. Y.; KAMARUDIN, H.; BAKRI, A. M. M. AI; BINHUSSAIN, M.; LUQMAN, M.; NIZAR, I. K.; RUZAIDI, C. M.; LIEW, Y. M. Effect of Curing Profile on Kaolin-based Geopolymers. **Physics Procedia**, Amsterdam, v. 22, p. 305–311, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389211007024>>. Acesso em: 22 nov. 2016.

IBRAHIM, M. I. M. Estimating the sustainability returns of recycling construction waste from building projects. **Sustainable Cities and Society**, Amsterdam, v. 23, p. 78–93, 2016.

IKEHATA, K.; LIU, Y. Land disposal of wastes. In: NRIAGU, J. O. **Encyclopedia of environmental health**. Amsterdam: Elsevier, [2016]. p. 353–361.

IMBABI, M. S.; CARRIGAN, C.; MCKENNA, S. Trends and developments in green cement and concrete technology. **International Journal of Sustainable Built Environment**, Amsterdam, v. 1, n. 2, p. 194–216, dez. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212609013000071>>. Acesso em: 24 set. 2016.

INGUNZA, M. P. D.; TINÔCO, J. D.; LIMA, A. D.; SANTOS JUNIOR, O. F.; NASCIMENTO, R. M. Caracterização de lodo de estação de tratamento de esgoto com vistas ao reúso na indústria cerâmica. In: CONGRESO DE LA ASOCIACIÓN INTERAMERICANA DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 30., 2006, Punta del Este. **Anais...** [S. l.: s. n.], 2006. p. 1-10.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000**. Rio de Janeiro, 2000. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/>>. Acesso em: 23 maio 2016.

JOHN, V. M. **Reciclagem de resíduos na construção civil**: contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento. São Paulo. 2000. 102 f. Tese (Livre docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

KENNE DIFFO, B. B.; ELIMBI, A.; CYR, M.; DIKA MANGA, J.; TCHAKOUTE KOUAMO, H. Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. **Journal of Asian Ceramic Societies**, Tokyo, v. 3, n. 1, p. 130–138, mar. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2187076414001225>>. Acesso em: 6 jan. 2016.

KLIOPOVA, I.; MAKARSKIENĖ, K. Improving material and energy recovery from the sewage sludge and biomass residues. **Waste management**, New York, v. 36, p. 269–76, mar. 2015. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X14005145>>. Acesso em: 29 nov. 2016.

KOMNITSAS, K. A. Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. **Procedia Engineering**, Amsterdam, v. 21, p. 1023–1032, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705811049423>>. Acesso em: 8 abr. 2016.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**, Kidlington, v. 20, n. 14, p. 1261–1277, nov. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089268750700204X>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D.; VLACHOU, A.; BARTZAS, G.; GALETAKIS, M. Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. **Advanced Powder Technology**, Amsterdam, v. 26, n. 2, p. 368–376, 2015.

KUENZEL, C.; LI, L.; VANDEPERRE, L.; BOCCACCINI, A. R.; CHEESEMAN, C. R. Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 66, p. 442–446, set. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181400542X>>. Acesso em: 19 set. 2015.

LEE, N. K.; KHALID, H. R.; LEE, H. K. Synthesis of mesoporous geopolymers containing zeolite phases by a hydrothermal treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 229, p. 22–30, jul. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181116301081>>. Acesso em: 18 maio. 2016.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v. 40, n. 9, p. 1341–1349, 2010.

LIZCANO, M.; GONZALEZ, A.; BASU, S.; LOZANO, K.; RADOVIC, M. Effects of water content and chemical composition on structural properties of alkaline activated metakaolin-based geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, Ann Arbor, v. 95, n. 7, p. 2169–2177, 2012.

LOGESH KUMAR, M.; REVATHI, V. Metakaolin bottom ash blend geopolymer mortar – A feasibility study. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 114, p. 1–5, 2016.

LYNN, C. J.; DHIR, R. K.; GHATAORA, G. S.; WEST, R. P. Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 98, p. 767–779, 2015.

MADLOOL, N. A.; SAIDUR, R.; HOSSAIN, M. S.; RAHIM, N. A. A critical review on energy use and savings in the cement industries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kidlington, v. 15, n. 4, p. 2042–2060, maio 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111000207>>. Acesso em: 4 dez. 2016.

McCORMICK, A.V.; BELL, A.T. The solution chemistry of zeolite precursors. **Catalysis Reviews**, New York, v. 31, p. 97-127, 1989.

MIKULČIĆ, H.; KLEMEŠ, J. J.; VUJANOVIĆ, M.; URBANIEC, K.; DUIĆ, N. Reducing greenhouse gasses emissions by fostering the deployment of alternative raw materials and energy sources in the cleaner cement manufacturing process. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 136, part. B, p. 119-132, 2016.

MOHD SALAHUDDIN, M. B.; NORKHAIRUNNISA, M.; MUSTAPHA, F. A review on thermophysical evaluation of alkali-activated geopolymers. **Ceramics International**, Kidlington, v. 41, n. 3, p. 4273–4281, abr. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214018847>>. Acesso em: 15 ago. 2015.

MONZÓ, J.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V; GIRBÉS, I. Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars. **Waste management**, New York, v. 23, n. 4, p. 373–81, jan. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X03000345>>. Acesso em: 16 mar. 2016.

MORA, J. C.; BAEZA, A.; ROBLES, B.; SANZ, J. Assessment for the management of NORM wastes in conventional hazardous and nonhazardous waste landfills. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 310, p. 161–169, 2016.

MORAES, J. C. B. **Utilização da cinza de folha de cana-de-açúcar como material pozolânico em matrizes cimentantes**. 2015. 74 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/handle/11449/124469>>. Acesso em: 04 mar. 2016.

NAAMANE, S.; RAIS, Z.; TALEB, M. The effectiveness of the incineration of sewage sludge on the evolution of physicochemical and mechanical properties of Portland cement. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 112, p. 783–789, 2016.

NIMWINYA, E.; ARJHARN, W.; HORPIBULSUK, S.; PHOO-NGERNKHAM, T.; POOWANCUM, A. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 119, p. 128–134, 2016.

NOOR-UL-AMIN; FAISAL, M.; MUHAMMAD, K.; GUL, S. Synthesis and characterization of geopolymer from bagasse bottom ash, waste of sugar industries and naturally available china clay. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 129, p. 491–495, 2016.

NOWAK, B.; ASCHENBRENNER, P.; WINTER, F. Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash — A comparison. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 105, p. 195–201, jan. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382011002487>>. Acesso em: 6 fev. 2016.

ODA, J.; AKIMOTO, K.; TOMODA, T.; NAGASHIMA, M.; WADA, K.; SANO, F. International comparisons of energy efficiency in power, steel, and cement industries. **Energy Policy**, London, v. 44, p. 118–129, maio 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421512000298>>. Acesso em: 9 set. 2016.

OZER, I.; SOYER-UZUN, S. Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. **Ceramics International**, Kidlington, v. 41, n. 8, p. 10192–10198, set. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215008810>>. Acesso em: 21 ago. 2015.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Reusing ceramic wastes in concrete. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 24, n. 5, p. 832–838, maio 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061809003602>>. Acesso em: 25 nov. 2015.

PAN, S.-C.; TSENG, D.-H.; LEE, C.-C.; LEE, C. Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 33, n. 11, p. 1749–1754, nov. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603001650>>. Acesso em: 6 out. 2016.

PARIS, J. M.; ROESSLER, J. G.; FERRARO, C. C.; DEFORD, H. D.; TOWNSEND, T. G. A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 121, p. 1–18, 2016.

PAULA JUNIOR, D. R.; MORAES, L. M.; CAMARGO, S. A. R.; NOUR, E. A. A.; ROSTON, D. M. Estabilização de lodos de esgoto utilizando reatores anaeróbios sequenciais (Sistema RAS), **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, São Paulo, n. 1, p. 40-46, 2005.

PAYÁ, J. La “transmutación” sostenible de los residuos para nuevas materias primas en el ámbito del concreto. **Dyna**, Medellín, v. 79, n. 175, p. 38–47, 2012. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49624956007>>. Acesso em: 15 dez. 2016.

PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; SORIANO, L.; TASHIMA, M. M. A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 74, p. 223–225, 2012.

PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V., TASHIMA, M. M. Reuse of aluminosilicate industrial waste materials in the production of alkali-activated concrete binders. In: PACHECO-TORGAL, F., LABRINCHA, J. A., LEONELLI, C., PALOMO, A., CHINDAPRASIRT, P. **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes**. Kingdom: Woodhead Publishing, 2015. P. 487-518.

PEDROZA, M.M., VIEIRA, G. E. G., SOUZA, J. F., PICKLER, A. C., LEAL, E. R. M., MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto: uma revisão. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v.11, n.16, p. 89-188, jul/dez. 2010. Disponível em: <<http://www.liberato.com.br/upload/arquivos/0121121014101925.pdf>>. Acesso em: 21 ago. 2015.

PEREIRA-DE-OLIVEIRA, L. A.; CASTRO-GOMES, J. P.; SANTOS, P. M. S. The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 31, p. 197–203, jun. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812000062>>. Acesso em: 30 out. 2015.

PEYS, A.; RAHIER, H.; PONTIKES, Y. Potassium-rich biomass ashes as activators in metakaolin-based inorganic polymers. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 119, p. 401–409, jan. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913171530168X>>. Acesso em: 20 fev. 2016.

PROGRAMA CIDADES SUSTENTÁVEIS. **Cidade sustentável**. [S. l.: s. n.], 2016. Disponível em: <<http://www.cidadessustentaveis.org.br/boas-praticas/gestao-de-residuos-na-alemanha>>. Acesso em: 5 jul. 2016.

PINTO, A. T. Sistemas ligantes antigos e modernos. In: PINTO, A. T. **Sistemas ligantes obtidos por ativação alcalina do metacaulino**. Guimarães, Braga. Ed. Universidade do Minho, 2004. Disponível em:<<http://hdl.handle.net/1822/671>>. Acesso em: 01 dez. 2016.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? **Materials and Structures**, Dordrecht, v. 47, n. 1-2, p. 11–25, 5 jan. 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1617/s11527-013-0211-5>>. Acesso em: 28 jun. 2016.

PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology. **Chemical Engineering Research and Design**, London, v. 83, n. 7, p. 853–860, jul. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876205727738>>. Acesso em: 11 jul. 2016.

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 78, p. 110–125, jun. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615001192>>. Acesso em: 1 dez. 2016.

QIAN, L.; WANG, S.; XU, D.; GUO, Y.; TANG, X.; WANG, L. Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review. **Water Research**, London, v. 89, p. 118–131, 2016.

RAHMAN, A.; RASUL, M. G.; KHAN, M. M. K.; SHARMA, S. Recent development on the uses of alternative fuels in cement manufacturing process. **Fuel**, Houston, v. 145, p. 84–99, dez. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114012381>>. Acesso em: 2 jan. 2016.

RASHAD, A. M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 41, p. 303–318, abr. 2013a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812009543>>. Acesso em: 24 ago. 2016.

RASHAD, A. M. Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer – An overview. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 41, p. 751–765, abr. 2013b. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812009877>>. Acesso em: 20 nov. 2016.

REIG, L.; TASHIMA, M. M.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; CHEESEMAN, C. R.; PAYÁ, J. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 43, p. 98–106, jun. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813001013>>. Acesso em: 14 nov. 2015.

RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; GEHMAN, J. D.; MONZÓ, J. M.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V. Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process. **Fuel**, Houston, v. 109, p. 493–502, 2013.

ROVNANÍK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 24, n. 7, p. 1176–1183, jul. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061809004346>>. Acesso em: 16 jun. 2016.

SANTINI JR, M.; Tashima. M.M.; Soriano, L.; Payá, J.; BORRACHERO, M. V. Caracterização de aglomerantes ativados alcalinamente a partir da cinza de lodo de esgoto e escória de alto forno. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 57. 2015, Bonito-MS. **Anais**. São Paulo: Ibracon, 2015. v. 1. p. 1-15.

SARKAR, M.; DANA, K.; DAS, S. Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 1098, p. 110–118, out. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286015300090>>. Acesso em: 19 ago. 2015.

SHAFIGH, P.; MAHMUD, H. Bin; JUMAAT, M. Z.; ZARGAR, M. Agricultural wastes as aggregate in concrete mixtures: a review. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 53, p. 110–117, fev. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813011070>>. Acesso em: 20 jun. 2016.

SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 41, n. 7, p. 750–763, jul. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611000925>>. Acesso em: 9 dez. 2016.

SINDICATO NACIONAL DA INDUSTRIA DO CIMENTO. **Relatório anual**. Rio de Janeiro, 2013. [S. l: s. n.]. Disponível em: <<http://www.snac.org.br/pdf/RelatorioAnual2013final.pdf>>. Acesso em: 5 jul. 2016.

SINGH, B.; ISHWARYA, G.; GUPTA, M.; BHATTACHARYYA, S. K. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 85, p. 78–90, jun. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815002834>>. Acesso em: 31 dez. 2015.

SMOL, M.; KULCZYCKA, J.; HENCLIK, A.; GORAZDA, K.; WZOREK, Z. The possible use of sewage sludge ash (SSA) in the construction industry as a way towards a circular economy. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 95, p. 45–54, fev. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261500164X>>. Acesso em: 10 mar. 2016.

SUN, Z.; CUI, H.; AN, H.; TAO, D.; XU, Y.; ZHAI, J.; LI, Q. Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 49, p. 281–287, 2013.

TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L.; CASTALDELLI, V. N.; SORIANO, L.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V. New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC) Materials Letters. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 80, p. 50-52, 2012.

TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; SORIANO, L.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V. Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure. **Fuel**, Houston, v. 108, p. 833–839, 2013.

TASHIMA, M.M.; FIORITI, C.F.; AKASAKI, J.L. ; Payá, J.; SOUZA, L.C ; MELGES, J.L.P. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa, método de produção e atividade pozolânica. **Ambiente Construído**, São Paulo, v. 12, p. 151-163, 2012.

TCHAKOUTE, H. K.; RÜSCHER, C. H.; DJOBO, J. N. Y.; KENNE, B. B. D.; NJOPWOUO, D. Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 107, p. 188–194, abr. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913171500040X>>. Acesso em: 21 ago. 2016.

- TIPPAYASAM, C.; BALLYORE, P.; THAVORNITI, P.; KAMSEU, E.; LEONELLI, C.; CHINDAPRASIRT, P.; CHAYSUWAN, D. Potassium alkali concentration and heat treatment affected metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 104, p. 293–297, fev. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815306528>>. Acesso em: 22 dez. 2016.
- TOPÇU, İ. B.; TOPRAK, M. U.; UYGUNOĞLU, T. Durability and microstructure characteristics of alkali activated coal bottom ash geopolymer cement. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 81, p. 211–217, 2014.
- VÁSQUEZ, A.; CÁRDENAS, V.; ROBAYO, R. A.; DE GUTIÉRREZ, R. M. Geopolymer based on concrete demolition waste. **Advanced Powder Technology**, Amsterdam, v. 27, n. 4, p. 1173-1179, 2016.
- WANG, L., SKJEVRAK, G., HUSTAD, J.E., GRØNLI, M.G. Sintering characteristics of sewage sludge ashes at elevated temperatures. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 96, p. 88–97, abr. 2012.
- XIE, T.; OZBAKKALOGLU, T. Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature. **Ceramics International**, Kidlington, v. 41, n. 4, p. 5945–5958, 2015.
- YAMAGUCHI, N.; IKEDA, K. Preparation of geopolymeric materials from sewage sludge slag with special emphasis to the matrix compositions. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, Tokyo, v. 1182, p. 107–112, 2010.
- ZHANG, C., WANG, S., ZHU, W., LIU, Q., OHKI, T. Influence of initial water content on cement solidification effect of dredged material. **Rock and Soil Mechanics**, Pfaffikon, v. 29, p. 567-570, 2008.
- ZHANG, Z. H.; ZHU, H. J.; ZHOU, C. H.; WANG, H. Geopolymer from kaolin in China: An overview. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 119, p. 31–41, maio 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913171500174X>>. Acesso em: 27 nov. 2016.
- ZHUANG, X. Y.; CHEN, L.; KOMARNENI, S.; ZHOU, C. H.; TONG, D. S.; YANG, H. M.; YU, W. H.; WANG, H. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 125, p. 253–267, 2016.