



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**UTILIZAÇÃO DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA
PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS**

AEDJOTA MATOS DE JESUS

MANAUS

2018

AEDJOTA MATOS DE JESUS

**UTILIZAÇÃO DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA
PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração Materiais e Componentes de Construção.

Orientadora: Dr^a. Adalena Kennedy Vieira

Coorientador: Dr. Raimundo Kennedy Vieira

MANAUS
2018

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

J58u Jesus, Aedjota Matos de Jesus
Utilização de lodo de estação de tratamento de água para
produção de geopolímeros / Aedjota Matos de Jesus Jesus. 2018
50 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Adalena Kennedy Vieira
Coorientador: Raimundo Kennedy Vieira
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade
Federal do Amazonas.

1. Geopolímero. 2. Lodo de estação de tratamento de água. 3.
Resíduos industriais. 4. Ativação alcalina. I. Vieira, Adalena
Kennedy II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

AEDJOTA MATOS DE JESUS

**UTILIZAÇÃO DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA
PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS**

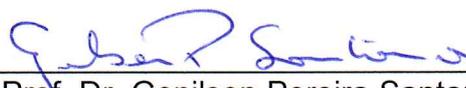
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração Materiais e Componentes de Construção.

Aprovada em 28 de novembro de 2018.

Banca Examinadora



Prof. Dr. Raimundo Kennedy Vieira, Presidente.
Universidade Federal do Amazonas



Prof. Dr. Genilson Pereira Santana, Membro.
Universidade Federal do Amazonas



Prof. Dr. Raimundo Humberto Cavalcante Lima, Membro.
Universidade Federal do Amazonas

DEDICATÓRIA

*A minha família, que sempre me apoiou:
meu pai, Antônio Edmilson de Jesus,
minha avó, Raimunda Mantos da Silva
minha esposa, Naiara Gomes da Silva
meus irmãos, Ênio Matos da Silva,
Antomilson Matos de Jesus (em memória)
e Rangel Matos de Jesus.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Amazonas pela acolhida nesta trajetória, em especial a Professora Dra. Virginia Giacon pelo amparo dado durante o ingresso no programa.

À minha esposa, Naiara Gomes da Silva, que acreditou em mim nesta jornada e me acompanhou vindo para Manaus. Participou ativamente, me ajudando na realização dos ensaios e experimentos e me apoiando nas minhas decisões. Obrigado, meu amor!

Ao meu pai, Antônio Edmilson de Jesus, por tudo o que fez e ainda faz por mim, por me apoiar nos estudos e, mesmo de longe, ainda me ajuda.

Aos professores e orientadores, Dr. Raimundo Kennedy Vieira e Dra. Adalena Kennedy Vieira, pela orientação, contribuições e compartilhamento da ideia que se tornou este trabalho, por ensinarem o caminho da pesquisa, e pelos muitos momentos de aprendizagem. Muito obrigado, professores!

Ao professor Dr. Genilson Santana, pelos ensinamentos sobre metodologia da pesquisa e a forma da escrita científica, que conseqüentemente muito contribuiu para desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Raimundo Humberto Lima, pela sua disposição em ajudar e pelo apoio com o laboratório, sua ajuda contribuiu imensuravelmente para conclusão deste trabalho. Obrigado, Professor Humberto!

À CAPES, pela concessão da bolsa que possibilitou minha dedicação exclusiva ao mestrado, possibilitando ingressar nesta jornada.

Aos amigos do mestrado, Eugênio Renoir e Sara Santarém, pelas incontáveis ajudas, pelos momentos de descontração, pelos conhecimentos compartilhados e por sempre estarem disponíveis a ajudarem.

Ao meu amigo Pietro Maria, que mesmo de longe, sempre esteve interessado e preocupado comigo e minha pesquisa. Obrigado, meu amigo!

Aos técnicos de laboratórios Diogo e Miesio, respectivamente dos laboratórios de Materiais da Amazônia e Compósitos (LaMAC) e de Materiais (LabMat) da UFAM, pela realização dos ensaios tecnológicos de caracterização.

Aos motoristas do Ônibus Integração, pela ajuda e pelos dias de companhia nas primeiras horas da manhã a caminho da UFAM.

A todas as pessoas e colegas do mestrado, que direta ou indiretamente colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Os geopolímeros são materiais cimentícios obtidos por ativação alcalina de precursor sólido amorfo rico em sílica e alumina. Neste estudo são avaliadas as propriedades físicas e mecânicas dos geopolímeros obtidos a partir de Lodo de Estação de Tratamento de Água (LETA) calcinado. Para tanto, foi analisada a influência da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nas propriedades dos geopolímeros, no qual foi empregado como ativador alcalino o silicato de sódio obtido pela dissolução de sílica ativa em solução de hidróxido de sódio de 10 mol.L^{-1} . O LETA foi coletado em Manaus, beneficiado mecânica e termicamente de modo a reduzir a granulometria e a carga orgânica, respectivamente. Constatou-se que a calcinação a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora foi eficiente para mudar a estrutura cristalina do caulim presente no LETA. Os geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado apresentaram baixos valores de massa específica e tempo de pega, elevados valores para porosidade, absorção de água e resistência à compressão. Neste trabalho analisou-se o potencial do uso de LETA calcinado para produção de geopolímeros, cujo resultado sugere a compatibilidade no desenvolvimento desse material.

Palavras-chave: Geopolímero. Lodo de estação de tratamento de água. Resíduos industriais. Ativação alcalina.

ABSTRACT

Geopolymers are cementitious materials obtained by the alkaline activation of amorphous solid precursor rich in silica and alumina. In this study the physical and mechanical properties of the geopolymers obtained from calcined Water Treatment Station Sludge (WTSS) are evaluated. The influence of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio on the properties of the geopolymers was analyzed in which the sodium silicate obtained by the dissolution of active silica in 10 mol.L^{-1} sodium hydroxide solution was used as alkaline activator. The WTSS was collected in Manaus, benefiting mechanically and thermally in order to reduce particle size and organic load, respectively. It was found that calcination at 750°C for one hour was efficient to change the crystal structure of kaolin present in the WTSS. The geopolymers obtained from calcined WTSS presented low values of specific mass and time of handle, high values for porosity, water absorption and resistance to compression. In this work the potential of the use of calcined WTSS for the production of geopolymers was analyzed, whose result suggests the compatibility in the development of this material.

Keywords: Geopolymer. Sludge from water treatment plant. Industrial waste. Alkaline activation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	4
1.1.1 Objetivo geral	4
1.1.2 Objetivos específicos.....	4
1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	5
2 METODOLOGIA COMPLEMENTAR	6
2.1 MATERIAIS	6
2.1.1 Lodo de Estação de Tratamento de Água	6
2.1.2 Ativador alcalino	7
2.2 DOSAGEM E PREPARAÇÃO DO GEOPOLÍMERO	7
2.3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	9
2.3.1 Fluorescência de fluorescência de raios X – FRX	10
2.3.2 Difractometria de raios X – DRX.....	11
2.3.3 Análises térmicas – TG/DTA	12
2.3.4 Massa específica.....	12
2.3.5 Tempo de pega.....	13
2.3.6 Absorção de água e porosidade.....	14
2.3.7 Resistência à compressão.....	14
3 ARTIGO CIENTÍFICO	Erro! Indicador não definido.
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	22
4.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	23
REFERÊNCIAS	24

1 INTRODUÇÃO

A produção do cimento Portland envolve elevadas temperaturas para obtenção do clínquer, o que demanda uma grande quantidade de energia e emite gases de efeito estufa, e a construção civil tem buscado nos últimos anos alternativas para substituí-lo (FAN et al., 2018; POOWANCUM; NIMWINYA; HORPIBULSUK, 2015). Para tanto, o geopolímero é material cimentício inovador e alternativo para substituição do cimento Portland (DAVIDOVITS, 2013).

Quando comparado com cimento Portland, os geopolímeros apresentam propriedades superiores, uma vez que possui elevada resistência mecânica, durabilidade, baixa retração, absorção de água, porosidade e resistência ao fogo, resistência à corrosão química e a abrasão (HORPIBULSUK et al., 2015; ZHANG et al., 2016) e não apresenta reação álcali-agregado, patologia comum em cimento Portland (DAVIDOVITS, 2013).

Geopolímeros também conhecido como de polissialatos ou polímeros inorgânicos (PROVIS, 2014) e são obtidos por meio de uma da reação de geopolimerização, na qual ocorre ativação alcalina de materiais naturais de origem geológica com elevados teores de aluminossilicato (RAMASAMY et al., 2015).

Portanto, a geopolimerização é a reação de síntese do geopolímero, na qual ocorre a transformação do precursor sólido do geopolímero, fonte de aluminossilicato e silicatos, em gel na presença de uma solução alcalina forte ativadora geralmente a base de sódio ou potássio (GLID et al., 2017; LONGHI et al., 2016).

A reação de geopolimerização pode ser ilustrada resumidamente pelo modelo conceitual de Duxson et al. (2007), que explica os mecanismos da reação, conforme mostra Figura 1.1.

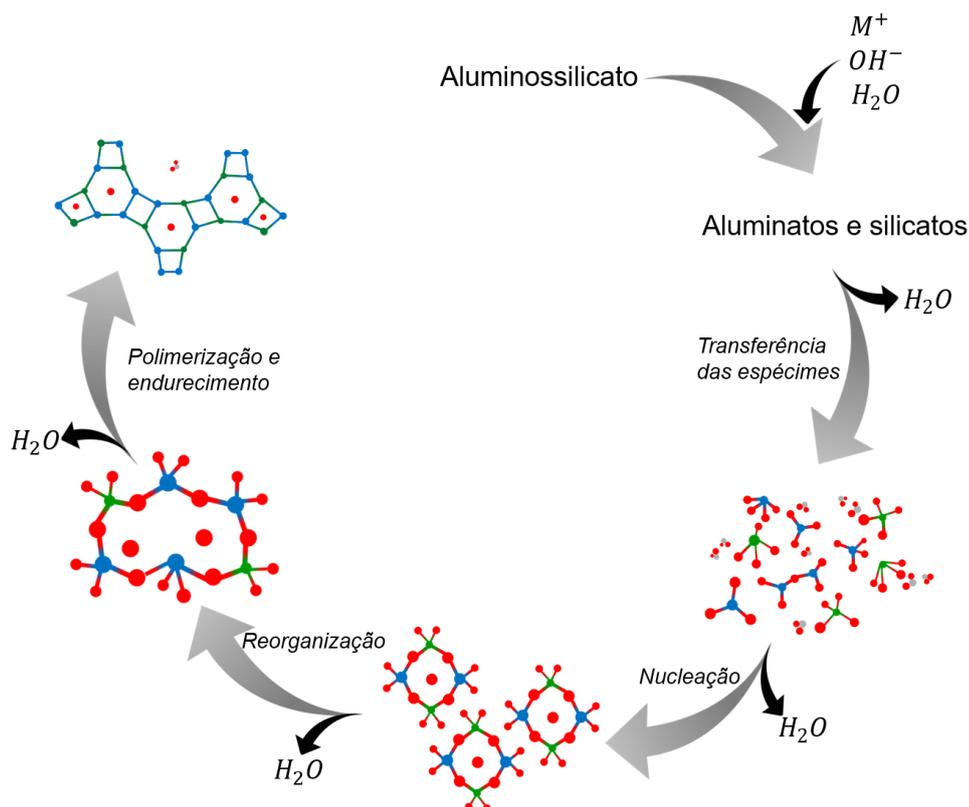


Figura 1.1 - Modelo conceitual de geopolimerização.
 Fonte: DUXSON et al., 2007 (adaptado).

Observa-se que durante a geopolimerização, o aluminossilicato ao entrar em contato com uma solução ativadora promove a policondensação, nas quais os aluminatos e silicatos transformam-se em uma estrutura polimérica de Si-O-Al tetraédrica, posteriormente ocorre a nucleação das estruturas tetraédricas, e por fim, na fase final ocorre a precipitação e condensação, caracterizada pelo endurecimento do geopolímero (DOUIRI et al., 2017; KUENZEL et al., 2014; OZER; SOYER-UZUN, 2015).

Um dos parâmetros investigados sobre a síntese de geopolímeros é a relação molar SiO_2/Al_2O_3 , sendo recomendado valores entre 3 e 4 (DAVIDOVITS, 2013; ZHANG et al., 2014). Esta relação influencia na nucleação da rede geopolimérica, na qual uma maior disponibilidade de sílica (sílica dissolvida inicialmente presente como solução de ativação de silicato alcalino) promove a nucleação das partículas de sílica não reagidas, uma vez que os primeiros encontros entre sílica e alumina não são dependentes da liberação de sílica por dissolução nesses materiais (HAJIMOHAMMADI; PROVIS; VAN DEVENTER, 2011).

Consequentemente, a maneira como ocorre a nucleação interfere na velocidade da precipitação do geopolímero (endurecimento da pasta geopolimérica),

enquanto há uma elevada disponibilidade de alumina, expressa em uma baixa razão molar entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do material precursor, promove a redução no tempo de pega (GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017; NIMWINYA et al., 2015a).

Entre os insumos com maior potencial de aplicação para produção de geopolímeros destacam-se as argilas cauliníticas, também conhecido como caulim (HOUNSI et al., 2014; LONGHI et al., 2016). Housi et al. (2014) desenvolveram geopolímeros de elevada resistência a partir de caulim calcinado com baixa taxa de aquecimento, enquanto que Longhi et al. (2016) avaliaram o uso de lodo caulinítico, um material rico em caulim, para produção de geopolímeros.

No entanto, nos últimos anos os geopolímeros têm representado uma alternativa ambiental e economicamente viável para absorção de resíduos, tais como aqueles provenientes de processamento de minérios (HUANG et al., 2018; SUN et al., 2014), de termoelétrica (PHETCHUAY et al., 2014, 2016), da agroindústria (NOOR-UL-AMIN et al., 2016) e sólidos urbanos (YANG et al., 2017). Huang et al. (2018) e Sun et al. (2014) utilizaram resíduo de processamento de minério de cromita para produção de geopolímeros como forma de imobilizar o cromo. Phetchuay et al. (2014, 2016) utilizaram o carbureto de cálcio oriundo de termoelétricas para síntese de geopolímeros. Noor-UI-Amin et al. (2016) utilizaram cinza de bagaço combinado com argila calcinada para produzirem geopolímeros. Yang et al. (2017) produziram geopolímeros a partir das cinzas da incineração de resíduos sólidos urbanos.

Outro resíduo também bastante utilizado como precursor sólido para síntese de geopolímero é o lodo de estação de tratamento de água (GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017; HORPIBULSUK et al., 2015; NIMWINYA et al., 2015b; POOWANCUM; NIMWINYA; HORPIBULSUK, 2015; SUKSIRIPATTANAPONG et al., 2015a, 2015b; WAIJAREAN et al., 2014; WAIJAREAN; ASAVAPISIT; SOMBATSOMPOP, 2014), cujos geopolímeros obtidos a partir de LETA apresentaram propriedades similares às matrizes cimentícias obtidas de cimento Portland. Neste sentido, o uso de LETA para produção de geopolímero representa alternativa de destinação ambientalmente viável para este tipo de resíduo.

Geraldo, Fernandes e Camarini (2017) produziram geopolímeros utilizando lodo de tratamento de água não calcinada como substituição parcial do metacaulim. Horpibulsuk et al. (2015) utilizaram lamas de tratamento de água combinados com

cinzas volantes para o desenvolvimento de geopolímero para ser empregado em alvenaria sustentáveis. Poowancum, Nimwinya e Horpibulsuk (2015) desenvolveram geopolímeros utilizando o lodo de tratamento de água calcinada e a cinza de casca de arroz como precursores. Suksiripattanapong et al. (2015a, 2015b) desenvolveram geopolímeros a partir de lodo de estação de tratamento de água combinado com cinza volante e avaliaram a durabilidade por meio de ciclos de molhagem e secagem.

O LETA é um resíduo composto por partículas sólidas orgânicas e inorgânicas gerado a partir de processos físicos e químicos no tratamento e purificação da água bruta (WANG et al., 2017). Sua composição química é majoritariamente representado por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e hematita (Fe_2O_3), e sua destinação geralmente é dada em aterros sanitários (GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017), e em menor escala, a incineração e produção de matérias de construção (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016, 2017; YORK; NW, 2014).

Devido à disponibilidade, acessibilidade na região amazônica e a composição química rica em sílica e alumina, tornam o LETA tecnicamente compatível para desenvolver materiais de construção civil, como matrizes cimentícias, geopolímeros, blocos refratários, entre outros.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Utilizar o LETA calcinado da cidade de Manaus como fonte de alumina e sílica para a produção de geopolímeros.

1.1.2 Objetivos específicos

- Beneficiar e caracterizar o LETA coletado na cidade de Manaus;
- Desenvolver uma dosagem para o geopolímero de LETA coletado;
- Caracterizar as propriedades físicas dos geopolímeros desenvolvidos.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho encontra-se estruturado em 4 capítulos, conforme descritos nos parágrafos seguintes.

O capítulo 1 compreende a introdução desta dissertação, no qual são apresentados a contextualização do tema, o problema da pesquisa, a justificativa e os objetivos.

O capítulo 2 apresenta a descrição de forma sucinta dos procedimentos metodológicos adotados neste trabalho, para tanto descreve alguns detalhes técnicos que não foram explicitados no artigo científico, que por sua vez, constitui o capítulo seguinte.

O capítulo 3 contém os resultados desta pesquisa sobre as propriedades dos geopolímeros obtidos a partir de LETA. Para tanto, traz a caracterização dos materiais utilizados e realiza uma abordagem sobre as propriedades dos geopolímeros obtidos.

O capítulo 4 abrange as considerações finais sobre o estudo desenvolvido e proposições para pesquisas futuras.

2 METODOLOGIA COMPLEMENTAR

Neste capítulo são descritos os materiais, métodos e equipamentos usados para o desenvolvimento dos geopolímeros. Para tanto, organizou-se o planejamento metodológico deste estudo em três etapas sequenciadas cronologicamente com atividades e experimentos. Estas etapas são apresentadas resumidamente na Figura 2.1.

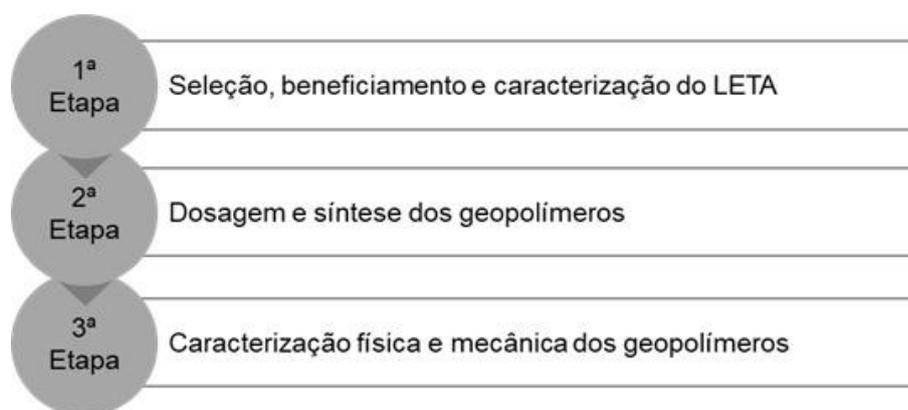


Figura 2.1 – Etapas de atividades desenvolvidas neste estudo.

A primeira etapa consistiu em selecionar, beneficiar e caracterizar o LETA; na segunda etapa realizou-se a dosagem e síntese dos geopolímeros; na última etapa fez-se a caracterização física e mecânica dos geopolímeros de LETA calcinado.

A seguir estão descritos quais materiais, equipamentos, métodos e técnicas de caracterização foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

2.1 MATERIAIS

2.1.1 Lodo de Estação de Tratamento de Água

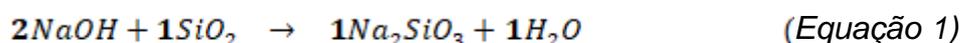
Foi coletado aproximadamente 40 Kg de lodo na Estação de Tratamento de Água Manaus Ambiental PROAMA localizada na cidade de Manaus, Amazonas, Brasil. Em seguida o material foi seco ao ar livre para redução da umidade e posteriormente foi colocado em estufa à 105° C até manutenção da massa constante, depois se realizou a moagem mecânica em moinho de bolas por um período de três horas com frequência de 40 RPM. Por fim, o material foi peneirado manualmente com auxílio de um pincel de modo a descartar as partículas com diâmetro superior a 300 µm.

O comportamento térmico e a temperatura de calcinação do LETA foram determinados por meio de Análises Termogravimétrica (TG) e Térmica Diferencial (DTA). A partir da análise da curva do DTA observou-se as temperaturas que ocorrem a desidroxilação e a eliminação da carga orgânica, sendo um indicativo para temperatura de calcinação. Todavia, utilizou-se a técnica de Difração de Raios X (DRX) antes e depois da calcinação do LETA para confirmar esta hipótese.

2.1.2 Ativador alcalino

Utilizou-se o silicato de sódio, pelo menor custo e fácil comercialização. Para tanto, o ativador alcalino foi preparado pela dissolução de sílica ativa em solução de hidróxido de sódio. A sílica ativa composta por 96,71% por SiO₂ na forma amorfa foi doado pela concreteira SuperMix da cidade de Porto Velho e possui diâmetro máximo de 300 µm. O NaOH com 98% de pureza foi obtido na forma de escamas na região comercial da cidade de Manaus.

O silicato de sódio foi preparado estequiometricamente conforme equação 1.



A dissolução de sílica foi realizada a quente em banho-maria de acordo com as recomendações adaptadas de Bouzón et al. (2014) e Passuello et al. (2017). Para tanto, primeiramente preparou-se a solução de NaOH com água deionizada em um béquer plástico e aguardou a solução retornar a temperatura ambiente; posteriormente foi adicionado a sílica ativa na solução e levado ao banho maria a 90 °C durante um período de quinze minutos.

2.2 DOSAGEM E PREPARAÇÃO DO GEOPOLÍMERO

A dosagem utilizada para produção de geopolímero se baseou em uma variável de mistura: a razão molar de SiO₂/Al₂O₃, pois este fator influencia diretamente nas propriedades dos geopolímeros (CHEN et al., 2016; GARCIA-LODEIRO et al., 2014; HOUNSI et al., 2014; LONGHI et al., 2016; POOWANCUM; NIMWINYA; HORPIBULSUK, 2015). A variável fixa foi a concentração do ativador alcalino.

Para tanto, adotou-se uma dosagem previamente desenvolvida, com a relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 e 3,5 combinadas com um ativador alcalino à base de sódio a 10 mol.L^{-1} . Portanto, o geopolímero a partir de LETA calcinado foi dosado com a razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 e 3,5 e com ativador alcalino a 10 mol.L^{-1} , conforme mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição dos componentes utilizados na dosagem dos geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado.

Geopolímeros	Razão Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Materiais utilizados (grama)			
		LETA calcinado	SiO_2	NaOH	Água deionizada
GLETA3.0	3,0	100	30,82	40,10	100,25
GLETA3.5	3,5	100	43,31	57,75	136,88

Observa-se que os geopolímeros de LETA calcinados foram denominados em função da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, tal que GLETA3.0 e GLETA3.5 possuem razão molar de 3,0 e 3,5 respectivamente.

As pastas geopoliméricas foram preparadas conforme descrito a seguir. Primeiramente colocou-se o ativador alcalino em béquer plástico de capacidade de mil mililitros. Em seguida foi acionado o misturador de eixo vertical com hélice helicoidal de quatro pás (ver Figura 2.2) com rotação de 420 rpm para que fosse então adicionado o LETA calcinado. O misturador ficou acionado por um período de três minutos para que houvesse a completa homogeneização da pasta.

Depois de homogeneizada, a pasta geopolimérica foi depositada em molde cúbico de silicone e vibrada por um intervalo de um minuto em um agitador eletromecânico de peneiras na frequência de 60 Hz.

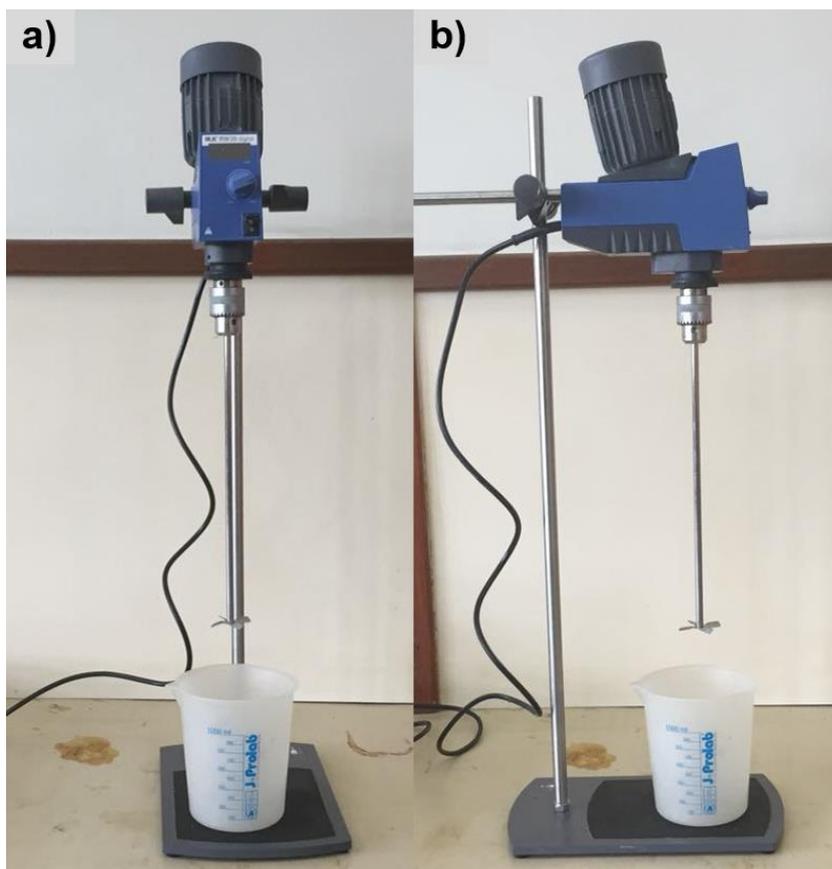


Figura 2.2 – Misturador de eixo vertical utilizado para realizar a homogeneização das pastas de geopolímero. Em a) detalhe frontal e b) detalhe lateral do equipamento

Os corpos de provas cúbicos de 50 mm de aresta foram moldados conforme recomenda a ASTM C109 (2013). A cura ocorreu em condições ambientais normais de temperatura à $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa inicial de $70\pm 5\%$. Os corpos de provas foram desmoldados após 24h de cura e submetido ao ensaio de compressão aos 7 dias de cura.

2.3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Foram realizados uma série de ensaios tecnológicos para caracterizar tanto o LETA quanto os geopolímeros, conforme ilustra o fluxograma da Figura 2.3.

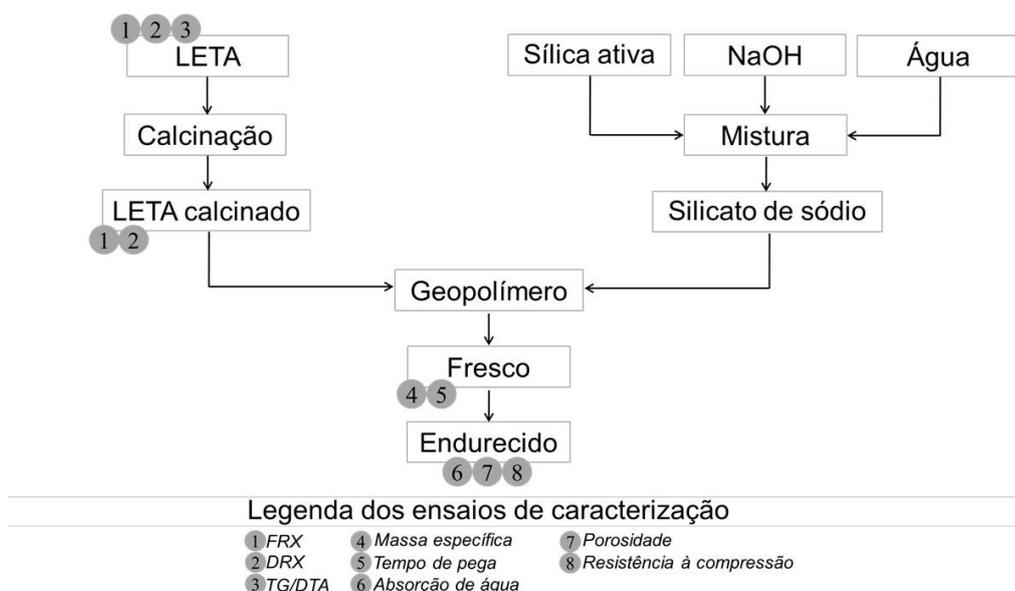


Figura 2.3 – Ensaios realizados para caracterização do LETA e dos geopolímeros.

Nota-se que as caracterizações foram realizadas em dois momentos: caracterização dos materiais e posteriormente dos geopolímeros. A caracterização dos materiais foi realizada antes e depois da calcinação, enquanto que a caracterização dos geopolímeros foi realizada nos estados fresco e endurecido. Para tanto, nos subitens a seguir são descritos como se realizou esta caracterização.

2.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios X – FRX

A composição química em quantidades de óxidos foi determinada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) por energia dispersiva em um espectrômetro da marca PANalytical e modelo EPSILON 3^x (Figura 2.4), pertencente ao Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC, da Universidade Federal do Amazonas.



Figura 2.4 – Bancada de laboratório com equipamento de análise química de FRX do LAMAC/UFAM.

2.3.2 Difratometria de raios X – DRX

Foi realizado para caracterização mineralógica, identificação dos argilominerais e verificação da efetividade da calcinação. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, em um difratômetro de raios X PANalytical modelo Empyrean (ver figura 2.5), pertencente ao Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal do Amazonas. Para tanto o equipamento operou com radiação cobre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$), potência de 40kV, corrente de 40mA e 2θ variando entre 5° e 70° .



Figura 2.5 – Difratorômetro de raios x do LabMat/UFAM utilizado na caracterização mineralógica e identificação dos argilominerais.

2.3.3 Análises térmicas – TG/DTA

Foram realizadas Análises Termogravimétrica (TG) e Térmica Diferencial (DTA) em um equipamento marca TA Instruments, modelo SDT Q600 (Figura 2.6), do Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC, da Universidade Federal do Amazonas. Para tanto, foi adotado o seguinte procedimento: uma amostra de aproximadamente 10 miligramas de material foi depositada em um cadinho de alumina sem tampa com capacidade de 90 microlitros, o qual foi aquecido a uma taxa de 10 °C por minuto até a temperatura final de 1.200 °C, com fluxo de gás purga N 5.0 de 30 mililitros por minuto.



Figura 2.6 – Bancada de laboratório com equipamento de análise térmica do LAMAC/UFAM.

2.3.4 Massa específica

Foi determinada baseando-se na norma ASTM C642 (2013). Para tanto, foi utilizado geopolímero no estado fresco, deposição em um molde de volume conhecido e medido a massa posteriormente, e sendo considerados como padrão indicados nas unidades SI, conforme equação 2.

$$\rho = \frac{M - M_0}{V} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde se tem ρ : a massa específica do geopolímero no estado fresco em g/cm³; M : massa (em gramas) do molde com pasta de geopolímero fresco; M_0 : massa (em gramas) do molde vazio; e V : volume interno (em cm³) do molde padrão.

2.3.5 Tempo de pega

Foi determinada baseando-se na norma ASTM C191 (2013), no qual se utilizou o Aparelho de Vicat, conforme mostra figura 2.7.



Figura 2.7 – Aparelho de Vicat utilizado para determinação do tempo de pega das pastas de geopolímeros.

O procedimento consiste em depositar a pasta de geopolímero no dispositivo padrão na base do aparelho abaixo da agulha de penetração, em seguida a cada um minuto, abaixa-se suavemente a agulha até que contato desta com a pasta; aguarda-se dois segundos nessa posição, para então soltar as partes móveis, tal que permita a agulha penetrar verticalmente na pasta de geopolímero. Por fim, anota-se a indicação da escala; levanta-se a agulha de penetração, retira-se o excesso de material e repete o procedimento até quando a agulha não mais penetrar na pasta geopolimérica.

2.3.6 Absorção de água e porosidade

Foi determinada baseando-se na norma ASTM C1585 (2013), no qual também se determinou a porosidade utilizando-se geopolímero no estado endurecido conforme instruções da norma ASTM C642 (2013).

Nos procedimentos devem ser considerados os valores de massa do corpo-de-prova seco em temperatura ambiente, em estufa à 110°C, saturado em água por imersão por um período de 48 horas e saturado em água por ebulição por 5 horas após retirada a umidade superficial com uma toalha.

2.3.7 Resistência à compressão

Foi determinada baseando-se na norma ASTM C109 (2016), no qual utilizou-se corpos de prova cúbicos de 50 mm de aresta. O ensaio foi realizado no laboratório da concreteira Konkrex em Manaus em uma máquina universal (prensa hidráulica) que aplicou uma carga uniforme de 1000 N/s, conforme mostra a figura 2.8.



Figura 2.8 – Máquina universal de ensaio utilizada para romper os corpos de prova de geopolímeros por compressão.

O procedimento consistiu em preparar os corpos de prova de acordo com as instruções normativas, registrar as dimensões da amostra antes do teste, certificar se o corpo de prova está centrado na base, executar o ensaio na taxa de carga especificada, registrar a carga máxima total, e por fim, calcula-se a resistência à compressão com base na carga e nas dimensões das amostras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O comportamento térmico do LETA pode ser observado na Figura 10, cuja curva TG mostra uma perda de massa de 49,20%, que pode ser dividido em dois eventos: o primeiro com perda de massa de aproximadamente 5,30% até aproximadamente 100°C correspondente a perda de água superficial e outro com perda de massa de 43,90% até 800°C correspondente principalmente da queima da matéria orgânica presente no LETA.

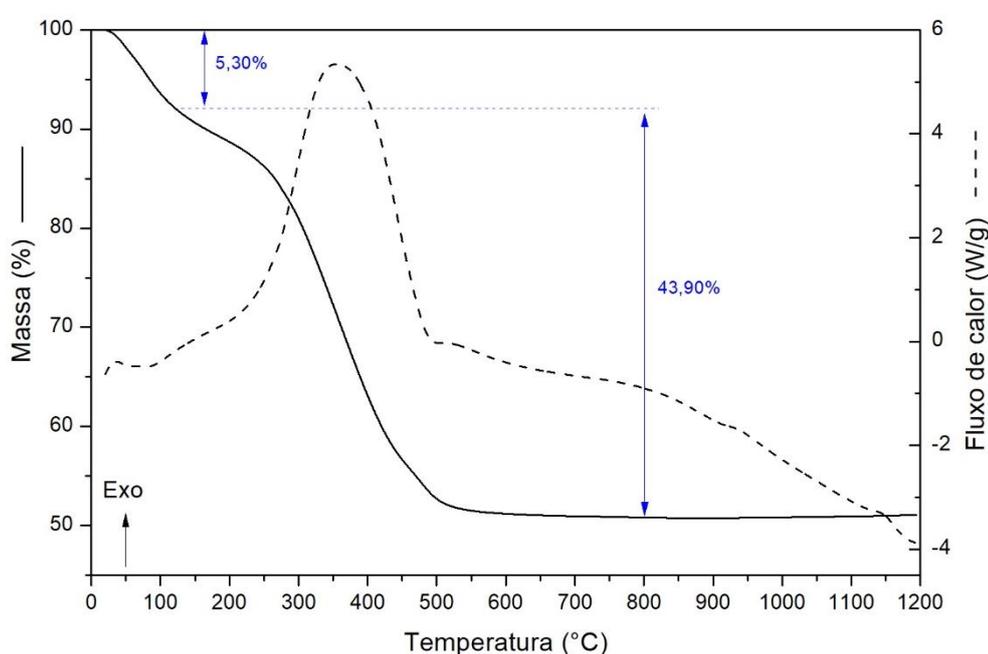


Figura 3.1 - Comportamento térmico do LETA in natura.

A curva de DTA mostra um evento exotérmico, que envolve 13,5 KJ/g, correspondente a oxidação da matéria orgânica, cujo pico ocorreu em 375 °C. Como o lodo é composto por vários materiais não é possível evidenciar bem outros eventos térmicos, todavia é possível notar um pequeno evento endotérmico em aproximadamente 500 °C, característico da transformação da caulinita em metacaulinita, o que indica presença de caulinita na composição do lodo.

Em virtude do comportamento térmico optou-se em calcinar o LETA a 750 °C, pois nesta temperatura ocorre a estabilização da massa, e optou-se por um intervalo de tempo de calcinação de uma hora. A calcinação por uma hora foi adotada em função da literatura (LONGHI et al., 2016; PASSUELLO et al., 2017) e da curva de

DTA, que indica pouco energia envolvida na transformação de caulinita em metacaulinita, e conseqüentemente por ser energeticamente mais econômica.

Na Tabela 3.1 estão descritas as composições químicas expressas em quantidade percentual de óxidos do LETA antes e depois da calcinação. Baseando-se na norma ASTM C618 (2015), o LETA calcinado pode ser classificado, quanto ao parâmetro químico, como pozolana, uma vez que a somatória de Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 é superior a 70%.

Tabela 3.1 - Composições químicas do LETA antes e depois da calcinação.

Composição química (%)	LETA in natura	LETA calcinado
SiO_2	44,87	44,17
Al_2O_3	38,52	42,49
Fe_2O_3	11,95	10,10
CaO	0,33	0,29
TiO_2	0,77	0,68
K_2O	1,29	1,22
P_2O_5	0,98	0,65
Outros	1,29	0,40

Observa-se que a razão molar entre SiO_2 e Al_2O_3 do LETA calcinado é de 1,76, semelhante ao encontrado por outros autores (GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017; WAIJAREAN; ASAVAPISIT; SOMBATSOMPOP, 2014) que usaram o mesmo resíduo para produzir geopolímero.

Na Figura 3.2 tem-se o difratograma do LETA antes e depois da calcinação, no qual observa-se que o LETA antes da calcinação possui predominantemente quartzo e, em menor quantidade, caulinita.

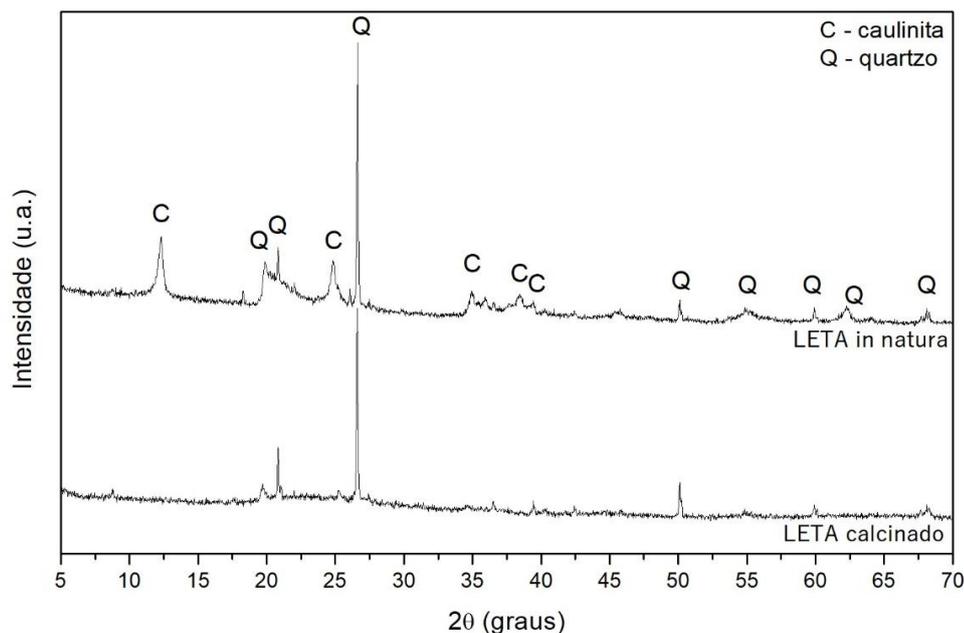


Figura 3.2 - Difratograma do LETA antes e depois da calcinação a 750 °C.

Nota-se que os picos cristalinos de caulinita após a calcinação diminuíram de tamanho (intensidade), o que mostra que a calcinação à 750°C por uma hora foi eficiente, pois houve uma mudança na estrutura cristalina da caulinita, e conseqüentemente transformação da caulinita em metacaulinita.

3.2 PROPRIEDADES DOS GEOPOLÍMEROS

As propriedades físicas dos geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado estão dispostos na Tabela 3.2. Na qual, nota-se que os geopolímeros de LETA calcinado possuem massas específicas semelhantes, tal que o GLETA3.0 possui massa específica de 1,06 g/cm³, enquanto que o GLETA3.5 é de 1,13 g/cm³. Quando comparadas com a massa da específica da pasta de cimento *Portland*, que é de 3,15 g/cm³ (ASTM 138, 2009), observa-se os geopolímeros possuem massa específica significativamente baixa, tal que a ordem de grandeza das massas específicas dos geopolímeros de LETA calcinado correspondem aproximadamente 34% da pasta de cimento *Portland*.

Tabela 3.2 - Valores de massa específica, absorção de água e porosidade dos geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado.

Geopolímeros	Massa específica (g/cm ³)	Absorção (%)	Porosidade (%)
GLETA3.0	1,06	44,26%	51,94%
GLETA3.5	1,13	37,84%	44,01%

Quanto à absorção de água e porosidade, constatou-se que os geopolímeros possuem elevados valores, em torno de 40%. Verifica-se, portanto, que as baixas massas específicas estão associadas a elevada quantidade de volume de vazios expressa em pela porosidade e absorção dos geopolímeros de LETA, isto é, a elevada porosidade dos geopolímeros resultam em uma alta capacidade de absorção de água e baixa massa específica.

As pastas de geopolímeros de LETA apresentaram solidificação rápida, uma vez que os tempos de pega foram menores que 15 minutos. O geopolímero GLETA3 iniciou o tempo de pega em 6 minutos e finalizou em 9 minutos, enquanto que o GLETA3.5 iniciou o tempo de pega em 8 minutos e finalizou em 12, conforme ilustra o gráfico da Figura 3.3.

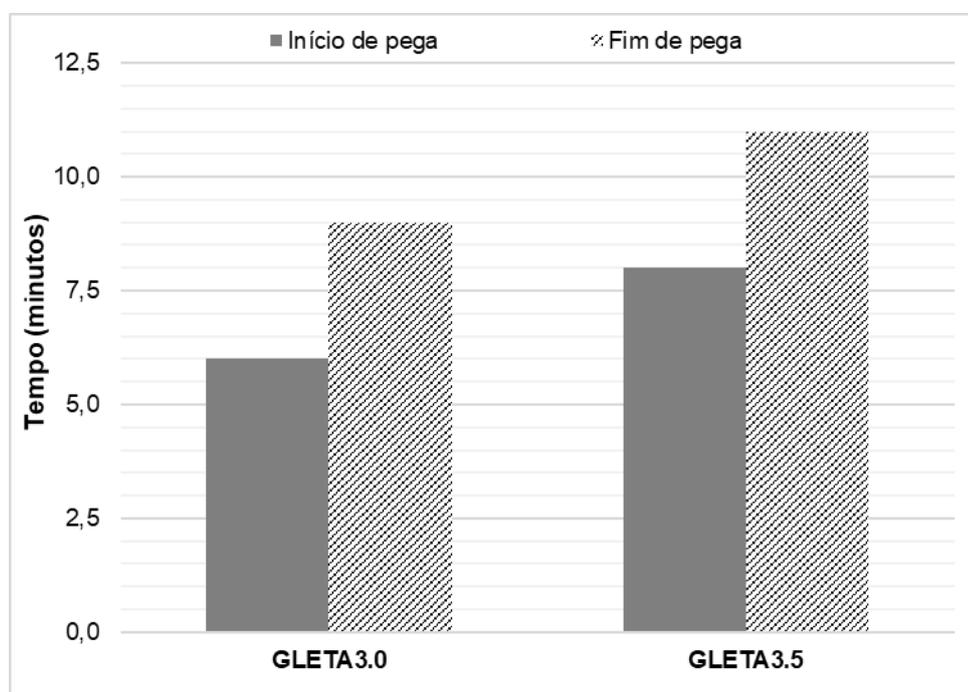


Figura 3.3 – Gráfico dos tempos de pega dos geopolímeros desenvolvidos a partir de LETA calcinado.

A partir do gráfico da Figura 3.3, constata-se que os geopolímeros manifestaram tempos de fim de pega bastante curtos, quando comparados com

outros estudos, cujos tempos de pega são superiores a 60 minutos (NIMWINYA *et al.*, 2016; PANGDAENG *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2016). Todavia observa-se que o aumento da razão molar entre SiO_2 e Al_2O_3 dos geopolímeros promove um retardamento no tempo de endurecimento, o que permite inferir que o tempo de pega dos geopolímeros de LETA calcinado é diretamente influenciado pelo teor de alumina, conforme já constado por Nimwinya *et al.* (2016). Em outra perspectiva, Geraldo, Fernandes e Camarini (2017) afirmam que baixa relação molar entre SiO_2 e Al_2O_3 do LETA, em decorrência da maior quantidade de alumina, resulta em tempo de pega menores. Isto decorre, segundo Hajimohammadi, Provis e Van Deventer (2011), da disponibilidade de alumina no controle da nucleação de geopolímeros e no crescimento do gel, cuja aumento da disponibilidade de Si promove a uma maior contribuição do Al na rede de geopolímeros.

Aos 7 dias de curas, os geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado apresentaram resistência superior ao mínimo recomendado para pasta de cimento *Portland*, que é de 19 MPa (ASTM C150, 2003), conforme mostra o gráfico da Figura 3.4.

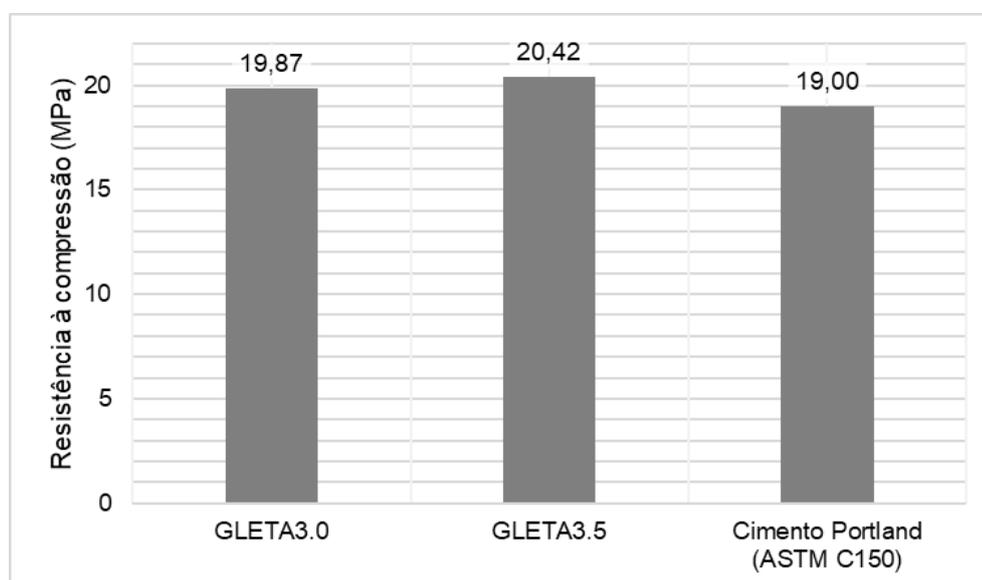


Figura 3.4 – Gráfico dos resultados de resistência a compressão dos geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado disposto em comparação de com o mínimo exigido para pasta de cimento Portland aos 7 dias de cura.

Os geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado possuem resistência compatível com outros geopolímeros obtidos a partir de resíduos industriais, como os geopolímeros obtidos de escória de alto forno com resistência de 26,76 MPa aos

7 dias (SAHANA, 2013) e de LETA com resistência de 18,74 MPa aos 60 dias (WAIJAREAN et al., 2014), e 16 MPa aos 7 dias (NIMWINYA et al., 2016).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados deste estudo mostram que o LETA calcinado pode ser usado como um precursor sustentável para o desenvolvimento de material cimentício, como os geopolímeros, cujas propriedades são compatíveis para serem empregados na construção civil, uma vez que os geopolímeros obtidos possuem baixa massa específica e atendem ao requisito mínimo de resistência à compressão para pasta de cimento Portland.

A relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi utilizada como parâmetro primário para investigar as propriedades dos geopolímeros, e foi possível constatar que quanto maior esta relação para os geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado, maior tende a ser o tempo pega e a resistência à compressão, e menor a massa específica.

Entre as propriedades físicas dos geopolímeros, o tempo de pega está associado à trabalhabilidade deste material cimentício, cujo baixo valor restringe, conseqüentemente, a aplicabilidade do mesmo na construção civil. Se por um lado é recomendado para obras que necessitam de um material de rápida solidificação como, por exemplo, reparo em pista de pouso e decolagem, por outro, não pode ser utilizado onde haja demora para aplicação como, por exemplo, preparação de concreto usinado.

A elevada resistência à compressão associada a baixa massa específica, abre perspectivas de empregabilidade dos geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado na construção civil no desenvolvimento de estruturas leves. No qual, estes geopolímeros podem ser aplicados no desenvolvimento de argamassas e concretos para construção civil.

Em uma análise ambiental e econômica, com aumentos naturais e contínuos na demanda por água tratada, o volume de LETA também tem aumentado, todavia, o resíduo gerado tem sido principalmente descartado em aterros sanitários e no próprio curso do rio onde a água foi coletada. Se o investimento empregado para dar uma destinação a este resíduo fosse destinado para calcinar o LETA, obteria como produto uma pozolana, que pode ser utilizado na construção civil, o que representa uma alternativa ambientalmente sustentável, além de agregar valor ao resíduo, pois

parte do valor do custo de produção pode ser recuperado com a venda do produto, e até mesmo dos geopolímeros. Tal possibilidade se apresente com a mais vantajosa, haja vista que ao empregar investimento apenas em aterro sanitário, não há perspectivas de retorno do dinheiro.

4.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta pesquisa se propôs a avaliar as propriedades dos geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado. Entretanto, o geopolímero é um material cimentício aglomerante, no qual as propriedades avaliadas são apenas os parâmetros iniciais a se considerar para sua aplicabilidade. Nesse sentido, são feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar a influência da variação da relação molar entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nas propriedades dos geopolímeros;
- Investigar sobre o custo de produção de geopolímero obtido a partir de LETA calcinado;
- Avaliar compatibilidade do uso de geopolímero de LETA calcinado para produção de argamassas e concretos;
- Realizar análises das propriedades dos geopolímeros de LETA calcinado em idades avançadas;
- Avaliar a aplicabilidade dos geopolímeros de LETA calcinado para produção de blocos pré-moldados.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Characterization of Water Treatment Plant's Sludge and its Safe Disposal Options. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 950–955, 2016.
- AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Sludge quantification at water treatment plant and its management scenario. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, n. 9, 2017.
- ASTM - American Society fo Testing Materials. **ASTM C109 - 13 - Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2013.
- ASTM - American Society fo Testing Materials. **ASTM C191 - 13 - Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2013.
- ASTM - American Society fo Testing Materials. **ASTM C642 - 13 - Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2013.
- ASTM - American Society fo Testing Materials. **ASTM C1585 - 13 - Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2013.
- CHEN, L. et al. Preparation and properties of alkali activated metakaolin-based geopolymer. **Materials**, v. 9, n. 9, p. 1–12, 2016.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymer Cement, a review. **Intitut Géopolymère**, n. 0, p. 1–11, 2013.
- DOUIRI, H. et al. Structural and dielectric comparative studies of geopolymers prepared with metakaolin and Tunisian natural clay. **Applied Clay Science**, v. 139, p. 40–44, 2017.
- DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: The current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.
- FAN, F. et al. Mechanical and thermal properties of fly ash based geopolymers.

Construction and Building Materials, v. 160, p. 66–81, 2018.

GARCIA-LODEIRO, I. et al. Alkaline activation of synthetic aluminosilicate glass. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5547–5558, 2014.

GERALDO, R. H.; FERNANDES, L. F. R.; CAMARINI, G. Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymer production. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 146–155, 2017.

GLID, M. et al. Alkaline activation of metakaolinite-silica mixtures: Role of dissolved silica concentration on the formation of geopolymers. **Ceramics International**, 2017.

HAJIMOHAMMADI, A.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerisation. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 210–216, 2011.

HORPIBULSUK, S. et al. Durability against Wetting – Drying Cycles of Water Treatment Sludge – Fly Ash Geopolymer and Water Treatment Sludge – Cement and Silty Clay – Cement Systems. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 28, n. L, p. 1–9, 2015.

HOUNSI, A. D. et al. How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers. **Ceramics International**, v. 40, n. 7 PART A, p. 8953–8962, 2014.

HUANG, X. et al. Reduction/immobilization of chromite ore processing residue using composite materials based geopolymer coupled with zero-valent iron. **Ceramics International**, v. 44, n. 3, p. 3454–3463, 2018.

KUENZEL, C. et al. Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 442–446, 2014.

LONGHI, M. A. et al. Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 265–272, 2016.

NIMWINYA, E. et al. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, 2015a.

NIMWINYA, E. et al. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, 2015b.

NOOR-UL-AMIN et al. Synthesis and characterization of geopolymer from bagasse

bottom ash, waste of sugar industries and naturally available China clay. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 491–495, 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**, v. 41, n. 8, p. 10192–10198, 2015.

PASSUELLO, A. et al. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 680–689, 2017.

PHETCHUAY, C. et al. Calcium carbide residue: Alkaline activator for clay-fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 69, p. 285–294, 2014.

PHETCHUAY, C. et al. Strength development in soft marine clay stabilized by fly ash and calcium carbide residue based geopolymer. **Applied Clay Science**, v. 127–128, p. 134–142, 2016.

PHOO-NGERNKHAM, T. et al. Compressive strength, Bending and Fracture Characteristics of High Calcium Fly Ash Geopolymer Mortar Containing Portland Cement Cured at Ambient Temperature. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 41, n. 4, p. 1263–1271, 2016.

POOWANCUM, A.; NIMWINYA, E.; HORPIBULSUK, S. Development of room temperature curing geopolymer from calcined water-treatment-sludge and rice husk ash. **RILEM Bookseries**, v. 10, p. 291–297, 2015.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? **Materials and Structures**, v. 47, p. 11–25, 2014.

RAMASAMY, S. et al. Recent dissertations on kaolin based geopolymer materials. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 42, n. 1, p. 83–91, 2015.

SUKSIRIPATTANAPONG, C. et al. Compressive strength development in fly ash geopolymer masonry units manufactured from water treatment sludge. **Construction and Building Materials**, v. 82, p. 20–30, 2015a.

SUKSIRIPATTANAPONG, C. et al. Unit weight, strength and microstructure of a water treatment sludge-fly ash lightweight cellular geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 807–816, 2015b.

SUN, T. et al. Detoxification and immobilization of chromite ore processing residue with metakaolin-based geopolymer. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 304–309, 2014.

TONIOLO, N.; BOCCACCINI, A. R. Fly ash-based geopolymers containing added silicate waste. A review. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 14545–14551, 2017.

WAIJAREAN, N. et al. The effect of the Si/Al ratio on the properties of water treatment residue (WTR)-based geopolymers. **Key Engineering Materials**, v. 608, n. APRIL, p. 289–294, 2014.

WAIJAREAN, N.; ASAVAPISIT, S.; SOMBATSOMPOP, K. Strength and microstructure of water treatment residue-based geopolymers containing heavy metals. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 486–491, 2014.

WANG, Q. et al. Technologies for reducing sludge production in wastewater treatment plants: State of the art. **Science of the Total Environment**, v. 587–588, n. March, p. 510–521, 2017.

YANG, Z. et al. Effect of water-washing on the co-removal of chlorine and heavy metals in air pollution control residue from MSW incineration. **Waste Management**, v. 68, p. 221–231, 2017.

YORK, N.; NW, A. Anticipating the next century of wastewater treatment Mark C. M. van Loosdrecht and Damir Brdjanovic. v. 1452, n. 6191, p. 10–12, 2014.

ZENIKHERI, F. et al. Elaboration of porous gehlenite and anorthite based ceramics using low price raw materials. **Ceramica**, v. 62, n. 363, p. 242–248, 2016.

ZHANG, Z. et al. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 30–41, 2014.

ZHANG, Z. H. et al. Geopolymer from kaolin in China: An overview. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 31–41, 2016.

APÊNDICE A – Artigo científico

O presente artigo será submetido à revista *Materials Research Express* das Engenharias I (ISSN 2053-1591), com classificação da produção intelectual *Qualis* B1 conforme critérios estabelecidos pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e fator de impacto de 1.151 para o ano base 2017 segundo o critério de classificação da *Journal Citations Reports* (JCR).

PROPRIEDADES DOS GEOPOLÍMEROS OBTIDOS A PARTIR DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Aedjota Matos de Jesus¹, Sara dos Santos Santarém¹, Raimundo Kennedy Vieira¹, Adalena Kennedy Vieira¹

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas, Av. Rodrigo Otávio n. 3000, CEP 69077-000, Manaus, Amazonas, Brasil

Resumo

O geopolímero é um cimento amorfo obtido por ativação alcalina de precursor sólido rico em sílica e alumina. Neste estudo é utilizado o Lodo de Estação de Tratamento de Água (LETA) calcinado, um resíduo com elevados teores de sílica e alumina, para produção de geopolímeros, no qual, emprega-se como ativador alcalino uma mistura obtida pela dissolução de sílica ativa em solução de hidróxido de sódio de 10 molar. Para tanto, as propriedades físicas e mecânica dos geopolímeros são avaliadas. Constatou-se que devido a elevada porosidade, os geopolímeros apresentam baixa massa específica e elevada absorção de água. O tempo de pega dos geopolímeros foram fortemente influenciados pela elevada quantidade de Al_2O_3 . Quanto a resistência à compressão, os geopolímeros atendem ao requisito mínimo de cimento Portland de 19 MPa aos 7 dias de cura. Esta pesquisa permitiu avaliar o potencial do uso de um resíduo para produção de um material cimentício, cujo emprego do LETA é uma alternativa ambientalmente sustentável e tecnicamente compatível para produção de geopolímeros.

Palavras-chave: Geopolímero. Lodo de estação de tratamento de água. Resíduos industriais. Ativação alcalina.

Abstract

The geopolymer is an amorphous cement obtained by alkaline activation of solid precursor rich in silica and alumina. In this study, the calcined Water Treatment Station Sludge (WTSS), a residue with high silica and alumina contents, is used for the production of geopolymers, in which an alkaline activator is used as a mixture obtained by the dissolution of active silica in 10 molar sodium hydroxide solution. Therefore, the physical and mechanical properties of geopolymers are evaluated. It was found that due to high porosity, geopolymers have low specific mass and high water absorption. The geopolymer pick time was strongly influenced by the high amount of Al_2O_3 . As for the compressive strength, the geopolymers meet the minimum Portland cement requirement of 19 MPa at 7 days of cure. This research allowed to evaluate the potential of the use of a residue for the production of a cementitious material, whose use of the WTSS is an environmentally sustainable and technically compatible alternative for the production of geopolymers.

Keywords: Geopolymer. Sludge from treatment plant. Industrial waste. Alkaline activation.

1 INTRODUÇÃO

A produção do cimento Portland envolve elevadas temperaturas para obtenção do clínquer, o que demanda uma grande quantidade de energia e emite gases de efeito estufa, por esses motivos construção civil tem buscado nos últimos anos alternativas para substituí-lo. Assim, como alternativa de destaque surgem os cimentos alternativos, como os cimentos amorfos obtidos por ativação alcalina designados de geopolímeros (FAN et al., 2018; PROVIS, 2014; TONIOLO; BOCCACCINI, 2017).

Geopolímeros, polissialatos ou polímeros inorgânicos são os termos usados para denominar uma nova classe de materiais obtida através da reação de geopolimerização de materiais naturais de origem geológica que contém aluminossilicato, no qual é fundamental a ativação alcalina (DAVIDOVITS, 2013; RAMASAMY et al., 2015).

Os geopolímeros são livres de patologias comuns que ocorrem no cimento Portland como a reação álcali-agregado, além de apresentar elevada resistência mecânica, durabilidade, baixa retração, resistência ao fogo, resistência à corrosão química e à abrasão (HORPIBULSUK et al., 2015; ZHANG et al., 2016).

A síntese do geopolímero é realizada por meio de uma reação química conhecida como geopolimerização. No qual ocorre a transformação do precursor sólido do geopolímero, fonte de aluminossilicato e silicatos, em gel na presença de uma solução alcalina ativadora (GLID et al., 2017; LONGHI et al., 2016).

Na geopolimerização, o precursor sólido ao ser misturado com uma solução alcalina forte ocorre a policondensação, onde os aluminossilicatos e silicatos transformam-se em uma estrutura polimérica de Si-O-Al tetraédrica, e posteriormente ocorre a precipitação, parte final da reação (DOUIRI et al., 2017; KUENZEL et al., 2014; OZER; SOYER-UZUN, 2015).

Dentre os insumos com maior potencial de aplicação para produção de geopolímeros destaca-se a argila caulinítica, também conhecida como caulim (HOUNSI et al., 2014; LONGHI et al., 2016). Entretanto, nos últimos anos os geopolímeros têm representado uma alternativa para absorção de resíduos, tais como aqueles provenientes de processamento de minérios (HUANG et al., 2018; SUN et al., 2014), de termoelétrica (PHETCHUAY et al., 2014, 2016), da agroindústria (NOOR-UL-AMIN et al., 2016) e sólidos urbanos (YANG et al., 2017).

Outro resíduo industrial também utilizado para produção de geopolímero é o Lodo de Estação de Tratamento de Água (LETA), cujos geopolímeros obtidos de LETA apresentaram propriedades similares às matrizes cimentícias obtidas de cimento Portland (GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017; HORPIBULSUK et al., 2015; NIMWINYA et al., 2015b; POOWANCUM; NIMWINYA; HORPIBULSUK, 2015; SUKSIRIPATTANAPONG et al., 2015a, 2015b; WAIJAREAN et al., 2014; WAIJAREAN; ASAVAPISIT; SOMBATSOMPOP, 2014).

O LETA é um resíduo composto por partículas sólidas orgânicas e inorgânicas gerado a partir de processos físicos e químicos no tratamento e purificação da água bruta (WANG et al., 2017). Sua composição química percentual é majoritariamente representado por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e hematita (Fe_2O_3), e sua destinação geralmente é dada em aterros sanitários (GERALDO; FERNANDES; CAMARINI,

2017), e em menor escala, a incineração e produção de matérias de construção (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016, 2017; YORK; NW, 2014).

Assim, o uso de LETA para produção de geopolímero apresenta três perspectivas: ambiental, econômica e técnica. Ambiental, pois ao ser empregado como precursor de geopolímeros, o resíduo não será mais descartado no meio ambiente. Econômica, uma vez que o LETA possui disponibilidade e abundância em quase todo o mundo. E técnica, visto que a composição química com elevados teores de sílica e alumina torna o LETA compatível para desenvolver um material cimentício, como o geopolímero.

Neste sentido, este estudo avalia as propriedades dos geopolímeros obtidos a partir de lodo de estação de tratamento de água calcinado em função da variação da relação molar entre sílica e alumina. Para tanto, o estudo apresenta primeiramente os materiais e métodos utilizados para produção e caracterização dos geopolímeros, posteriormente expõe e discute os resultados e, por fim, destaca as conclusões.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O LETA foi obtido da estação de tratamento de água PROAMA (Amazonas, Brasil). A sua composição química foi detectada por meio de da técnica de Espectrometria de Fluorescência de raios X (XRF), e o comportamento térmico foi obtido por meio de uma estação de trabalho modelo SDT Q600 (*TA Instruments*) que operou com uma taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de gás purga N 5.0 de 30 ml/min.

O LETA antes de ser empregado para síntese de geopolímeros foi beneficiado mecanicamente por moagem, para reduzir a sua granulometria, e termicamente por calcinação, para eliminação da carga orgânica e obtenção de um material pozolânico.

O ativador alcalino utilizado foi uma mistura preparada pela dissolução de sílica ativa em solução de hidróxido de sódio de 10 molar na proporção em massa de 57,14% de NaOH e 42,86% de SiO₂. O preparo do ativador alcalino foi realizado em

banho maria à 90°C por 15 minutos, conforme recomendações adaptadas de Passuello et al. (2017).

2.2 Dosagem e preparação da pasta de geopolímero

Os geopolímeros foram denotados de GLETA3.0 e GLETA3.5 de acordo com relação molar entre SiO₂ e Al₂O₃: 3,0 e 3,5, respectivamente. A tabela 1, mostra a composição dos componentes para obtenção dos geopolímeros.

Tabela 1 – Composição dos componentes utilizados na dosagem dos geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado.

Geopolímeros	Razão Molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Materiais utilizados (grama)			
		LETA calcinado	SiO ₂	NaOH	Água deionizada
GLETA3.0	3,0	100	30,82	40,10	100,25
GLETA3.5	3,5	100	43,31	57,75	136,88

O LETA calcinado foi misturado com a solução ativadora alcalina em um misturador de eixo vertical que opera com rotação de 420 RPM durante 3 minutos. A pasta de geopolímero foi moldada em moldes de silicone cúbico (50x50x50mm³), conforme recomenda a ASTM C109. Depois de 24h os geopolímeros foram desmoldados e colocados em ambiente de cura a temperatura à 25±5 °C e umidade relativa de 70±5%.

2.3 Técnicas de caracterização

2.3.1 Propriedades físicas

Foram determinados a massa específica e o tempo de pega dos geopolímeros no estado fresco por meio das normas ASTM C642 e ASTM C191, respectivamente. A absorção e a porosidade foram determinadas no estado endurecido conforme recomendações normativas das ASTM C1585 e C642, respectivamente.

2.3.2 Resistência à compressão

A propriedade mecânica de resistência das amostras de geopolímero endurecido foram testadas usando uma prensa universal de ensaio série 23 EMIC

(*Instron Brasil*) aos 7 dias, com uma velocidade de carregamento de 1000 N/s, conforme recomendação da norma ASTM C191.

2.3.3 Difractometria de raios X

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, em um difratômetro de raios X modelo Empryan (*PANalytical*) que operou com radiação cobre (Cu $\text{K}\alpha$ $\lambda=1,54\text{\AA}$), potência de 40kV, corrente de 40mA e 2θ variando entre 5° e 70° .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos materiais

O comportamento térmico do LETA pode ser observado na figura 1, cuja curva TG mostra uma perda de massa de 49,20%, que pode ser dividido em dois eventos: o primeiro com perda de massa de aproximadamente 5,30% até aproximadamente 100°C correspondente a perda de água superficial e outro com perda de massa de 43,90% até 800°C correspondente principalmente da queima da matéria orgânica presente no LETA.

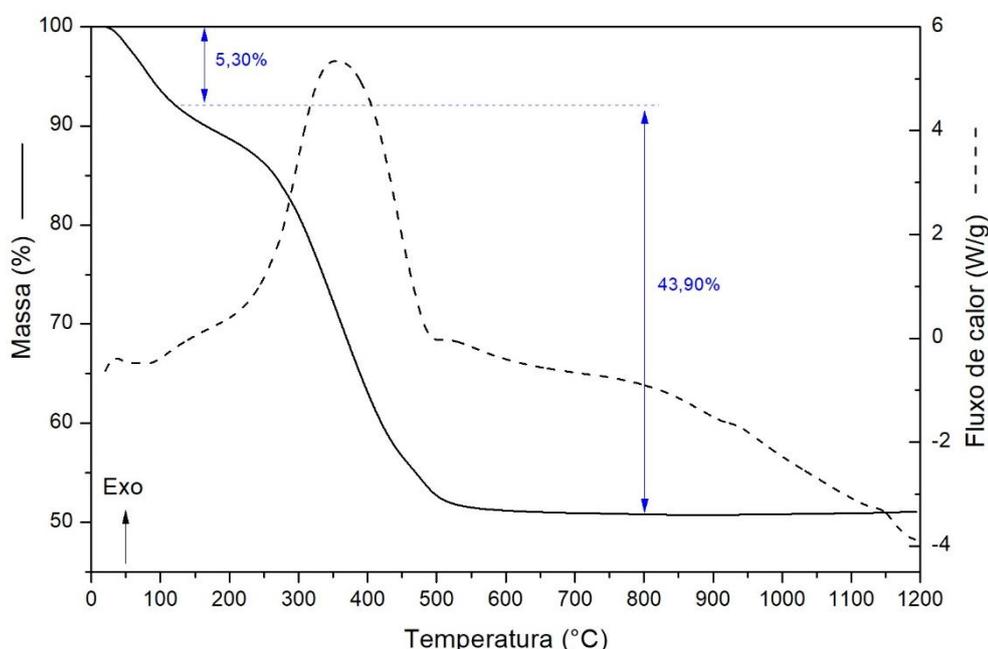


Figura 1 – Comportamento térmico do LETA in natura.

A curva de DTA mostra um evento exotérmico, que envolve 13,5 KJ/g, correspondente a oxidação da matéria orgânica, cujo pico ocorreu em 375°C . Como o lodo é composto por vários materiais não é possível evidenciar bem outros

eventos térmicos, todavia é possível notar um pequeno evento endotérmico em aproximadamente 500 °C, característico da transformação da caulinita em metacaulinita, o que indica presença de caulinita na composição lodo.

Em virtude do comportamento térmico optou-se em calcinar o LETA a 750 °C, pois nesta temperatura ocorre a estabilização da massa, e optou-se por um intervalo de tempo de calcinação de uma hora. A calcinação por uma hora foi adotada em função da literatura (LONGHI et al., 2016; PASSUELLO et al., 2017) e da curva de DTA, que indica pouco energia envolvida na transformação de caulinita em metacaulinita, e conseqüentemente por ser energeticamente mais econômica.

Na tabela 1 estão descritas as composições químicas expressas em quantidade percentual de óxidos do LETA antes de depois da calcinação. Baseando-se na norma ASTM C618 (2015), o LETA calcinado pode ser classificado, quanto ao parâmetro químico, como pozolana, uma vez que a somatória de Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 é superior a 70%.

Tabela 1 – Composições químicas do LETA antes e depois da calcinação.

Composição química (%)	LETA in natura	LETA calcinado
SiO ₂	44,87	44,17
Al ₂ O ₃	38,52	42,49
Fe ₂ O ₃	11,95	10,10
CaO	0,33	0,29
TiO ₂	0,77	0,68
K ₂ O	1,29	1,22
P ₂ O ₅	0,98	0,65
Outros	1,29	0,40

Observa-se que a razão molar entre SiO₂ e Al₂O₃ do LETA calcinado é de 1,76, semelhante ao encontrado por outros autores (GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017; WAIJAREAN; ASAVAPISIT; SOMBATSOMPOP, 2014) que usaram o mesmo resíduo para produzir geopolímero.

Na figura 2 tem-se o difratograma do LETA antes e depois da calcinação, no qual observa-se que o LETA antes da calcinação possui predominantemente quartzo e, em menor quantidade, caulinita.

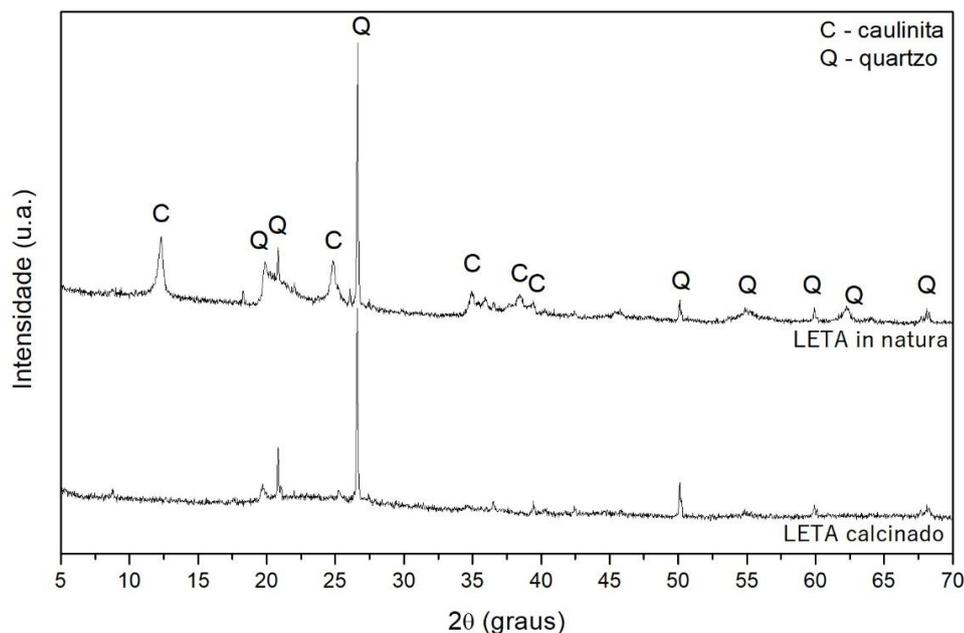


Figura 2 – Difratograma do LETA antes e depois da calcinação a 750 °C.

Nota-se que os picos cristalinos de caulinita após a calcinação diminuíram de tamanho (intensidade), o que mostra que a calcinação à 750°C por uma hora foi eficiente, pois houve uma mudança na estrutura cristalina da caulinita, e conseqüentemente transformação da caulinita em metacaulinita.

3.2 Propriedades dos geopolímeros

As propriedades físicas dos geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado estão dispostos na tabela 2. Na qual, nota-se que os geopolímeros de LETA calcinado possuem massas específicas semelhantes, tal que o GLETA3.0 possui massa específica de 1,06 g/cm³, enquanto que o GLETA3.5 é de 1,13 g/cm³. Quando comparadas com a massa da específica da pasta de cimento *Portland*, que é de 3,15 g/cm³ (ASTM 138, 2009), observa-se os geopolímeros possuem massa específica significativamente baixa, tal que a ordem de grandeza das massas específicas dos geopolímeros de LETA calcinado correspondem aproximadamente 34% da pasta de cimento *Portland*.

Tabela 2 – Valores de massa específica, absorção de água e porosidade dos geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado.

Geopolímeros	Massa específica (g/cm ³)	Absorção (%)	Porosidade (%)
GLETA3.0	1,06	44,26%	51,94%
GLETA3.5	1,13	37,84%	44,01%

Quanto à absorção de água e porosidade, constatou-se que os geopolímeros possuem elevados valores, em torno de 40%. Verifica-se, portanto, que as baixas massas específicas estão associadas a elevada quantidade de volume de vazios expressa em pela porosidade e absorção dos geopolímeros de LETA, isto é, a elevada porosidade dos geopolímeros resultam em uma alta capacidade de absorção de água e baixa massa específica.

As pastas de geopolímeros de LETA apresentaram solidificação rápida, uma vez que os tempos de pega foram menores que 15 minutos. O geopolímero GLETA3 iniciou o tempo de pega em 6 minutos e finalizou em 9 minutos, enquanto que o GLETA3.5 iniciou o tempo de pega em 8 minutos e finalizou em 12, conforme ilustra o gráfico da figura 3.

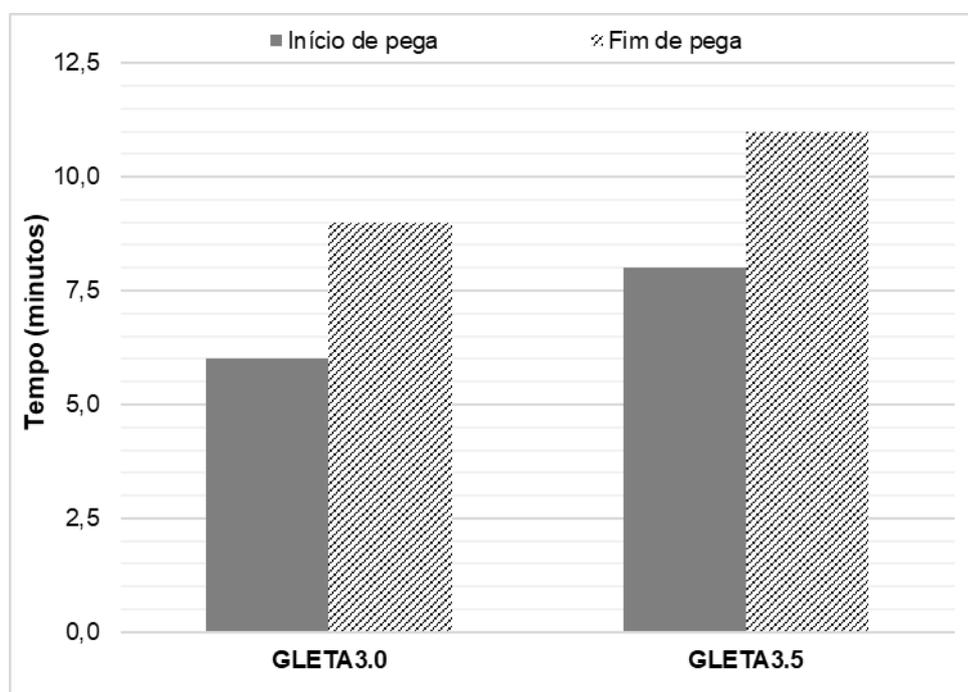


Figura 3 – Gráfico dos tempos de pega dos geopolímeros desenvolvidos a partir de LETA calcinado..

A partir do gráfico da figura 3, constata-se que os geopolímeros manifestaram tempos de fim de pega bastante curtos, quando comparados com outros estudos,

cujos tempos de pega são superiores a 60 minutos (NIMWINYA *et al.*, 2016; PANGDAENG *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2016). Todavia observa-se que o aumento da razão molar entre SiO_2 e Al_2O_3 dos geopolímeros promove um retardamento no tempo de endurecimento, o que permite inferir que o tempo de pega dos geopolímeros de LETA calcinado é diretamente influenciado pelo teor de alumina, conforme já constado por Nimwinya *et al.* (2016). Em outra perspectiva, Geraldo, Fernandes e Camarini (2017) afirmam que baixa relação molar entre SiO_2 e Al_2O_3 do LETA, em decorrência da maior quantidade de alumina, resulta em tempo de pega menores. Isto decorre, segundo Hajimohammadi, Provis e Van Deventer (2011), da disponibilidade de alumina no controle da nucleação de geopolímeros e no crescimento do gel, cuja aumento da disponibilidade de Si promove a uma maior contribuição do Al na rede de geopolímeros.

Aos 7 dias de curas, os geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado apresentaram resistência superior ao mínimo recomendado para pasta de cimento *Portland*, que é de 19 MPa (ASTM C150, 2003), conforme mostra o gráfico da figura 4.

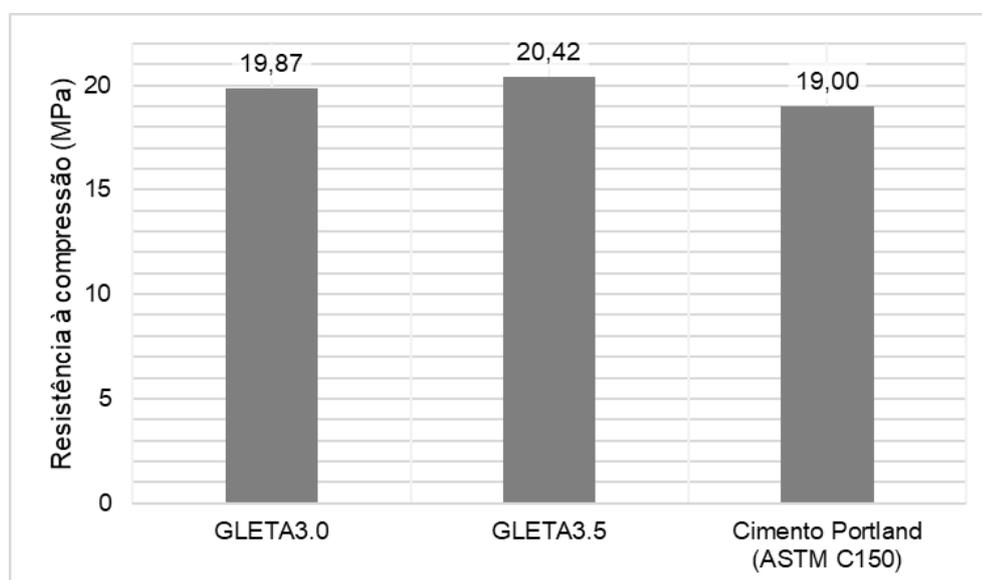


Figura 4 – Gráfico dos resultados de resistência a compressão dos geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado disposto em comparação de com o mínimo exigido para pasta de cimento Portland aos 7 dias de cura.

Os geopolímeros obtidos a partir de LETA calcinado possuem resistência compatível com outros geopolímeros obtidos a partir de resíduos industriais, como os geopolímeros obtidos de escória de alto forno com resistência de 26,76 MPa aos

7 dias (SAHANA, 2013) e de LETA com resistência de 18,74 MPa aos 60 dias (WAIJAREAN et al., 2014), e 16 MPa aos 7 dias (NIMWINYA et al., 2016).

4 CONCLUSÕES

Esta pesquisa investigou as propriedades dos geopolímeros obtidos a partir de lodo de estação de tratamento de água calcinado. Verificou-se que os geopolímeros de LETA calcinado possuem baixa massa específica, o que torna tecnicamente compatível para ser empregado em estruturas leves na construção civil. Os resultados deste estudo sugerem que devido ao elevado teor de alumina no LETA calcinado, o tempo de pega dos geopolímeros foram bastante curtos. As seguintes conclusões podem ser tiradas deste estudo:

- A calcinação à 750 °C por uma hora é eficiente para modificar a estrutura cristalina do caulim presente no LETA;
- Os geopolímeros de LETA calcinado possuem massa específica até três vezes menor que a massa específica de cimento Portland;
- O baixo valor da massa específica dos geopolímeros de LETA calcinado está associado a elevada porosidade dos geopolímeros, e conseqüentemente a alta taxa de absorção de água;
- Os geopolímeros obtidos possuem resistência à compressão superior à 19 MPa, o mínimo exigido para pasta de cimento Portland;
- O aumento da relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ promove um aumento nos valores do tempo de pega, massa específica e resistência a compressão dos geopolímeros de LETA calcinado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro, aos laboratórios de Materiais da Amazônia e Compósitos (LaMAC) e de Materiais (LabMat) da UFAM e ao PPGEC/UFAM pela possibilidade do desenvolvimento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Characterization of Water Treatment Plant's Sludge and its Safe Disposal Options. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 950–955, 2016.
- AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Sludge quantification at water treatment plant and its management scenario. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, n. 9, 2017.
- CHEN, L. et al. Preparation and properties of alkali activated metakaolin-based geopolymer. **Materials**, v. 9, n. 9, p. 1–12, 2016.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymer Cement, a review. **Intitut Géopolymère**, n. 0, p. 1–11, 2013.
- DOUIRI, H. et al. Structural and dielectric comparative studies of geopolymers prepared with metakaolin and Tunisian natural clay. **Applied Clay Science**, v. 139, p. 40–44, 2017.
- DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: The current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.
- FAN, F. et al. Mechanical and thermal properties of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 66–81, 2018.
- GARCIA-LODEIRO, I. et al. Alkaline activation of synthetic aluminosilicate glass. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5547–5558, 2014.
- GERALDO, R. H.; FERNANDES, L. F. R.; CAMARINI, G. Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymer production. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 146–155, 2017.
- GLID, M. et al. Alkaline activation of metakaolinite-silica mixtures: Role of dissolved silica concentration on the formation of geopolymers. **Ceramics International**, 2017.
- HAJIMOHAMMADI, A.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerisation. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 210–216, 2011.
- HORPIBULSUK, S. et al. Durability against Wetting – Drying Cycles of Water Treatment Sludge – Fly Ash Geopolymer and Water Treatment Sludge – Cement

and Silty Clay – Cement Systems. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 28, n. L, p. 1–9, 2015.

HOUNSI, A. D. et al. How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers. **Ceramics International**, v. 40, n. 7 PART A, p. 8953–8962, 2014.

HUANG, X. et al. Reduction/immobilization of chromite ore processing residue using composite materials based geopolymer coupled with zero-valent iron. **Ceramics International**, v. 44, n. 3, p. 3454–3463, 2018.

KUENZEL, C. et al. Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 442–446, 2014.

LONGHI, M. A. et al. Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 265–272, 2016.

NIMWINYA, E. et al. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, 2015a.

NIMWINYA, E. et al. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, 2015b.

NOOR-UL-AMIN et al. Synthesis and characterization of geopolymer from bagasse bottom ash, waste of sugar industries and naturally available China clay. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 491–495, 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**, v. 41, n. 8, p. 10192–10198, 2015.

PASSUELLO, A. et al. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 680–689, 2017.

PHETCHUAY, C. et al. Calcium carbide residue: Alkaline activator for clay-fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 69, p. 285–294, 2014.

PHETCHUAY, C. et al. Strength development in soft marine clay stabilized by fly ash and calcium carbide residue based geopolymer. **Applied Clay Science**, v. 127–128, p. 134–142, 2016.

PHOO-NGERNKHAM, T. et al. Compressive strength, Bending and Fracture Characteristics of High Calcium Fly Ash Geopolymer Mortar Containing Portland Cement Cured at Ambient Temperature. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 41, n. 4, p. 1263–1271, 2016.

POOWANCUM, A.; NIMWINYA, E.; HORPIBULSUK, S. Development of room temperature curing geopolymer from calcined water-treatment-sludge and rice husk ash. **RILEM Bookseries**, v. 10, p. 291–297, 2015.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? **Materials and Structures**, v. 47, p. 11–25, 2014.

RAMASAMY, S. et al. Recent dissertations on kaolin based geopolymer materials. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 42, n. 1, p. 83–91, 2015.

SUKSIRIPATTANAPONG, C. et al. Compressive strength development in fly ash geopolymer masonry units manufactured from water treatment sludge. **Construction and Building Materials**, v. 82, p. 20–30, 2015a.

SUKSIRIPATTANAPONG, C. et al. Unit weight, strength and microstructure of a water treatment sludge-fly ash lightweight cellular geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 807–816, 2015b.

SUN, T. et al. Detoxification and immobilization of chromite ore processing residue with metakaolin-based geopolymer. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 304–309, 2014.

TONIOLO, N.; BOCCACCINI, A. R. Fly ash-based geopolymers containing added silicate waste. A review. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 14545–14551, 2017.

WAIJAREAN, N. et al. The effect of the Si/Al ratio on the properties of water treatment residue (WTR)-based geopolymers. **Key Engineering Materials**, v. 608, n. APRIL, p. 289–294, 2014.

WAIJAREAN, N.; ASAVAPISIT, S.; SOMBATSOMPOP, K. Strength and microstructure of water treatment residue-based geopolymers containing heavy metals. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 486–491, 2014.

WANG, Q. et al. Technologies for reducing sludge production in wastewater treatment plants: State of the art. **Science of the Total Environment**, v. 587–588, n.

March, p. 510–521, 2017.

YANG, Z. et al. Effect of water-washing on the co-removal of chlorine and heavy metals in air pollution control residue from MSW incineration. **Waste Management**, v. 68, p. 221–231, 2017.

YORK, N.; NW, A. Anticipating the next century of wastewater treatment Mark C. M. van Loosdrecht and Damir Brdjanovic. v. 1452, n. 6191, p. 10–12, 2014.

ZENIKHERI, F. et al. Elaboration of porous gehlenite and anorthite based ceramics using low price raw materials. **Ceramica**, v. 62, n. 363, p. 242–248, 2016.

ZHANG, Z. et al. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 30–41, 2014.

ZHANG, Z. H. et al. Geopolymer from kaolin in China: An overview. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 31–41, 2016.