

Ativadores alternativos para cimentos ativados por alcalinos

J. Payá^{1*} , J. Monzó¹ , M. V. Borrachero¹ , L. Soriano¹ , M. M. Tashima² 

* Autor de Contato: jipaya@cst.upv.es

DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v12i1.568>

Recepção: 08/11/2021 | Aceitação: 07/12/2021 | Publicação: 01/01/2022

RESUMO

Os Cimentos Ativados por Alcalinos (CAA) requerem um componente alcalino para a ativação do precursor. A fabricação do ativador alcalino (AA) envolve um consumo de energia e matéria-prima muito importante, de forma que a pegada de carbono dos CAA é fundamentalmente influenciada por este fator. Uma alternativa é o uso de outros materiais para a preparação de AA. Neste trabalho é realizada uma análise exaustiva das diferentes alternativas: materiais à base de sílica para a preparação de silicatos alternativos e materiais à base de alcalinos. As pegadas de carbono são comparadas com os cimentos Portland comerciais, comparando o efeito da substituição dos reagentes comerciais por ativadores alternativos.

Palavras-chave: ativação alcalina; ativadores alternativos; cinza de biomassa; resíduos industriais; pegada de carbono.

Citar como: Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., Soriano, L., Tashima, M. M. (2022), “Ativadores alternativos para cimentos ativados por alcalinos”, Revista ALCONPAT, 12 (1), pp. 16 – 31, DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v12i1.568>

¹ Grupo de Investigación en Química de los Materiales (GIQUIMA), Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH), Universitat Politècnica de València, Valencia, España.

² Grupo de Pesquisa MAC– Materiais Alternativos de Construção, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Ilha Solteira, São Paulo, Brasil

Contribuição de cada autor

Neste trabalho, a atividade de pesquisa bibliográfica foi realizada por M. Tashima (50%) e L. Soriano (50%); a atividade de extração de informação por J. Payá (20%), J. Monzó (20%), M.V. Borrachero (20%), L. Soriano (20%) e M. Tashima (20%); a redação do documento por J. Payá (20%), J. Monzó (20%), M.V. Borrachero (20%), L. Soriano (20%) e M. Tashima (20%); a revisão do texto de J. Payá (20%), J. Monzó (20%), M.V. Borrachero (20%), L. Soriano (20%) e M. Tashima (20%); o desenho das figuras e a adaptação ao formato de J. Payá (100%); Tradução para o inglês M. Tashima (100%).

Licença Creative Commons

Copyright (2022) é propriedade dos autores. Este trabalho é um artigo de acesso aberto publicado sob os termos e condições de uma Licença Internacional Creative Commons Atribuição 4.0 ([CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

Discussões e correções pós-publicação

Qualquer discussão, incluindo a resposta dos autores, será publicada no terceiro número do ano 2022, desde que a informação seja recebida antes do fechamento do segundo número do ano de 2022.

Alternative activators in alkali activated cements

ABSTRACT

Alkali activated cements (AAC) require an alkaline component for activating of the precursor. The manufacture of the alkaline activator (AA) involves a very important energy and raw material consumption, so that the carbon footprint (CF) of AAC is basically influenced by this factor. An alternative is the use of other materials for AA preparation. In this work an exhaustive analysis of the different alternatives is carried out: silica-based materials to prepare of alternative silicates and alkaline-based materials. CF is compared relative to commercial Portland cements, and the effect of replacing commercial reagents with alternative activators is analyzed.

Keywords: alkali activation; alternative activators; biomass ash; industrial waste; carbon footprint.

Activadores alternativos para cementos de activación alcalina

RESUMEN

Los cementos de activación alcalina (CAA) requieren de un componente alcalino para la activación del precursor. La fabricación del activador alcalino (AA) supone un consumo energético y de materias primas muy importante, de modo que la huella de carbono de los CAA está fundamentalmente influenciada por ese factor. Una alternativa es el uso de otras materias para la preparación del AA. En este trabajo se realiza un exhaustivo análisis de las diferentes alternativas: materias de base silíceas para la preparación de silicatos alternativos y materias de base alcalina. Se comparan de forma relativa las huellas de carbono con respecto a cementos Portland comerciales, y se analiza el efecto que tiene la sustitución de reactivos comerciales por activadores alternativos.

Palabras clave: activación alcalina; activadores alternativos; cenizas de biomasa; residuos industriales; huella de carbono.

Informações legais

Revista ALCONPAT é uma publicação trimestral da Associação Latino-Americana de Controle de Qualidade, Patologia e Recuperação de Construção, Internacional, A.C., Km. 6, antiga estrada para Progreso, Merida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Website: www.alconpat.org

Reserva de direitos de uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos concedidos pelo Instituto Nacional de Direitos Autorais. Editor responsável: Dr. Pedro Castro Borges. Responsável pela última atualização deste número, Unidade de Informática ALCONPAT, Eng. Elizabeth Sabido Maldonado.

As opiniões expressas pelos autores não refletem necessariamente a posição do editor.

A reprodução total ou parcial do conteúdo e das imagens da publicação é realizada de acordo com o código COPE e a licença CC BY 4.0 da Revista ALCONPAT.

Lista de acrônimos (em ordem de aparecimento no texto)

Acrônimo	Significado
AA	Ativador alcalino
CAA	Cimento de ativação alcalina
MK	Metacaulim
CV	Cinza volante de carvão
ESC	Escória de alto forno
CER	Resíduo cerâmico
NS	Nanossílica
TD	Terra de diatomáceas
FCC	Catalisador de cracking catalítico
SS	Silicato de sódio
TDR	Terra diatomácea residual
HS	Sílica ativa
RV	Resíduo de vidro
CCA	Cinza de casca de arroz
CPCA	Cinza de palha de cana de açúcar
CBCA	Cinza de bagaço de cana
CFB	Cinza da folha de bambu
LB	Licor Bayer
LV	Lama vermelha
FLA	Fluido de limpeza alcalino
CHO	Cinza de biomassa de caroço de oliva
CCAL	Cinza de casca de amêndoa
CMAC	Cinza de madeira com alto teor de cálcio
CEM	Cinza de espiga de milho

1. INTRODUÇÃO

O termo “Economia Circular” tem sido incluído na maioria das propostas sobre o desenvolvimento da humanidade nos desafios globais (mudanças climáticas, biodiversidade, resíduos e poluição). Esta economia circular está centrada num modelo de produção+consumo em que se priorizam a redução, reutilização, reparação, reciclagem, recuperação e valorização dos produtos. Desta forma, o ciclo de vida dos produtos deve ser estendido ao máximo, minimizando tanto o consumo de recursos naturais e de energia quanto a geração de resíduos e poluição do meio ambiente.

A circularidade pode e deve ser estendida a cada uma das áreas do desenvolvimento, científica, tecnológica e humana. Dado que muitos dos processos de fabricação estão relacionados a processos e reações químicas, da mesma forma que os fenômenos de poluição e gerenciamento de resíduos, o termo “Química Circular” (Keijer et al., 2019; Mohan e Katakojwala, 2021) assume especial importância. A Química é a ciência essencial para a Economia Circular, onde a estratégia se concentra na inovação química nos níveis atômico, molecular e estrutural.

No campo da construção e, especificamente, na área do concreto, material mais utilizado pela humanidade depois da água, deve ser desenvolvido sob a égide da Química Circular. O cimento, como material aglomerante fundamental na preparação do concreto, é um material sintético fabricado a partir de diversos componentes e é constituído por um conjunto de compostos químicos que, por reação com a água, desenvolvem outros produtos químicos responsáveis pelas propriedades tecnológicas dos aglomerantes.

Na antiguidade, os aglomerantes aéreos à base de gesso e cal hidratada já eram preparados a partir da transformação de materiais naturais, e esses aglomerantes reagem com a água e/ou dióxido de carbono para produzir materiais resistentes e com estabilidade para determinados ambientes. A introdução pelos engenheiros romanos de materiais pozolânicos, principalmente cinzas de origem vulcânica, nas misturas com cal hidratada, deu um giro químico transcendental (Pavía e Caro, 2008), que, muitos séculos depois, seria retomado para o desenvolvimento de novos cimentos com adições pozolânicas.

No final do século XVIII e início do século XIX, processos químicos foram implantados para a fabricação de aglomerantes hidráulicos, culminando com a patente de Joseph Aspdin em 1824: portanto, iniciou-se o período do cimento Portland, deslocando o uso de materiais como a cal e o gesso. O cimento é o material que constitui grande parte dos edifícios e infraestruturas daquele momento até os nossos dias (Hall, 1976). O desenvolvimento de processos químicos de alta temperatura (clínquerização) permitiu a elaboração de cimentos com alto desempenho e durabilidade invejável. O conhecimento das reações químicas de hidratação do cimento Portland e sua interação com os demais componentes do concreto e o ambiente (umidade, gás carbônico, cloretos, ...) tem permitido a evolução das características dos novos cimentos comerciais à base de o clínquer de cimento Portland.

Nas últimas décadas, a preocupação com a emissão de gases de efeito estufa que supõe a fabricação do cimento Portland, o esforço para reduzir o consumo de matérias-primas não renováveis e os requisitos para melhorar o desempenho tecnológico dos concretos, tem liderado a química dos materiais para caminhos novos, mais sustentáveis, complementares e mais circulares (Phair, 2006). Pesquisas aprofundadas têm sido realizadas em cimentos com maior proporção de adições pozolânicas e hidráulicas, cimentos belíticos, cimentos de sulfoaluminato de cálcio, cimentos de magnésia e cimentos de ativação alcalina.

O presente trabalho foca nos cimentos de ativação alcalina (CAA), especificamente os ativadores alcalinos (AA) utilizados, seu impacto em termos de pegada de carbono e as alternativas que uma aplicação da Química Circular supõe. O trabalho é dividido em uma seção inicial sobre os conceitos básicos da química de cimentos alcalinos ativados, seguido por uma avaliação comparativa da pegada de carbono associada a diferentes cimentos alcalinos ativados convencionais, em relação

aos cimentos Portland à base de clínquer, terminando com uma descrição dos materiais alternativos, de origem residual, que podem ser usados para a elaboração dos ativadores alcalinos e a avaliação da pegada, potencial, de carbono.

2. NATUREZA DOS CIMENTOS ATIVADOS por ALCALINOS (CAA) E ORIGEM DOS COMPONENTES

Basicamente, os cimentos ativados por alcalinos (CAA) são formados pela combinação de dois componentes ("duas partes"): a maioria é o precursor, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de base química (exemplos: metacaulim MK, cinzas volantes de uma usina termoeletrica a carvão CV), embora em alguns casos também possa conter quantidades significativas de CaO (escória de alto-forno, ESC). O outro componente, minoritário é uma solução aquosa altamente alcalina (hidróxidos, silicatos, carbonatos de sódio ou potássio). A mistura desses dois componentes produz a formação de substâncias cimentícias do tipo silicoaluminato alcalino (Na,K) hidratado (N(K)-A-S-H) ou, no caso de cálcio, silicoaluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H); também é possível produzir géis de natureza híbrida entre os dois anteriores, C(N,K)-A-S-H.

A grande vantagem desses CAA, do ponto de vista da química circular e do ponto de vista da sustentabilidade, é que, em muitos casos, podem ser aproveitados resíduos de outras atividades antrópicas industriais e agrícolas. É o caso do ESC e do CV, bem como dos resíduos de construção como o tipo cerâmico, CER. Em outros casos, a circularidade não é possível, pois o precursor é feito propositalmente, como o MK (calcinação do caulim a 800°C). Em CAA evita-se a aplicação de temperaturas muito elevadas, como ocorre na clínquerização do cimento Portland (1450°C). A grande desvantagem dos CAA é que o ativador é uma substância quimicamente sintetizada: hidróxidos como NaOH e KOH, carbonatos de Na_2CO_3 e K_2CO_3 , silicatos Na_2SiO_3 (silicato de sódio e de potássio) e K_2SiO_3 . A obtenção dessas substâncias envolve a utilização de recursos naturais, a necessidade de processos químicos e, sobretudo, um grande consumo de energia, o que acarreta um impacto significativo e um afastamento da circularidade. Nos últimos anos houve um importante desenvolvimento do CAA no qual os dois componentes são combinados em um (tecnologia "uma parte"), de forma que sua aplicação segue o mesmo modelo dos cimentos tradicionais: adicionar água ao cimento "uma parte".

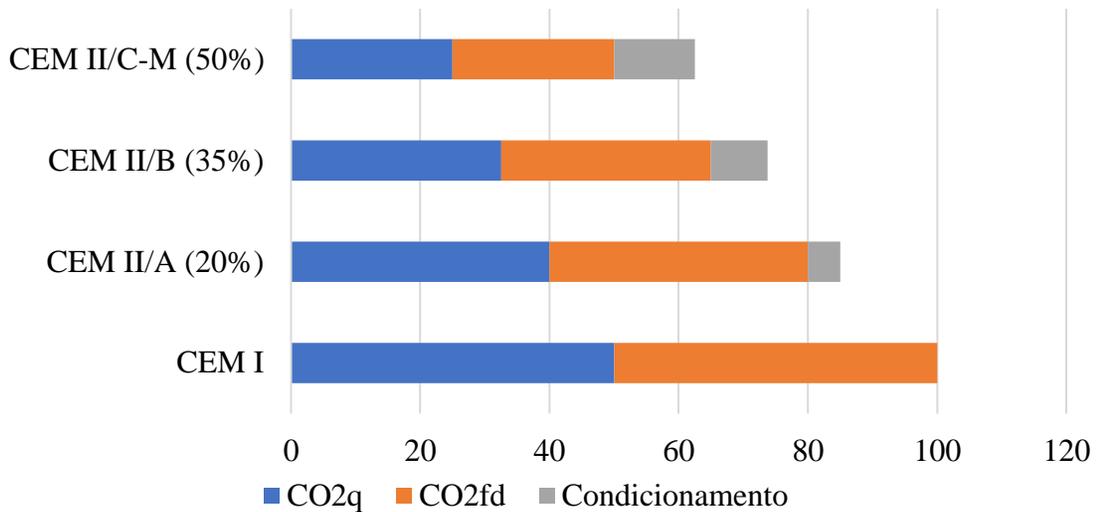
3. PEGADA DE CARBONO DE CIMENTOS ATIVADOS por ALCALINOS

É de conhecimento que a emissão de dióxido de carbono (CO_2) relacionada à fabricação do clínquer de cimento Portland, ou seja, a pegada de carbono, é muito elevada: o processo envolve uma emissão de 850 a 1200 kg CO_2 /t-clínquer, tudo isso dependendo, fundamentalmente, das tecnologias utilizadas e da eficácia na recuperação do calor e no isolamento dos elementos industriais. A emissão de CO_2 é considerada como tendo dois componentes: de um lado, o componente químico e, de outro, o componente de energia.

O componente químico se deve à descarbonização do calcário. Para um clínquer contendo 64% de CaO, a quantidade de CO_2 no componente químico (CO_2q) é de aproximadamente 500 kg CO_2 /t-clínquer. A quantidade de CO_2 no componente de energia (CO_2fd), associada ao consumo de combustível e energia elétrica, é aproximadamente igual ao de CO_2q (Luukkonen et al., 2016). A nível comparativo, podemos estabelecer um valor de 100 para a emissão de CO_2 associada a um cimento com 95% de clínquer (cimento do tipo CEM I na nomenclatura europeia), com uma contribuição de 50 para CO_2q e 50 para CO_2fd (Ver Figura 1, EMC I). No caso dos cimentos com adições minerais, cada uma das contribuições é reduzida proporcionalmente: A Fig. 1 mostra os casos do CEM II/A (com 20% de adição) e CEM II/B (com 35% de adição). Atualmente, a nível

européu, estão a trabalhar na normalização do cimento CEM II/C-M (EN 197-5, 2021), em que existe uma mistura de adições (M) até 50%, exemplo também apresentado na Fig. 1. No caso de cimentos com adições, devemos considerar que pode haver consumo de energia na sua preparação (peneiramento, moagem, secagem), seja em processos independentes ou em processos de mistura conjunta com clínquer sem moagem. É por isso que, nesses casos, existe um componente adicional que chamamos de condicionamento.

Os ativadores alcalinos sintéticos estão associados a certos valores de emissão de CO₂ equivalente (CO₂-e, kgCO₂/kg-reagente); esses valores dependem muito do processo industrial e da tecnologia utilizada na síntese (ver Tabela 1).



Chave: CO₂q: componente químico; CO₂fd: componente de energia; Condicionamento: tratamento de adições, prévio ou simultâneo com clínquer).

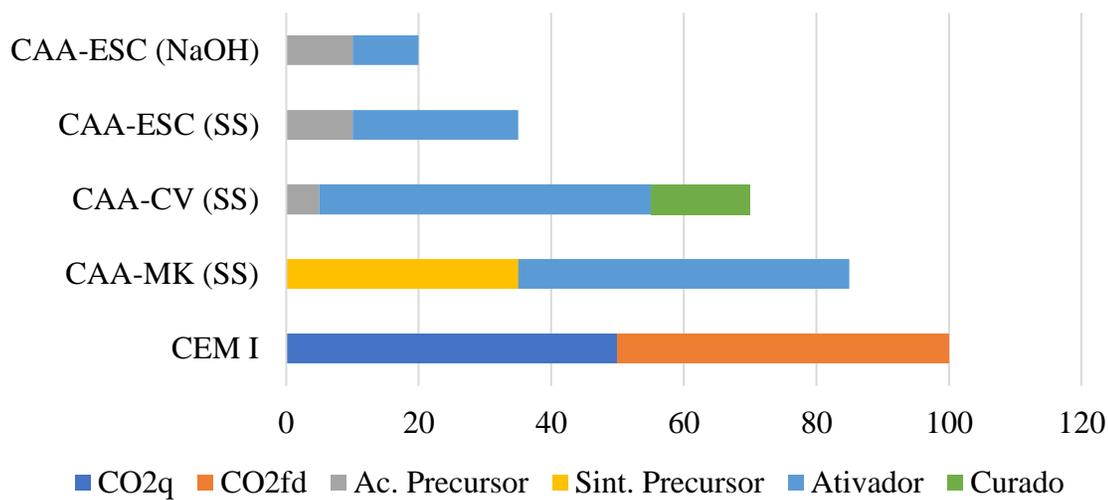
Figura 1. Comparação das emissões relativas de cimentos à base de clínquer de cimento Portland: CEM I, CEM II/A (com 20% de adição), CEM II/B (com 35% de adição) e CEM II/C-M (com 50% de adição). Escala relativa levando 100 para CEM I.

Tabela 1. Emissões de CO₂ associadas de alguns reagentes alcalinos (retirado de: www.winnipeg.ca/finance/findata/matmgt/documents/2012/682-2012/682-2012_Appendix_H-)

Reagente	CO ₂ -e kgCO ₂ /kg-reagente
NaOH	1.12
KOH	1.94
Na ₂ CO ₃	0.59
K ₂ CO ₃	2.38
Na ₂ SiO ₃	1.64

Os CAA baseados em metacaulim (MK) requerem quantidades significativas de ativador, especialmente silicato de sódio SS (Weil et al., 2009). Da mesma forma, a fabricação do MK requer a calcinação do caulim a 800°C, razão pela qual a síntese do precursor acarreta um significativo consumo de energia. Um cálculo aproximado das emissões associadas para um CAA baseado no MK é mostrado na Fig. 2: pode-se verificar que, comparando com o CEM I, não há diferença significativamente vantajosa. Logicamente, quanto menor for o consumo de silicato de sódio na dosagem, tanto mais vantajoso. Os CAA baseados em cinzas volantes (CV) também requerem grandes quantidades de ativador, e para alcançar um bom desenvolvimento da geopolimerização é

necessária uma cura em alta temperatura, portanto, há um consumo de energia adicional a levar em conta em sua aplicação (curado). A Fig. 2 mostra que a emissão de CO₂ associada também é muito alta. Nos dois casos anteriores, com base no MK e no CV, o teor de cálcio dos referidos precursores é baixo, o que requer grandes quantidades de ativador. No caso de precursores ricos em cálcio, como a escória de alto forno ESC, quantidades menores de ativador são necessárias. Além disso, o precursor pode ser ativado apenas com NaOH, sem a necessidade do uso de silicato alcalino (SS ou silicato de potássio). A Fig. 2 mostra a grande vantagem existente para o CAA-ESC no que diz respeito à pegada de carbono relativa quando comparado com os CAA anteriores discutidos. A escória requer moagem prévia (condicionamento do precursor) para facilitar a reatividade no meio alcalino.



Chave: CO₂q: componente químico; CO₂fd: componente de energia; Ac. precursor: condicionamento (trituração); Sint. Precursor: processo de síntese do precursor (calcinação); Ativador: associado à fabricação do ativador; Cura: associada ao consumo de energia para a cura).

Figura 2. Comparação das emissões relativas de cimentos CEM I com CAA baseados em metacaulim (MK), cinza volante (CV) e escória de alto forno (ESC). Ativadores: hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (SS). Escala relativa levando 100 para CEM I.

4. ATIVADORES ALTERNATIVOS ALCALINOS

Como foi visto na seção anterior, a contribuição do ativador para a pegada de carbono do CAA é muito relevante, portanto, as melhorias a esse respeito devem se concentrar em minimizar esse componente. Uma opção seria se concentrar em melhorar os processos químicos para a síntese de reagentes químicos, de modo que o CO₂-e associado seja reduzido. A outra opção, mais adequada para economia circular e química, é a recuperação de resíduos agrícolas e industriais. Nos últimos anos, tem havido uma escalada na publicação de artigos científicos em que os resíduos são valorizados, com o objetivo de alcançar ativadores eficientes e com menor pegada de carbono. Nessas publicações você pode encontrar propostas variadas, que seriam classificadas nos seguintes conjuntos:

- a) Ativadores alternativos à base de sílica: são ativadores relacionados aos silicatos alcalinos, onde um hidróxido alcalino reage com uma matéria-prima rica em sílica, que se dissolve total ou parcialmente.

- b) Ativadores alternativos à base de álcalis: neste caso, o próprio material já é uma substância alcalina, à base de sódio ou potássio.
- c) Sistemas ativadores combinados de sílica-álcali.

4.1. Ativadores alternativos à base de sílica

Neste conjunto existem diferentes estratégias; por um lado, a utilização de recursos naturais à base de sílica que podem ser dissolvidos em diferentes condições; por outro lado, a disponibilidade de cinzas da combustão da biomassa, cinzas com altos percentuais de SiO_2 ; e, por fim, existe a opção de utilização de algum resíduo industrial rico em sílica potencialmente reativa.

4.1.1. Ativadores à base de sílica procedente de recursos naturais.

Nesta seção, encontramos referências a dois recursos naturais: terra de diatomáceas e olivina.

A terra de diatomáceas (TD) é um material rico em sílica (geralmente $\text{SiO}_2 > 80\%$) formado pelos esqueletos de diatomáceas, algas unicelulares que foram depositadas ao longo de milhões de anos. Esta rocha de origem sedimentar apresenta sílica no estado amorfo, que pode ser dissolvida em soluções alcalinas. Font et al. (2018) apresentaram um estudo no qual o TD foi reagido com NaOH em um recipiente isolado termicamente: a dissolução de pallets de NaOH em água aumenta a temperatura do meio aquoso e isso favorece a dissolução da sílica amorfa. Os resultados obtidos mostram um bom comportamento do ativador preparado. Assim, esses autores utilizaram este ativador para o precursor FCC (catalisador de craqueamento catalítico utilizado), obtendo, nas argamassas, resistências mecânicas de 30 MPa após 7 dias de cura à temperatura ambiente, sem a necessidade de cura em alta temperatura.

A olivina, $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$, é um material natural que pode ser utilizado para a obtenção da nanossílica, a partir de um processo de dissolução com ácido sulfúrico concentrado e posterior filtração (Gao et al., 2017). Esses autores usaram uma solução preparada com nanossílica (NS) e NaOH, e mostraram que a reatividade era semelhante à do silicato de sódio comercial (vidro, SS). Eles aplicaram este ativador a uma mistura de escória de alto forno (ESC) e cinza volante (CV), na proporção 70/30, e a resistência mecânica dos concretos obtidos foi encontrada no intervalo 57 a 68 MPa aos 7 dias e 72 a 82 MPa aos 28 dias, dependendo do módulo de sílica (razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) utilizado na ativação.

4.1.2. Ativadores à base de sílica procedente de resíduos industriais.

Esta seção descreve exemplos baseados em resíduos de terra diatomácea, sílica ativa e resíduos de vidro.

A terra diatomácea é frequentemente usada como componente de materiais de filtro para líquidos, especialmente cerveja e vinho. No final do processo de filtração, é gerada uma terra diatomácea residual (TDR) que ainda contém quantidades significativas de sílica amorfa potencialmente solúvel. A TDR de filtro de cerveja (TDR-C) foi usado para preparar ativadores com NaOH (Mejía et al., 2016); este ativador foi combinado com um precursor formado por uma mistura de CV e MK (70/30) e a pasta foi curada a 60°C por 24 h e posteriormente curada em temperatura ambiente por até 360 dias. Os valores de resistência à compressão no intervalo de 7 a 360 dias foram próximos a 35 MPa. O TDR do filtro do vinho (TDR-V) foi estudado por Font et al. (2018); esses autores avaliaram o comportamento do ativador a partir desse resíduo e observaram que havia uma melhora substancial se o TDR-V fosse calcinado a 650°C para eliminar a matéria orgânica da filtração: a resistência mecânica à compressão, aos 28 dias, do ativado, as argamassas FCC eram cerca de 20 MPa, para o sistema sem calcinação prévia de TDR-V, enquanto atingia 40 MPa para o sistema com calcinação.

A sílica ativa (HS) é bem conhecida por ser uma excelente pozolana em sistemas de cimento Portland, devido à alta finura e caráter amorfo dessa adição de mineral à base de sílica. Esse

resíduo, proveniente da indústria de silício e ligas de ferrossilício, pode ser utilizado como matéria-prima para a fabricação de ativadores. Assim, Rouseková et al. (1997) estudaram a ativação do ESC com uma mistura de HS e NaOH, obtendo bons resultados. Posteriormente, Bernal et al. (2012) estudaram o ativador HS/NaOH em sistemas MK+ESC; mostraram que a sílica de HS foi incorporada em tempos muito curtos na reação de geopolimerização, e foram formadas misturas de géis cimentícios C-A-S-H, N-A-S-H, ou mesmo gel N-(C)-A-S-H.

Em relação aos resíduos de vidro (RV), podem ser encontradas várias composições químicas, embora a mais notável seja o estado amorfo e um alto percentual de sílica. Desde 2014, o potencial da RV para fabricar ativadores vem sendo estudado. As porcentagens de SiO₂ no RV estão principalmente na faixa de 65-80%, e teores significativos de CaO e Na₂O (Liu et al., 2019). Várias abordagens têm sido feitas para a preparação do ativador alcalino, conforme mostrado na Fig. 3: método de fusão, métodos hidrotérmicos e método termoquímico. Foi demonstrado que a natureza e a velocidade de formação dos hidratos cimentícios dependem, fundamentalmente, do tipo de precursor.

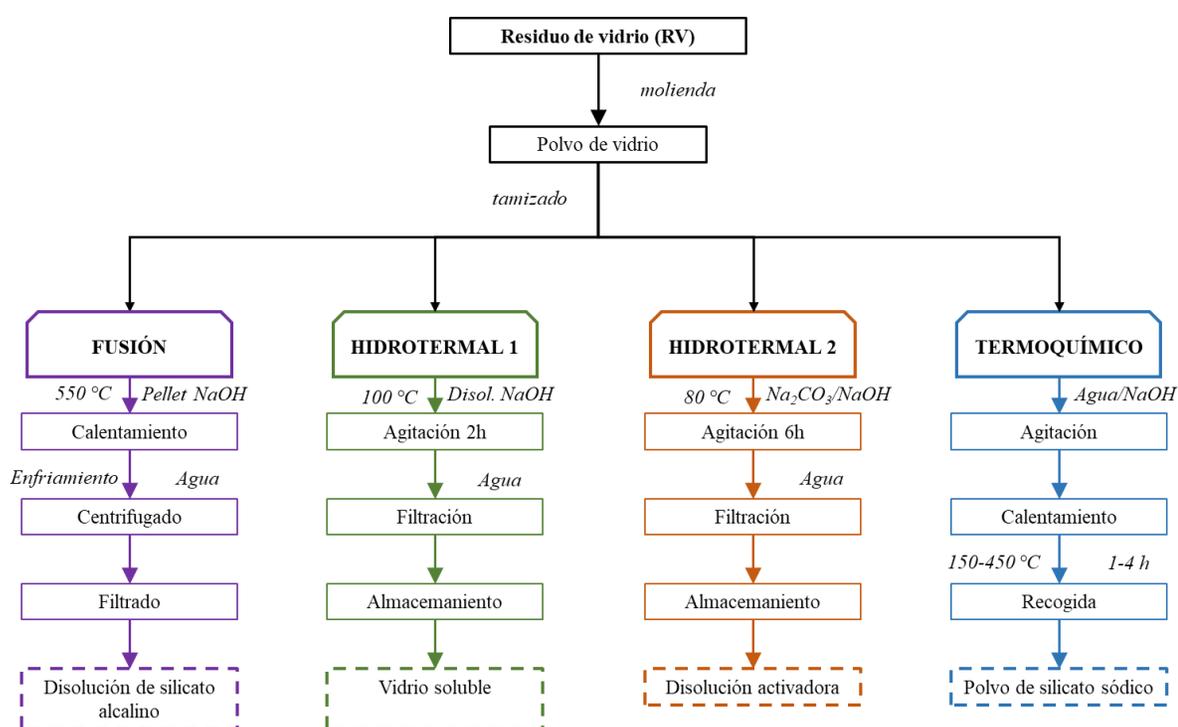


Figura 3. Métodos para obtenção de ativadores alternativos de resíduo de vidro (RV). (Adaptado de Lie et al, 2019).

4.1.3. Ativadores à base de sílica procedentes de cinzas de biomassa.

Nesta seção, encontra-se o maior número de exemplos de ativadores alternativos. A combustão da biomassa, em alguns casos, gera a formação de uma quantidade relativamente grande (1-4% em massa) de cinzas. Os exemplos mais significativos são os da casca de arroz, resíduos do cultivo e processamento da cana-de-açúcar e folha de bambu.

O caso da cinza obtida da casca de arroz (CCA) é o mais estudado. Um número significativo de exemplos foi publicado com o uso de CCA para a fabricação de silicato de sódio. A primeira referência bibliográfica data de 2010 (Bejarano et al., 2010); os autores propõem um processo hidrotérmico no qual analisam diferentes variáveis: a relação NaOH/CCA, o tempo de tratamento, a temperatura de reação e a relação água/CCA. A conclusão sobre os parâmetros ideais foram NaOH/CCA=2, água/CCA=10, 100°C de tratamento por 120 minutos. Com essas proporções, este grupo de pesquisa utilizou esse tipo de ativador na ativação alcalina de vários precursores comuns

(Mejía et al., 2016). Bouzón et al (2014) aplicaram um ativador obtido por refluxo de uma mistura de solução de NaOH com CCA parcialmente amorfo, utilizando o FCC como precursor no preparo da argamassa. Foram obtidos sistemas com excelente desempenho mecânico, embora tenha sido observado que o ativador era mais reativo se o CCA moído fosse utilizado no processo hidrotérmico (cerca de 60 minutos, contra 120 minutos para a amostra não moída). Outros autores investigaram métodos e aplicações (entre outros: Tong et al., 2018; Rajan e Kathirvel, 2021). Villca et al. (2021) utilizaram um ativador alternativo baseado em CCA, fabricado sem consumo de energia; o calor de dissolução das pelotas de NaOH foi simplesmente usado para dissolver a sílica amorfa do CCA. Este ativador foi aplicado, pela primeira vez, em sistemas binários de cal/pozolana e geopolímero. O cultivo da cana-de-açúcar produz um resíduo, a palha da cana, que costuma ser abandonada no campo. O uso dessa biomassa pode trazer benefícios em termos de recuperação de energia. O resíduo gerado, a cinza da palha da cana-de-açúcar (CPCA), contém grandes quantidades de sílica (Moraes et al., 2018). Nesta pesquisa, foi demonstrado que o procedimento que aproveita o calor de dissolução do NaOH para dissolver a sílica é perfeitamente viável para o CPCA, e que o tratamento não deve ultrapassar 24 horas, pois ocorre uma gelificação do ativador. A cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA) também foi utilizada (Tchakouté et al., 2017) na geopolimerização do MK; o aglomerante preparado atingiu 33 MPa aos 28 dias de cura. Por fim, a cinza da folha de bambu (CFB), que apresenta uma porcentagem de SiO₂ próxima a 80% (Roselló et al., 2015), é outra opção interessante. O CFB foi utilizado por meio de um processo termoquímico com temperatura de 300-330°C (Vinai et al., 2021). O ativador foi utilizado para o sistema CV/ESC (60/40) e verificou-se que, embora, em comparação com o ativador SS+NaOH, a reatividade seja menor nos primeiros 7 dias de cura, aos 28 dias são atingidos as mesmas resistências (cerca de 43 MPa).

4.2. Ativadores alternativos baseados em álcalis.

A atividade humana também produz resíduos alcalinos, tanto de origem industrial como agrícola.

4.2.1. Ativadores de base alcalina procedentes da atividade industrial.

Entre eles podemos encontrar alguns resíduos relacionados à atividade metalúrgica, como licor Bayer, líquidos de limpeza de metais e lama vermelha.

O licor Bayer (LB) é uma solução cáustica preparada com NaOH e utilizada para a extração do alumínio da bauxita. A solução resultante, após filtrada, é reutilizável, mas deve ser descartada quando sua eficiência diminuir. Este resíduo, rico em aluminato de sódio, tem sido utilizado para a ativação do CV em diferentes condições (Jamieson et al. 2016).

A lama vermelha (LV) é o resíduo sólido gerado na extração do alumínio da bauxita, muito rico em óxidos de ferro e sílica. Esta lama tem um pH entre 9,7 e 12,8 e tem sido utilizada para ativar o CV (Choo et al., 2016), embora a resistência alcançada não exceda 2 MPa.

O último exemplo nesta categoria são os fluidos de limpeza alcalinos (FLA), que geralmente são produzidos como resíduos na limpeza de superfícies de alumínio, por isso são ricos em hidróxido de sódio e aluminato. Fernández-Jiménez et al. (2017) usaram FLA, com uma concentração de NaOH de aproximadamente 5M, para ativar o pó de CV e RV moídos. Em ambos os casos foi possível obter resistências mecânicas significativas, que giraram em torno de 10-16 MPa para CV e 2-10 MPa para RV (cura por 20 horas e 85°C).

4.2.2. Ativadores alcalinos procedentes de resíduos agrícolas.

Alguns resíduos agrícolas são biomassa que pode ser recuperada para a produção de energia e as cinzas resultantes são de natureza alcalina. Este caráter alcalino é determinado pela presença de cálcio e, principalmente, de potássio. É o caso da cinza de caroço de oliveira (CHO), cinza de casca de amêndoa (CCAL) e cinza de espiga de milho (CEM), bem como da cinza de madeira com alto

teor de cálcio (CMAC). A grande vantagem do uso dessas cinzas é que elas permitem a preparação de cimentos "uma parte", por se tratarem de materiais sólidos.

O primeiro estudo sobre o uso de CHO em CAA foi apresentado por Font et al. (2017); a ESC foi ativada com CHO e comparada à ativação pelo reagente químico KOH. O resultado mostrou que a resistência mecânica à compressão para o sistema ESC/CHO foi maior (29,9 MPa versus 16,9 MPa). Estudos posteriores (De Moraes Pinheiro et al., 2018) mostraram a formação de géis cimentícios do tipo C(K)-S-H, C(K)-S-A-H, além de pequenas quantidades de hidrocalcita. Posteriormente, Alonso et al. (2019) estudaram cinzas da biomassa da oliveira, tanto cinzas volantes quanto cinzas grelhadas: eles observaram que a alcalinidade dessas cinzas não era suficiente para ativar o CV, mas era suficiente para ativar o ESC. Payá et al. (2019) usou o sistema ESC/CHO para fabricar blocos de terra compactados com base dolomítica. Uma resistência à compressão dos blocos compactados de cerca de 12 MPa foi obtida após 9 dias com uma cura sob filme plástico (para evitar a evaporação da água e manter as condições ideais de hidratação). Os blocos resultantes apresentaram excelente resistência sob a água.

Soriano et al. (2020) foram os primeiros a estudar a potencialidade da cinza da casca da amêndoa (CCAL). Eles descobriram que a porcentagem em K_2O para CCAL foi maior do que para CHO (46,98% vs. 32,16%), e detectaram a presença de vários minerais de carbonato de cálcio e potássio ($K_2Ca(CO_3)_2$), como fairchildite e bütschilite, além de calcita ($CaCO_3$), portlandita ($Ca(OH)_2$) e arcanita (K_2SO_4). Esta cinza ofereceu bom desempenho quando combinada com ESC.

Vários autores investigaram o uso de cinzas de madeira com alto teor de cálcio (CMAC); dentre eles, o realizado por Ban et al. (2014), em que caracteriza a cinza e a utiliza como um sólido ativador de CV. As cinzas continham uma alta proporção de CaO (61%) em comparação com uma quantidade menor de K_2O (12%); os sais de cálcio encontrados foram calcita, portlandita e hidroxiapatita.

Cinza de espiga de milho (rachis ou coroa) (CEM) também tem sido usada para a ativação de MK (Peys et al., 2016): 30 MPa de resistência à compressão foi alcançado para amostras com uma relação CEM/MK de 1,2.

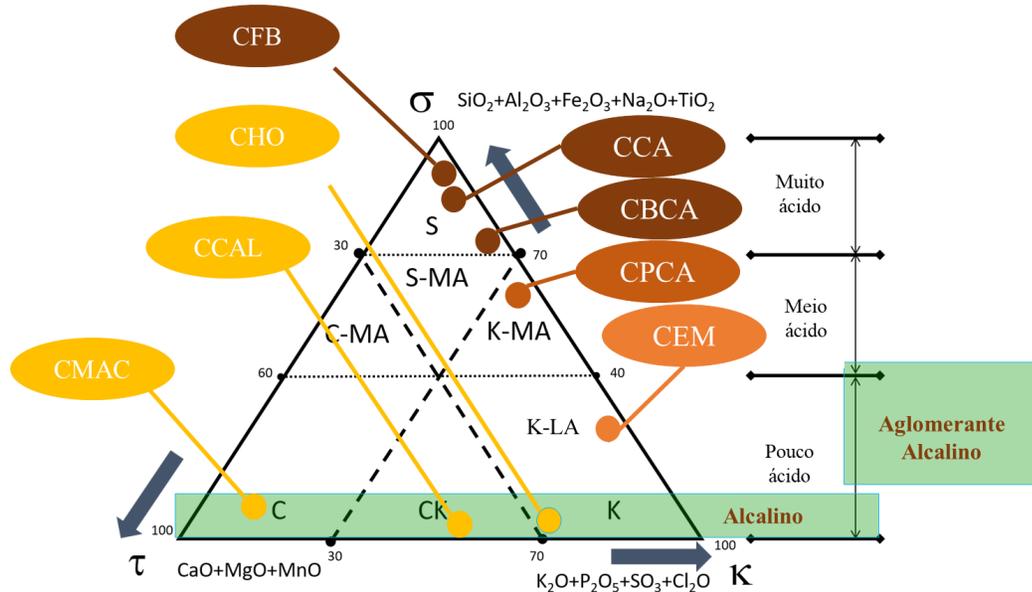
4.3. Sistemas combinados de sílica-álcalis.

Os CAA baseados no uso de cinzas alcalinas reduzem o impacto, pois em alguns casos tanto o precursor quanto o ativador vêm dos resíduos. Porém, observa-se que, frequentemente, o desempenho mecânico não é muito alto devido à deficiência de sílica no ativador. Nesse sentido, o desenvolvimento de ativadores contendo sílica e álcalis permitiria que esse efeito fosse minimizado. Font et al. (2020) projetaram o CAA com o sistema ternário ESC-CHO-CCA, no qual o ativador foi preparado por reação hidrotérmica entre CCA e CHO, a 65°C por 24 horas. Para uma dosagem de ESC-CHO-CCA de 9/4,5/1, 35,0, 46,2 e 67,4 MPa foram obtidas, para argamassas curadas por 7, 28 e 90 dias, respectivamente, a 20°C.

4.4. Classificação de cinzas de biomassa de acordo com sua reatividade.

O uso de cinzas de biomassa é uma alternativa interessante para a síntese de ativadores sustentáveis. O diagrama ternário na Fig. 4 mostra uma versão expandida do diagrama de Vassilev (Vassilev et al., 2010) sobre a classificação das cinzas de biomassa, em que as zonas de reatividade foram modificadas e diferentes tipos foram representados. Pode-se observar na zona S (parte superior do diagrama) que existe um conjunto de cinzas potencialmente muito ácidas que podem fornecer uma alta porcentagem de silicatos aos ativadores alternativos: é a cinza da casca de arroz (CCA), a cinza da folha de bambu (CFB) e cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA). Numa situação intermediária (Zona K-MA) encontra-se a cinza da palha da cana-de-açúcar (CPCA), que contém outros elementos em sua composição e que reduz sua contribuição para a formação de silicatos. Por fim, dentro dos materiais de baixo teor de ácido (Zona K-LA), encontra-se a cinza de espiga

de milho (CEM), que apresenta uma contribuição limitada de silício e alta proporção de potássio. Na área mais baixa do diagrama, onde estão envolvidos os óxidos mais alcalinos, basicamente CaO (extrema esquerda) e K₂O (extrema direita), três zonas se destacam: zona “C”, característica de cinzas com alto teor de cálcio, como é o caso das cinzas de madeira (CMAC); a zona “K”, com alto teor de óxido de potássio, como na cinza da casca da amêndoa (CCAL); e, por fim, a zona intermediária "CK", na qual se encontra a cinza do osso da oliveira (CHO).

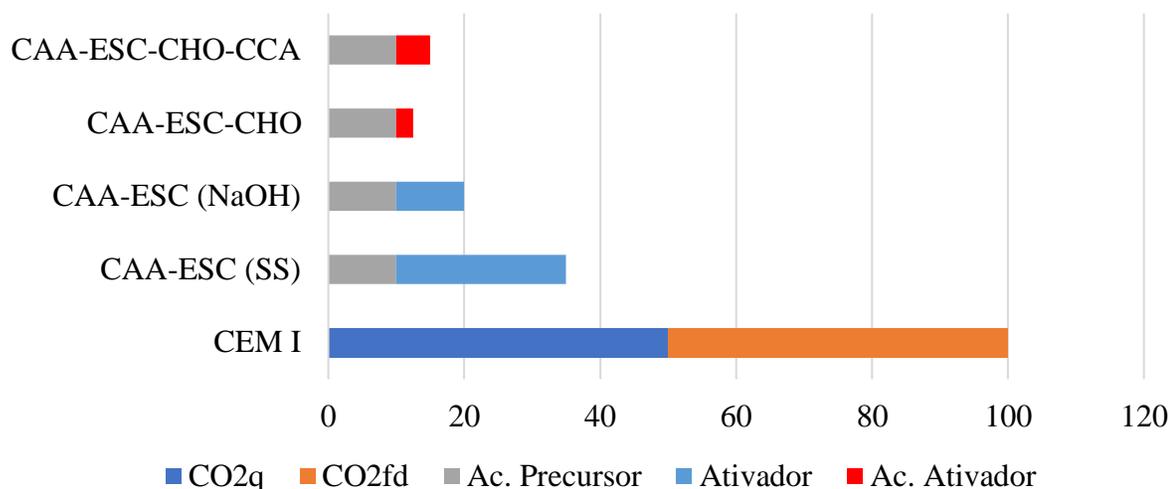


Chave: Cinza de biomassa de caroço de oliva (CHO); cinza de casca de amêndoa (CCAL); cinza de madeira com alto teor de cálcio (CMAC); cinza de espiga de milho (CEM); cinza de palha de cana-de-açúcar (CPCA); cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA); cinza de casca de arroz (CCA); cinza de folha de bambu (CFB).

Figura 4. Diagrama de Vassilev modificado (adaptado de Vassilev et al., 2010).

5. PEGADA DE CARBONO DE CIMENTOS ATIVADOS por ALCALINOS COM ATIVADORES ALTERNATIVOS

A ativação da escória com ativadores sintéticos resulta em emissões de CO₂ relativamente baixas (Fig. 2). No entanto, este aspecto pode ser melhorado ao trabalhar com ativadores alternativos. A título de exemplo, o sistema será analisado com cinza de caroço de oliveira (CHO). Para além da valorização dos resíduos (no caso da biomassa, também valorização energética), obtém-se uma ligeira diminuição do CO₂ associado. No caso do sistema ESC-CHO (Fig. 5), logicamente o condicionamento do precursor é o mesmo, devendo ser levado em consideração apenas o condicionamento do ativador (neste caso, retificação). As emissões de CO₂ associadas ao sistema ESC-CHO-RHA supõem valores superiores, uma vez que o ativador deve ser condicionado por meio do tratamento hidrotérmico da mistura CHO-RHA. Mas este novo ativador permite obter maior resistência mecânica, de forma que a emissão extra de CO₂ pode ser compensada pelo desempenho do material obtido.



Chave: CO_2q : componente químico; CO_2fd : componente de energia; Ac. precursor: condicionamento (trituração); *Ativador*: associado à fabricação do ativador
Ac. Ativador: condicionamento ativador (hidrotérmico).

Figura 5. Comparação das emissões relativas de cimentos CEM I com CAAs produzidos com ativadores alternativos no precursor de escória de alto forno (ESC). Ativadores comerciais: hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (SS); Ativadores alternativos, cinza de osso de oliveira (CHO) e cinza de casca de arroz (CCA). Escala relativa levando 100 para CEM I.

6. CONCLUSÕES

É evidente que o desenvolvimento de CAA envolve ter precursores e ativadores adequados. Presumivelmente, hoje não há capacidade suficiente para ter precursores em quantidade e localização suficientes para substituir completamente o cimento Portland. Por isso, é difícil propor que os CAA sejam uma solução exclusiva, mas sim que sua produção deva ser abordada do ponto de vista da complementaridade com os cimentos Portland e outros tipos de cimentos (belítico, sulfoaluminato de cálcio, à base de magnésia). O fato importante é que existem alguns ambientes onde são gerados precursores potencialmente comercializáveis (cerâmicas, resíduos de construção, diferentes tipos de escória metalúrgica) e todas as possibilidades devem ser exploradas. O mesmo ocorre com ativadores alternativos: o uso de reagentes químicos sintéticos pode ser substituído em ambientes onde haja atividades agrícolas ou industriais que possam gerar componentes adequados para a preparação do ativador. Esta circunstância pode ser de especial interesse em sociedades em desenvolvimento nas quais existe dificuldade (fundamentalmente econômica) em adquirir cimento Portland, mas que dispõem de recursos próprios para a fabricação de CAA (resíduos de construção, biomassa, ...).

Como conclusões sobre os ativadores alternativos, destacam-se as seguintes:

- Os CAA nem sempre implicam em uma redução drástica nas emissões de CO_2 associadas: deve-se considerar que, em alguns casos, as quantidades necessárias de reagentes químicos implicam em uma pegada de carbono comparável aos cimentos Portland.
- Precursores como o ESC requerem menores quantidades de ativador, o que tem como consequência que as emissões de CO_2 são menores do que no caso de outros precursores como CV ou MK.
- Os ativadores alternativos podem ser de origem agrícola ou industrial, mas em qualquer caso requerem uma caracterização completa, que integre tanto os estudos de condicionamento prévio

necessários como os potenciais problemas de sua utilização (presença de componentes químicos nocivos para algumas aplicações, tais como, por exemplo, cloretos).

d) Resíduos à base de sílica não podem ser utilizados de forma independente, devido à sua alta acidez (principalmente sílica). Os resíduos de base alcalina podem ser usados independentemente. A combinação dos dois tipos de resíduos pode melhorar o comportamento mecânico do CAA e aprimorar seus usos.

e) A utilização de resíduos sólidos como ativadores alternativos permite a produção de cimentos “one part”. Além disso, pode ser realizada uma retificação da junta do precursor e do ativador, o que melhora a mistura íntima de ambos os componentes.

7. AGRADECIMENTOS

Pelo financiamento, ao Governo de Espanha, Ministério da Economia e Competitividade (Projeto BIA2017-87573-C2-1-P) e aos fundos FEDER. M.M.T. agradece ao Ministério das Universidades do Governo de Espanha e à Universidade Politécnica de Valência pela ajuda "María Zambrano por atrair talentos internacionais" para a requalificação do sistema universitário espanhol.

8. REFERÊNCIAS

- Alonso, M. M., Gascó, C., Morales, M. M., Suárez-Navarro, J. A., Zamorano, M., Puertas, F. (2019). *Olive biomass ash as an alternative activator in geopolymer formation: A study of strength, durability, radiology and leaching behaviour*. Cem. Concr. Compos. 104, 103384. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103384>
- Ban, C. C., Nordin, N. S. A., Ken, P. W., Ramli, M., Hoe, K. W. (2014). *The high volume reuse of hybrid biomass ash as a primary binder in cementless mortar block*. Am. J. Appl. Sci. 11, 1369–1378. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2014.1369.1378>
- Bejarano, J., Garazón, C., Mejía de Gutiérrez, R., Delvasto, S., Gordillo, M. (2010). *In: II Simposio Aprovechamiento de residuos agro-industriales como fuente sostenible de materiales de construcción*, Valencia, Spain, November 8-9, 2010
- Bernal, S. A., Rodríguez, E. D., Mejía De Gutiérrez, R., Provis, J. L., Delvasto, S. (2012). *Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash*. Waste Biomass Valor. 3, 99–108. <https://doi.org/10.1007/s12649-011-9093-3>
- Bouzón, N., Payá, J., Borrachero, M. V., Soriano, L., Tashima, M. M., Monzó, J. (2014). *Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders*. Mater. Lett. 115, 72-74. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.001>
- Choo, H., Lim, S., Lee, W., Lee, C. (2016). *Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier*. Constr. Build. Mater. 125, 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.015>
- De Moraes Pinheiro, S. M., Font, A., Soriano, L., Tashima, M. M., Monzó, J., Borrachero, M. V., Payá, J. (2018). *Olive-stone biomass ash (OBA): An alternative alkaline source for the blast furnace slag activation*. Constr. Build. Mater. 178, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.157>
- Fernández-Jiménez, A., Cristelo, N., Miranda, T., Palomo, A. (2017). *Sustainable alkali activated materials: Precursor and activator derived from industrial wastes*. J. Clean. Prod. 162, 1200–1209. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.151>
- Font, A., Soriano, L., Moraes, J. C. B., Tashima, M. M., Monzó, J., Borrachero, M. V., Payá, J. (2017). *A 100% waste-based alkali-activated material by using olive-stone biomass ash (OBA) and blast furnace slag (BFS)*. Mater. Lett. 203, 46-49. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.129>

- Font, A., Soriano, L., Reig, L., Tashima, M. M., Borrachero, M. V., Monzó, J., Payá, J. (2018). *Use of residual diatomaceous earth as a silica source in geopolymer production*. Mater. Lett. 223, 10–13. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.010>
- Font, A., Soriano, L., de Moraes Pinheiro, S. M., Tashima, M. M., Monzó, J., Borrachero, M. V., Payá, J. (2020). *Design and properties of 100% waste-based ternary alkali-activated mortars: Blast furnace slag, olive-stone biomass ash and rice husk ash*. J. Clean. Prod. 243, 118568. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118568>
- EN 197-5, 2021. *Cement - Part 5: Portland-composite cement CEM II/C-M and Composite cement CEM VI*.
- Gao, X., Yu, Q. L., Lazaro, A., Brouwers, H. J. H. (2017). *Investigation on a green olivine nano-silica source based activator in alkali activated slag-fly ash blends: Reaction kinetics, gel structure and carbon footprint*. Cem. Concr. Res. 100, 129–139. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.007>
- Hall, C. (1976). *On the history of portland cement after 150 years*. Journal of Chemical Education, 53(4), 222.
- Jamieson, E., van Riessen, A., McLellan, B., Penna, B., Kealley, C., Nikraz, H. (2017). *Introducing Bayer liquor-derived geopolymers*. In: *Handbook of low carbon concrete*. Nazari, A. and Sanjayan, J.G. (eds), Kidlington, Oxford, United States: Elsevier.159-193. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804524-4.00008-7>
- Keijer, T., Bakker, V., Slootweg, J. C. (2019). *Circular chemistry to enable a circular economy*. Nature Chem 11, 190–195. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0226-9>
- Liu, Y., Shi, C., Zhang, Z., Li, N. (2019). *An overview on the reuse of waste glasses in alkali-activated materials*. Resour. Conserv. Recycl. 144, 297–309. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.007>
- Luukkonen, T., Abdollahnejad, Z., Yliniemi, J., Kinnunen, P., Illikainen, M. (2018). *One-part alkali-activated materials: A review*. Cem. Concr. Res. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>
- Mejía, J. M., Mejía De Gutiérrez, R., Montes, C. (2016). *Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder*. J. Clean. Prod. 118, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.057>
- Mohan, S. V., Katakojwala, R. (2021). *The circular chemistry conceptual framework: A way forward to sustainability in industry 4.0*, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 28, 100434. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100434>
- Moraes, J. C. B., Font, A., Soriano, L., Akasaki, J. L., Tashima, M. M., Monzó, J., Borrachero, M. V., Payá, J. (2018). *New use of sugar cane straw ash in alkali-activated materials: A silica source for the preparation of the alkaline activator*. Constr. Build. Mater. 171, 611–621. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.230>
- Pavía, S., Caro, S. (2008). *An investigation of Roman mortar technology through the petrographic analysis of archaeological material*. Cons. Build. Mat. 22, 1807-1811. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.05.003>
- Payá, J., Monzó, J., Roselló, J., Borrachero, M. V., Font, A., Soriano, L. (2020). *Sustainable soil-compacted blocks containing blast furnace slag (BFS) activated with olive stone biomass ash (OBA)*. Sustain. 12, 1–15. <https://doi.org/10.3390/su12239824>
- Peys, A., Rahier, H., Pontikes, Y. (2016). *Potassium-rich biomass ashes as activators in metakaolin-based inorganic polymers*. Appl. Clay Sci. 119, 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.11.003>
- Phair, J. W. (2006). *Green chemistry for sustainable cement production and use*. Green chemistry, 8(9), 763-780.
- Rajan, H. S., Kathirvel, P. (2021). *Sustainable development of geopolymer binder using sodium*

- silicate synthesized from agricultural waste*. J. Clean. Prod. 286, 124959. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124959>
- Roselló, J., Soriano, L., Santamarina, M. P., Akasaki, J. L., José Luiz P. Melges, J. L. P., Payá, J. (2015). *Microscopy characterization of silica-rich agrowastes to be used in cement binders: bamboo and sugarcane leaves*. Microsc. Microanal. 21, 1314–1326. <https://doi.org/10.1017/S1431927615015019>
- Rouseková, I., Bajza, A., Živica, V. (1997). *Silica fume-basic blast furnace slag systems activated by an alkali silica fume activator*. Cem. Concr. Res. 27, 1825-1828. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00191-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00191-9)
- Soriano, L., Font, A., Tashima, M. M., Monzó, J., Borrachero, M. V., Payá, J. (2020). *One-part blast furnace slag mortars activated with almond-shell biomass ash: A new 100% waste-based material*. Mater. Lett. 272, 127882. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127882>
- Tchakouté, H. K., Rüscher, C. H., Hinsch, M., Djobo, J. N. Y., Kamseu, E., Leonelli, C. (2017). *Utilization of sodium waterglass from sugar cane bagasse ash as a new alternative hardener for producing metakaolin-based geopolymer cement*. Chemie der Erde 77, 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2017.04.003>
- Tong, K. T., Vinai, R., Soutsos, M. N. (2018). *Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders*. J. Clean. Prod. 201, 272–286. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.025>
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G. (2010). *An overview of the chemical composition of biomass*. Fuel, 89, 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
- Villca, A.R., Soriano, L., Font, A., Tashima, M. M., Monzó, J., Borrachero, M. V., Payá, J. (2021). *Lime/pozzolan/geopolymer systems: Performance in pastes and mortars*. Cons. Build. Mat. 276 122208. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122208>
- Vinai, R., Ntimugura, F., Cutbill, W., Evans, R. (2021). *Production of sodium silicate from bamboo leaf ash for alkali activation of binders*. Open Research Exeter. <https://ore.exeter.ac.uk/repository/bitstream/handle/10871/125925/Vinai%20et%20al.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Weil, M., Dombrowski, K., Buchwald, A. (2009). *Life-Cycle analysis of geopolymers*. In: Provis and van Deventer (ed), Geopolymers Structures, Processing, Properties and Industrial Applications. <https://doi.org/10.1533/9781845696382.2.194>