



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE CINZAS  
PESADAS E METACAULIM PARA AVALIAÇÃO DAS  
PROPRIEDADES DE SOLIDIFICAÇÃO/IMOBILIZAÇÃO DE  
RESÍDUOS TÓXICOS**

**ROZINEIDE APARECIDA ANTUNES BOCA SANTA**

**FLORIANÓPOLIS – SC  
2016**



**ROZINEIDE APARECIDA ANTUNES BOCA SANTA**

**SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE CINZAS  
PESADAS E METACAULIM PARA AVALIAÇÃO DAS  
PROPRIEDADES DE SOLIDIFICAÇÃO/IMOBILIZAÇÃO DE  
RESÍDUOS TÓXICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cíntia Soares

**Florianópolis – SC**

**2016**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Boca Santa, Rozineide Aparecida Antunes

Síntese de Geopolímeros a Partir de Cinzas Pesadas e Metacaulim  
para Avaliação das Propriedades de Solidificação/Imobilização de  
Resíduos Tóxicos / Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa;  
orientador, Humberto Gracher Riella; coorientador, Cíntia Soares -  
Florianópolis, SC, 2016.

189 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro  
Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. cinzas pesadas. 3. metacaulim. 4.  
ativação alcalina. 5. imobilização. I. Riella, Humberto Gracher. II.  
Soares, Cíntia. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE CINZAS  
PESADAS E METACAULIM PARA AVALIAÇÃO DAS  
PROPRIEDADES DE SOLIDIFICAÇÃO/IMOBILIZAÇÃO DE  
RESÍDUOS TÓXICOS**

Por

**Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Orientador

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cíntia Soares  
Coorientadora

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cíntia Soares  
**Coordenadora do PósENQ**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elita F. Urano de Carvalho

---

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

---

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Ana P. Marcon Martins

---

Prof. Dr. José Miguel Müller



## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela vida, pela força de lutar para realizar meus objetivos e pela concretização deste trabalho.

Agradeço a minha família, aos meus queridos filhos Saimon Boca Santa e Stéphanie Louise Boca Santa e ao meu esposo Luiz Carlos Boca Santa pelo apoio e companheirismo.

Agradeço ao Prof. Humberto Gracher Riella pela orientação, pela oportunidade, por valorizar a pesquisa e pelo apoio na realização deste trabalho.

A professora Cíntia Soares pela disponibilidade em coorientar e auxiliar nesta pesquisa.

Ao Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen por fazer parte da história deste projeto.

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, em especial, aos professores pelos ensinamentos nas disciplinas que realizei durante o doutorado e ao Edevilson Silva, por sempre auxiliar os alunos com dedicação.

A Patrícia Bodanese Prates pela amizade e pela realização de análises de DRX.

Ao Jairo Fontana pela realização das análises de ICP-MS.

Ao Leandro Guarezi Nandi pela realização das análises de FTIR.

Ao LCME pela realização das análises de MEV.

Ao Rinaldo Joaquim, da Manchester, pelo fornecimento de alguns reagentes.

Ao colaborador Edson Basto pela realização dos ensaios de resistência à compressão.

Aos amigos e colegas do LABMAC: Jarina, Janaína, Camila, Laura, Marivone, Priscila, Larissa, Marla, Leidiane, Geraldo, Daniel, Lusitâneo, Jonas, Francisco, Arthur, Luana, Caroline, Eliana e a todos os integrantes do laboratório pelo auxílio, dedicação e companheirismo.

Aos integrantes da banca examinadora que se fizeram presentes para prestar ajuda e esclarecimentos no enriquecimento desta tese.

Agradeço também a todos os pesquisadores referenciados.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A UFSC pelo incentivo a pesquisa e oportunidade de crescimento, pela acolhida aos estudantes com seriedade, solidez, responsabilidade séria e renomada.

Agradeço sinceramente a todos que alguma forma me ajudaram no decorrer deste trabalho.

Muito obrigada!



*“Os problemas significativos que enfrentamos não podem ser resolvidos no mesmo nível de pensamento em que estávamos quando os criamos”.*

*Albert Einstein*



# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>1.1 OBJETIVOS</b> .....	<b>33</b>
1.1.1 OBJETIVO GERAL.....	33
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>35</b>
<b>2.1 O DESENVOLVIMENTO E A IMPORTÂNCIA DA ARTE DOS CIMENTOS</b> .....	<b>35</b>
<b>2.2 GEOPOLÍMEROS: A TECNOLOGIA QUE ENVOLVE O NOVO CIMENTO</b> .....	<b>38</b>
<b>2.2.1 Mecanismos que envolvem a reação de geopolimerização</b> ....	<b>43</b>
<b>2.2.2 Aplicações dos materiais geopoliméricos</b> .....	<b>47</b>
<b>2.2.3 Variáveis envolvidas na síntese de geopolímeros</b> .....	<b>48</b>
2.2.3.1 Influência das características da matéria-prima sólida e suas proporções de aluminossilicatos para ativação alcalina.....	49
2.2.3.2 Influência dos ativadores alcalinos na reação de geopolimerização.....	50
2.2.3.3 Influência do tamanho de partículas .....	52
2.2.3.4 Temperatura e tempo de cura .....	53
2.2.3.5 Tamanho de poro e porosidade .....	53
2.2.3.6 Influência das proporções de água na geopolimerização.....	54
<b>2.3 ABORDAGEM LITERÁRIA SOBRE AS MATÉRIAS-PRIMAS SÓLIDAS UTILIZADAS NA PESQUISA</b> .....	<b>55</b>
<b>2.3.1 Cinzas: subproduto da queima do carvão mineral</b> .....	<b>55</b>
<b>2.3.2 Caulim e metacaulim</b> .....	<b>60</b>
<b>2.4 BENEFÍCIOS DOS CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS NO CENÁRIO MUNDIAL ATUAL</b> .....	<b>63</b>
<b>2.5 PARÂMETROS UTILIZADOS NA LITERATURA POR ALGUNS PESQUISADORES PARA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS</b> .....	<b>64</b>
<b>2.6 DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS E URBANOS</b> .....	<b>67</b>
<b>2.6.1 Breve relato sobre alguns dos principais resíduos tóxicos no cenário ambiental</b> .....	<b>68</b>
<b>2.6.2 Danos causados ao meio ambiente e à saúde por alguns resíduos tóxicos</b> .....	<b>69</b>
<b>2.7 TRATAMENTO DE RESÍDUOS TÓXICOS</b> .....	<b>70</b>
<b>2.7.1 Fatores que envolvem a solidificação/imobilização (S/I) de resíduos tóxicos em matrizes de cimento</b> .....	<b>72</b>
<b>2.7.2 A utilização de geopolímeros para tratamento de resíduos tóxico</b> .....	<b>73</b>

<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>77</b>
3.1 MATERIAIS, VIDRARIAS E EQUIPAMENTOS .....	77
3.1.1 Matérias-primas fonte de aluminossilicatos .....	77
3.1.2 Ativadores: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e silicato de sódio .....	77
3.1.3 Resíduo tóxico rico em metais pesados para imobilização....	78
3.1.4 Equipamentos e vidrarias .....	79
3.2 MÉTODOS .....	79
3.2.1 Processamento da cinza pesada e do metacaulim .....	79
3.2.1.1 Cinzas pesadas .....	79
3.2.1.2 Tratamento térmico do caulim.....	81
3.2.2 Preparação dos ativadores alcalinos .....	82
3.2.3 Caracterização do resíduo tóxico .....	82
3.2.4 Métodos, técnicas de caracterização e instrumentação .....	83
3.2.4.1 Fluorescência de Raios X (FRX).....	83
3.2.4.2 Difração de Raios X (DRX).....	84
3.2.4.3 Análise do material cristalino através do difratograma de DRX.....	84
3.2.4.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	85
3.2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	86
3.2.4.6 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) .....	86
3.2.4.7 Análise da distribuição do tamanho de partículas.....	87
3.2.4.8 Testes de lixívia e solubilidade.....	87
3.2.4.9 Normas técnicas e métodos para avaliação da lixívia e da solubilidade da cinza pesada e das amostras geopoliméricas.....	87
3.2.4.10 Ensaio de resistência à compressão.....	89
3.3 FORMULAÇÕES UTILIZADAS PARA A SÍNTESE DOS GEOPOLÍMEROS .....	90
3.3.1 Composição do resíduo contendo metais pesados.....	94
3.3.2 Obtenção da matriz geopolimérica .....	94
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>99</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CINZA PESADA .....	99
4.1.1 Caracterizações químicas da cinza pesada.....	99
4.1.2 Mineralogia da cinza pesada .....	100
4.1.3 Porcentagem de material de material amorfo na cinza .....	101
4.1.4 Testes de lixiviação e de solubilização da cinza pesada.....	102
4.1.5 Morfologia da cinza pesada .....	103
4.1.6 Análise do tamanho de partícula da cinza pesada .....	104

<b>4.1.7</b>	<b>Análise Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da cinza pesada.....</b>	<b>105</b>
<b>4.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÕES DO CAULIM E DO METACAULIM.....</b>	<b>107</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Análise química do caulim.....</b>	<b>107</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Análise do tamanho de partículas do caulim.....</b>	<b>107</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Difração de raios X para o caulim e metacaulim.....</b>	<b>108</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Análises de MEV para o metacaulim.....</b>	<b>110</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier do Metacaulim (FTIR).....</b>	<b>111</b>
<b>4.3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS CARACTERIZAÇÕES DOS GEOPOLÍMEROS.....</b>	<b>112</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Análises de DRX das amostras GSMP.....</b>	<b>113</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Ensaio de resistência à compressão dos geopolímeros.....</b>	<b>120</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Análises de lixívia e da solubilidade.....</b>	<b>125</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Análises de FTIR das amostras GSMP e GCMP.....</b>	<b>134</b>
<b>4.3.5</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura dos geopolímeros....</b>	<b>140</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>167</b>
<b>5.1</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>168</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>171</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da molécula e do arranjo espacial dos tetraedros formando a estrutura geopolimérica.....	41
Figura 2 - Dissolução do aluminossilicato e formação dos polímeros inorgânicos: a) equação empírica; b) reação de policondensação.....	41
Figura 3 - Ligações entre os elementos Si, Al e O para formação dos diferentes polissialatos: PS, PSS, PSDS.....	42
Figura 4 - Modelo conceitual para geopolimerização.....	46
Figura 5 - Principais reservas de combustíveis fósseis no mundo.....	56
Figura 6 - Curva térmica e termogravimétrica da amostra de caulim...61	61
Figura 7 - Simulação das mudanças estruturais no caulim antes e após o tratamento térmico: a) organização estrutural do caulim; b) caulim com as hidroxilas; c) desidroxilação (remoção da água).....	62
Figura 8 - Porcentagens de metais pesados imobilizados nos geopolímeros .....	74
Figura 9 - Solução residual contendo metais pesados (RCMP) provida da indústria de manufatura de placas de circuito impresso.....	78
Figura 10 - Regiões da coleta da cinza pesada: a) imagem das chaminés da termoelétrica; b) tubulações para transporte das cinzas para lagoas; c) d) e e) depósitos e reservatórios da termoelétrica.....	80
Figura 11 - a) resíduo da cinza pesada seca; b) moinho de bolas empregado na moagem da cinza; e c) processo de peneiramento do resíduo moído .....	81
Figura 12 - Fluxograma resumido do processo de obtenção de geopolímeros sem e com a adição de metais pesados.....	83
Figura 13 - Processamentos dos geopolímeros: a) matérias-primas; b) mistura do ativador/sólido e adição da solução com metais nas amostras GCMP; c) agitação; d) geopolimerização; e) aspecto da pasta e f) geopolímeros curadas .....	96
Figura 14 - Fluxograma completo do processamento e caracterização das matérias primas e das amostras geopoliméricas.....	97
Figura 15 - Difratoograma de raios X obtido na cinza pesada .....	100
Figura 16 - Difratoogramas obtidos para a cinza de carvão mineral: a) com o tratamento matemático de subtração das região amorfa; e b) antes do tratamento matemático de subtração da região amorfa.....	101
Figura 17 - Micrografia da cinza pesada de carvão mineral .....	103
Figura 18 - Análise química semi-quantitativa obtida por EDS (região marcada na Figura 17) e elementos representativos que compõem as cinzas pesadas.....	104

Figura 19 - Histograma da distribuição de tamanho de partículas da cinza pesada .....	105
Figura 20 - Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier da Cinza pesada .....	106
Figura 21 - Histograma da distribuição de tamanho de partículas do caulim .....	108
Figura 22 - Difratoograma de DRX do caulim (C: caulinita; Q: quartzo).....	108
Figura 23 – Difratoograma do metacaulim após o tratamento térmico..	109
Figura 24 - Difratoogramas do metacaulim submetido aos cálculos das integrais. a) somente a área cristalina após cálculo das integrais; e b) a área total.....	109
Figura 25 - Micrografia obtida em MEV do metacaulim.....	108
Figura 26 - Análise química semi-quantitativa do metacaulim obtida por EDS.....	111
Figura 27 - Espectro de FTIR do metacaulim.....	112
Figura 28 - Difratoogramas de DRX das amostras de GSMP: a) CP/M antes da ativação; b) GSMP (12 M de NaOH); c) GSMP (8 M de NaOH); d) GSMP (12 M de KOH) e e) GSMP (8 M de KOH).....	114
Figura 29 - Difratoogramas das amostras GCMP com adição de 1 ml (1) e 10 ml (2) da solução de RCMP: a) CP/M antes da ativação; b) GCMP (12 M de NaOH); c) GCMP (8 M de NaOH); d) GCMP (12 M de KOH); e e) GCMP (8 M de KOH) .....	116
Figura 30 - Difratoogramas de GCMP sintetizadas com adição de 15 ml (1) e 30 ml da solução de RCMP: a) CP/M antes da ativação; b) GCMP (12 M de NaOH); c) GCMP (8 M de NaOH); d) GCMP (12 M de KOH) e e) GCMP (8 M de KOH).....	117
Figura 31 - Identificação de metais pesados em difratogramas obtidos nos trabalhos de Palomo e Palacios (2003).....	118
Figura 32 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão, realizados com 28 dias de cura, nas amostras GSMP e GCMP com a adição de 1, 10, 15 e 30 ml da solução RCMP .....	121
Figura 33 - Espectro de FTIR das amostras de GSMP: a) cinza pesada/metacaulim antes da ativação; b) GSMP ativado com 12 M de NaOH; c) GSMP ativado com 8 M de NaOH; d) GSMP ativado com 12 M de KOH; e e) GSMP ativado com 8 M de KOH.....	135
Figura 34 - Espectros de FTIR para as amostras de GCMP sintetizadas com 1 ml (1) e 10 ml (2) da solução contendo metais pesados: a) CP/M; b) GCMP ativada com 12 M de NaOH; c) GCMP ativada com 8 M de NaOH; d) GCMP ativada com 12 M de KOH; e e) GCMP ativada com 8 M de KOH.....	136



Figura 35 - Espectro de FTIR para as amostras de GCMP sintetizadas com 15 ml (1) e com 30 ml (2) da solução contendo metais pesados: a) CP/M; b) GCMP- 12 M de NaOH; c) GCMP ativado com 8M de NaOH; d) GCMP ativado com 12 M de KOH; e e) GCMP ativado com 8M de KOH.....	137
Figura 36 - Detalhes da região espectral entre 400-1500 $\text{cm}^{-1}$ para as amostras de GCMP sintetizadas com 15 ml da solução contendo metais pesados: a) cinza pesada/metacaulim antes da ativação; b) GCMP - 12 M de NaOH; c) GCMP ativado com 8M de NaOH; d) GCMP ativado com 12 M de KOH; e e) GCMP ativado com 8 M de KOH.....	138
Figura 37 - Simbologia utilizada para identificação de algumas características obtidas nas microscopias após a cura de 28 dias das amostras GSMP e GCMP.....	140
Figura 38 – a e b) micrografias da amostra GSMP ativada com 12 M de NaOH e c) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS.....	142
Figura 39 – Micrografias da amostra GSMP ativada 8 M de NaOH: a) superfície; b) fratura da amostra e c) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos por EDS .....	142
Figura 40 - Micrografias da amostra GSMP ativada com 12 M de KOH: a) superfície da amostra; b) amostra fraturada; e c) gráfico e tabela da composição dos elementos químicos obtidos pela técnica de EDS.....	143
Figura 41 - Micrografias da amostra GSMP ativada com 8 M de KOH: a) superfície da amostra; b) fratura; e c) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos por EDS.....	143
Figura 42 - Micrografias da amostra GCMP com a adição de 1 ml de RCMP, ativada com 12 M de NaOH: a) superfície da amostra; b) fratura; e c) gráfico e tabela da composição dos elementos químicos obtidos pela técnica de EDS.....	145
Figura 43 - Detalhes da micrografia da amostra GCMP sintetizada com a adição de 1 ml de RCMP ativada com 12 M de NaOH.....	144
Figura 44 - Micrografias da amostra GCMP sintetizadas com a adição de 1 ml de RCMP ativada com 8 M de NaOH: a e b) amostra fraturada; e c) gráfico e tabela da composição dos elementos químicos obtidos pela técnica de EDS.....	147

Figura 45- Micrografias obtidas pela técnica de MEV, da amostra GCMP com a adição de 1 ml de RCMP, ativada com 12 M de KOH: a) superfície da amostra; b) amostra fraturada e c) gráfico e tabela da composição semi-quantitativa dos elementos químicos de acordo com a técnica de EDS.....	148
Figura 46 - Micrografias da amostra GCMP com a adição de 1ml de RCMP ativada com 8 M de KOH: a) e b) superfície da amostra e c) gráfico e tabela da composição semi-quantitativa dos elementos químicos de acordo com a técnica de EDS.....	149
Figura 47 - Micrografias da amostra GCMP com a adição de 10 ml de RCMP ativada com 12 M de NaOH: a) superfície da amostra; b); c) amostra fraturada; e d) gráfico e tabela obtidos na região demarcada da amostra pela técnica de EDS.....	150
Figura 48 – Análise de EDS obtido no campo inteiro da amostra da Figura 47 (a).....	151
Figura 49 - Micrografias da amostra GCMP com a adição de 10 ml de RCMP e ativada com 8 M de NaOH: a) superfície; b) amostra fraturada e c) EDS dos elementos químicos.....	153
Figura 50 - Micrografias GCMP com a adição de 10 ml de RCMP e com 12 M de KOH: a); b); c) amostra fraturada; e d) EDS dos elementos químicos presentes na amostra.....	154
Figura 51 - Micrografias da amostra GCMP sintetizada com a adição de 10 ml de RCMP e ativada com 8 M de KOH: a) e b) amostra fraturada; e c) gráfico e tabela obtidos na região demarcada da amostra pela técnica de EDS.....	155
Figura 52 - Micrografias dos GCMP com 15 ml de RCMP ativada com 12 M de NaOH: a) e b) amostra fraturada e c) EDS dos elementos obtidos no campo inteiro em (b).....	156
Figura 53 - Micrografias dos GCMP com 15 ml de RCMP, ativada com 8 M de NaOH: a) e b) amostra fraturada e c) EDS dos elemntos obtido no campo inteiro em (b).....	157
Figura 54 - Micrografias da amostra GCMP com 15 ml de RCMP, ativada com 12 M de KOH: a); b) e c) amostra fraturada.....	158
Figura 55 - EDS dos elementos presentes na amostra GCMP (Figura 54b).....	158

Figura 56 - Micrografias da amostra GCMP com a adição de 15 ml de RCMP, ativada com 8 M de KOH: a) e b) amostra fraturada e c) EDS dos elementos químicos presentes.....	159
Figura 57 - Micrografias obtidas com MEV da amostra GCMP com a adição de 30 ml de RCMP ativada com 12 M de NaOH: a) superfície da amostra; b) e c) amostra fraturada.....	161
Figura 58 – EDS dos elementos presentes na amostra GCMP da Figura 57(c).....	162
Figura 59 - Micrografias obtidas com MEV da amostra GCMP com a adição de 30 ml de RCMP ativada com 8 M de NaOH: a) superfície da amostra; b); c) e d) amostra fraturada.....	163
Figura 60 - EDS dos elementos presentes no campo inteiro da amostra GCMP com a adição de 30 ml de RCMP ativada com 8 M de NaOH (Figura 59) .....	164
Figura 61- Micrografias da amostra GCMP com a adição de 30 ml de RCMP, ativada com 12 M de KOH: a) superfície da amostra; b) região da amostra fraturada e c) gráfico e tabela dos elementos químicos presentes obtidos por EDS no campo inteiro da amostra.....	164
Figura 62 - Micrografias obtidas da amostra GCMP sintetizada com a adição de 30 ml de RCMP ativada com 8 M de KOH: a) região da superfície da amostra; b) amostra fraturada e c) gráfico e tabela dos elementos químicos presentes obtidos por EDS no campo inteiro da amostra .....	164



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reserva e produção mundial de carvão mineral em 2013....	57
Tabela 2 - Análise química de uma amostra de cinza pesada de carvão mineral.....	59
Tabela 3 - Dados coletados de alguns estudos referentes aos materiais geopoliméricos. ....	65
Tabela 4 - Classificação dos resíduos.....	88
Tabela 5 - Proporções e razões molares entre cinza pesada/metacaulim (CP/M).....	91
Tabela 6 - Proporções e razões molares entre hidróxido de sódio/silicato de sódio e hidróxido de potássio/silicato de sódio. ....	93
Tabela 7 - Concentrações de metais no resíduo provindo do banho de placas de circuito impress determinada pela técnica de ICP-MS. ....	94
Tabela 8 - Composição química, em óxidos, da cinza pesada de carvão mineral determinada por FRX. ....	99
Tabela 9 – Elementos presentes no extrato lixiviado na cinza pesada...102	
Tabela 10 – Elementos no extrato solubilizado na cinza pesada.....	102
Tabela 11 - Distribuição dos tamanhos das partículas da cinza. ....	104
Tabela 12 - Análise por Fluorescência de Raios X (FRX) do caulim..106	
Tabela 13 – Distribuição dos tamanhos de partículas do caulim.....107	
Tabela 14 - Determinação de metais no extrato lixiviado e solubilizado em amostras com 8 M de KOH e com a adição de 15 e 30 ml de solução contendo metais pesados, e amostras com 12 M de NaOH com a adição de 15 e 30 ml de solução contendo metais pesados. Parâmetros avaliados pela NBR-10004.....	126
Tabela 15 - Determinação de metais no resíduo, no extrato lixiviado e percentual imobilizado em amostras sintetizadas com 8 M de KOH e 12 M de NaOH. ....	128
Tabela 16 - Determinação de metais no resíduo, no extrato solubilizado e percentual imobilizado em amostras sintetizadas com 8 M de KOH e 12 M de NaOH. ....	129
Tabela 17 – Determinação de metais no resíduo; valores permitidos pela NBR 10004/2004 e valores obtidos no extrato lixiviado e solubilizado da amostra sintetizada com 8 mols/L de KOH com a adição de 10 ml de RCMP.....	131



## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANNEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CEPA	Centro de Ensino e Pesquisa Aplicada
CP/M	Cinzas Pesadas/Metacaulim
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Derivada Termogravimétrica
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
GSMP	Geopolímeros Sem Metais Pesados
GCMP	Geopolímeros Com Metais Pesados
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
LABMAC	Laboratório de Materiais e Corrosão
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Megapascal
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
NBR	Normas Brasileiras
PS	Poli(Sialato)
PSS	Poli(Sialato-siloxo)
PSDS	Poli(sialato-disiloxo)
RCMP	Resíduo Contendo Metais Pesados
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
Si-O-Al	Silício-oxo-aluminato
S/I	Solidificação/imobilização





## RESUMO

A utilização de resíduos industriais para produção de novos materiais favorece a retirada do passivo industrial do meio ambiente e minimiza a extração de matéria-prima da natureza. A solidificação/imobilização (S/I) de resíduos de metais pesados em matrizes geopoliméricas obtidas a partir de subprodutos industriais ambientalmente sustentável. Os geopolímeros são materiais desenvolvidos a partir de aluminossilicatos, residuais ou naturais de diversas fontes, ativados alcalinamente para formação de polímeros inorgânicos. Neste estudo, geopolímeros foram sintetizados a partir de cinzas pesadas e metacaulim (CP/M), nas proporções de 2:1 em massa, com o objetivo de se testar as propriedades de S/I de metais na matriz. São poucas as pesquisas utilizando cinzas pesadas em matrizes geopoliméricas. No entanto, as cinzas pesadas estão disponíveis em grandes proporções devido a queima do carvão mineral para geração de, aproximadamente, 41% da energia global. Para avaliação do ativador alcalino foram utilizadas as bases hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) nas concentrações de 8 e 12 M, em composição com silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) nas razões de 1:2 em volume. Para os testes de S/I de metais pesados foram utilizados 1, 10, 15 e 30 ml de uma solução residual provinda da decapagem de placas de circuito impresso contendo vários metais, entre eles Pb, Cr, Cu, Fe, Sn, As e Ni em diferentes proporções. Visando avaliar a eficiência da S/I, foram realizados ensaios para obtenção de extrato lixiviado e solubilizado. As análises da CP/M, dos geopolímeros sem a adição de metais pesados (GSMP) e dos geopolímeros com a adição de metais pesados (GCMP) foram realizadas através das seguintes técnicas: fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ensaios de resistência à compressão. As amostras de geopolímeros apresentaram alto grau de S/I dos metais testados, sendo que, em algumas amostras, os resultados chegaram próximos a 100%. Os melhores resultados testados que atenderam as especificações das Normas Brasileiras para lixívia e solubilidade de resíduos tóxicos foram as amostras sintetizadas com 8 M de KOH e com 10 ml da solução contendo metais pesados (RCMP).

**Palavras-chave:** cinzas pesadas; metacaulim; ativação alcalina; imobilização; geopolímero.



## ABSTRACT

The use of industrial residue in the production of new materials promotes the removal of the industrial waste from the environment and minimizes the extraction of raw materials. The solidification/immobilization (S/I) of heavy metal residue in geopolymer matrices obtained from industrial sub-products is environmentally sustainable. The geopolymers are part of a new material technology that can be developed from aluminosilicates, waste or natural coming from different sources, alkali-activated for the formation of inorganic polymers. However, the understanding of the phases of gel formation in different materials is primordial. In this study, geopolymers were synthesized from heavy ash and metakaolin (BA/M), in the proportion of 2:1 of mass, aiming the test of the solidification/immobilization properties of heavy metals in the matrix. The number of researches that use heavy ash in polymeric matrices is very low. However, the heavy ashes are available in huge proportions, due to the burning of mineral coal for the production of roughly 41% of the global energy. For evaluation of the alkali activator, the sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH) bases were used in the concentrations of 8 and 12 M in the composition of sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) in 1:2 volume ratios. For the testing of S/I of metals were used 1, 10, 15 and 30 ml of residual solution coming from the pickling of printed circuit boards containing several metals including Pb, Cr, Cu, Fe, Sn, As and Ni in different proportions. To evaluate the efficiency of the S/I, tests were performed to obtain leached and solubilized extract. Analyses BA/M, of geopolymers without the addition of heavy metals (GWHM) and geopolymers containing heavy metals (GCHM) was carried out through X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD); Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS); Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS); Spectroscopy in Fourier Transform Infrared (FTIR), and compressive strength tests. All geopolymer samples showed a high degree of S/I of the tested metals; in some samples, the results reached nearly 100%. The best results tested according to specifications of the Brazilian Standards for bleach and solubility of toxic waste were synthesized samples with 8 M KOH and 10 ml of solution containing heavy metals (HMW).

**Keywords:** bottom ash; metakaolin; alkaline activation; immobilization; geopolymer.



# 1 INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental pode comprometer a qualidade de vida na Terra, principalmente as contaminações causadas por resíduos tóxicos ou radioativos. O controle para preservação e proteção do meio ambiente tem sido discutido em nível mundial. Muitas conferências têm sido realizadas no intuito de debater e criar metas para melhorar as condições de vida e manter o equilíbrio dos ecossistemas.

Entre essas iniciativas é possível citar: a Conferência de Estocolmo, em 1972; a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (CNUMAD) em 1992 - Rio-92; o Protocolo de Quioto, elaborado para incentivar a redução dos gases tóxicos, que entrou em vigor em 2005; em 2002, na África do Sul foi realizada a Cúpula Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável - Rio +10. A Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável - Rio +20, em 2012, teve como temas centrais a economia verde no contexto do desenvolvimento sustentável e da erradicação da pobreza e a estrutura institucional para o desenvolvimento sustentável, além de ter definido a agenda do desenvolvimento sustentável para as próximas décadas (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2012). Muitos outros debates, declarações e conferências foram realizados nos últimos anos. A 21ª Conferência do Clima (COP 21), realizada em 2015, foi uma das últimas conferências realizadas em prol do meio ambiente visando definir metas para diminuir a emissão de gases de efeito estufa (NAÇÕES UNIDAS DO BRASIL, 2015).

A preocupação de algumas entidades, órgãos governamentais, da comunidade científica e da sociedade em geral vem crescendo na proporção que crescem as necessidades por melhorias. Os temas que tratam de prevenção ao meio ambiente são abordados em diversas pesquisas e, entre os objetivos principais, está busca por novas tecnologias que permitam um manuseio seguro dos recursos naturais, menores gastos energéticos, menor emissão de gases tóxicos e um destino adequado e eficaz aos resíduos gerados nas diversas etapas dos processos industriais. Nesse sentido, destacam-se os resíduos resistentes ao desgaste, os que não fazem parte da logística reversa e não podem ser eliminados sem tratamento, como, por exemplo, os metais pesados oriundos de indústrias que utilizam como matéria-prima produtos químicos com grande potencial de contaminação.

Esta pesquisa buscou alternativas a contenção de metais pesados, por meio da solidificação/imobilização (S/I) em matrizes cimentícias, utilizando como base um cimento inorgânico. O cimento à

base de materiais inorgânicos é produzido por ativação alcalina de sólidos ricos em aluminossilicatos amorfos, denominados, na década de 70, pelo cientista Joseph Davidovits, de geopolímeros (DAVIDOVITS, 2002a).

Os materiais geopoliméricos vêm sendo estudados para aplicação em diversas áreas; porém, ainda faltam muitos esclarecimentos e pesquisas referentes à S/I de resíduos tóxicos. O processo de obtenção de geopolímeros é extremamente adaptável, podendo utilizar muitas fontes de matérias-primas sólidas, inclusive resíduos industriais, desde que possuam aluminossilicatos na sua composição microestrutural.

O planeta Terra possui uma vasta diversidade de fontes minerais e cada região possui suas riquezas e suas proporções para serem exploradas e investigadas para o desenvolvimento de novos produtos. No sul do Brasil, por exemplo, concentra-se grande quantidade de carvão mineral do qual, atualmente, uma parte é utilizada por termoelétricas na produção de energia elétrica por meio da combustão.

A queima do carvão mineral gera alguns resíduos de interesse para a produção de cimento, tanto para cimentos orgânicos, como para inorgânicos. Entre os resíduos gerados na queima do carvão mineral estão as cinzas leves e as cinzas pesadas. As cinzas leves já estão, em sua maior parte, sendo utilizadas pelas indústrias como aditivo do cimento comum e em estudos como matéria-prima para produção de matrizes geopoliméricas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO e CRIADO, 2005; MIRANDA et al., 2005; HARDJITO e RANGAN, 2006; RICKARD, TEMUJIN e RIESSEN, 2013; ABDOLLAHNEJAD et al., 2015). De outro modo, a utilização das cinzas pesadas para produção de geopolímeros ainda é muito reduzida e necessita de mais fundamentações, uma vez que há grande disponibilidade em diversos países e com grande potencialidade para sua aplicação no desenvolvimento de produtos de maior valor agregado.

Conforme fundamentação, foi constatado que a cinza pesada gerada a partir da queima do carvão mineral possui características fundamentais para ser utilizada, nesta pesquisa, como uma das principais matérias-primas na produção de matrizes geopoliméricas, pois, a cinza pesada possui em sua microestrutura aluminossilicatos amorfos (BOCA SANTA, 2012). A geopolimerização é uma reação de dissolução dos aluminossilicatos, seguida da formação de um gel de aluminossilicato amorfo. Por isso, é importante que a matéria-prima utilizada para o desenvolvimento dos materiais geopoliméricos esteja

em estado amorfo ou semicristalino. No entanto, estudos indicam que existem também porções de material cristalino na composição da cinza pesada, pois, devido as altas temperaturas utilizadas na queima do carvão mineral, parte do material amorfo recristaliza. Por esse motivo, para aumentar as proporções de material amorfo, essencial para o processo de geopolimerização foram adicionadas proporções de metacaulim na composição da matéria-prima.

Além de aluminossilicatos amorfos, a produção de geopolímeros requer um agente com alta alcalinidade para a ativação da fração reativa do material e, conseqüentemente, a formação da matriz. Para a seleção do melhor agente de ativação, foi realizado neste trabalho um estudo na literatura para avaliação de algumas características entre materiais geopoliméricos produzidos a partir de dois ativadores diferentes: hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) em soluções compostas com silicato de sódio ( $\text{Na}_3\text{SiO}_2$ ).

As amostras dos geopolímeros foram sintetizadas com os dois ativadores selecionados: de início somente com as matérias-primas fonte de aluminossilicatos e, posteriormente, com inserção de resíduos contendo metais pesados (RCMP) para os testes de imobilização. Os resíduos de metais pesados empregados neste trabalho são oriundos de indústrias de processamento de placas de circuito impresso (PCIs) e foram utilizados por conter diferentes metais pesados em meio aquoso e por ser de difícil imobilização, considerando que a água em elevadas proporções pode dificultar o desenvolvimento da matriz geopolimérica conforme será abordado no decorrer desta pesquisa.

As matérias-primas envolvidas na reação de polimerização e as amostras obtidas dos materiais geopoliméricos foram caracterizadas quanto as propriedades da microestrutura e da macroestrutura da matriz polimérica antes e após a inserção dos RCMP. As amostras de geopolímeros contendo metais pesados (GCMP), foram submetidas a testes de lixívia e de solubilidade para avaliar a eficiência como imobilizantes dos metais pesados.

Na literatura existem poucas pesquisas abordando a produção de materiais geopoliméricos utilizando cinzas pesadas do carvão mineral como fonte de aluminossilicatos. Porém, as cinzas pesadas estão disponíveis em grandes proporções no Brasil e em outros países. Até a realização deste trabalho não foram encontrados registros da solidificação/imobilização (S/I) de resíduos perigosos em matrizes geopoliméricas a partir de cinzas pesadas em conjunto com metacaulim. Da mesma forma, não foram encontrados trabalhos que abordem a S/I de

RCMP em meio líquido provindos de indústrias de processamento de PCIs.

Sendo assim, a presente tese foi pautada no desenvolvimento de matrizes de cimento geopolimérico a partir de cinzas pesadas e metacaulim para avaliar a capacidade de solidificação/imobilização de diferentes proporções de metais pesados na matriz do cimento.

No entanto, entende-se que outros tipos de resíduos de metais pesados poderão ser testados para solidificação/imobilização em matrizes de geopolímeros a partir do conhecimento das propriedades, características e variáveis que envolvem o material estudado.



## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar geopolímeros a partir de cinzas pesadas geradas do beneficiamento do carvão mineral e de metacaulim para avaliar a capacidade de solidificação/imobilização de metais pesados.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

Entre os objetivos específicos deste trabalho pretende-se:

- avaliar a capacidade das cinzas pesadas oriunda da queima de carvão mineral como uma das principais matérias-primas em conjunto com o metacaulim para produção de geopolímeros para utilização na S/I de metais pesados;
- comparar o desempenho de dois reagentes alcalinos como agentes de ativação da síntese dos geopolímeros;
- avaliar a adição de diferentes proporções da solução residual contendo metais pesados para avaliar as proporções de S/I suportados pela matriz dos geopolímeros;
- caracterizar as matérias-primas sólidas, cinzas pesadas e metacaulim, as proporções de metais presentes na solução residual e as amostras de geopolímeros sintetizadas com e sem a adição de RCMP;
- avaliar a eficiência de S/I dos metais pesados pelos geopolímeros em condições de lixívia ácida e de solubilidade.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresenta algumas informações importantes sobre os cimentos, as matérias-primas envolvidas na síntese de geopolímeros, os conceitos fundamentais dos materiais geopoliméricos, além de outras informações relevantes a respeito da imobilização dos resíduos tóxicos, a fim de permitir a interpretação do assunto sobre os temas abordados no decorrer deste estudo.

### 2.1 O DESENVOLVIMENTO E A IMPORTÂNCIA DA ARTE DOS CIMENTOS

A história dos cimentos tem contribuído para o desenvolvimento da humanidade em diversos aspectos nos últimos séculos. O poder de construção de casas, prédios, indústrias, monumentos, obras de artes, entre outros, proporcionou ao homem maior segurança e individualidade perante a sociedade, bem como possibilitou o desenvolvimento e a criação de novas tecnologias.

Os relatos descritos sobre a história dos cimentos remontam das construções no Egito Antigo, embora se suponha que, já na Idade da Pedra, se conhecia alguma forma de pó utilizada como ligante hidráulico (UFF, 2014).

A palavra cimento tem origem na palavra *CAEMENTU*, do latim, uma espécie de pedra natural. A evolução do cimento ocorreu por volta do século XVIII, quando pesquisadores europeus começaram a estudar uma forma de criar um material com propriedades hidráulicas. Muitas experiências foram realizadas desde então e, devido à diversidade de materiais utilizados e às diferentes formulações elaboradas, surgiram diferentes denominações para os cimentos da época.

O desenvolvimento acelerado do cimento aconteceu após muitos anos de sua origem. Em 1824, o construtor inglês Joseph Aspin conseguiu obter, por meio de uma mistura de pedras e argilas calcárias calcinadas, um pó com partículas muito reduzidas que, ao ser hidratado e seco, formava materiais duros, como pedras ao serem hidratadas, e com propriedades aglomerantes e ligantes. O cimento produzido na época tinha a aparência de uma rocha da Ilha de Portland, por isso, até hoje, ele é conhecido como Portland (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2014).

A indústria do cimento Portland utiliza uma mistura de argila e calcário, calcinados a, aproximadamente, 1450°C, por três a quatro horas, formando o clínquer, que é resfriado e finamente triturado. A essa mistura adiciona-se gesso. Atualmente algumas empresas utilizam porcentagens pré-definidas de cinzas e escórias de alto forno misturadas com o clínquer, caracterizando as variações do cimento Portland disponíveis no mercado (VANDERLEY, 2003).

Basicamente, o cimento Portland possui em sua microestrutura óxidos de cálcio (CaO), cerca de 65%; silício (SiO<sub>2</sub>), de 20-23%; alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), compondo de 5-12%; óxidos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cerca de 2-6% da composição e outros óxidos encontrados em menor quantidade. Após a hidratação ocorre a formação de silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), porém outras reações, que podem fazer parte do processo, ainda não foram totalmente compreendidas (SIQUEIRA, 2008).

O cimento é um dos materiais mais utilizados em construções no mundo. Entretanto, para a sua produção, a maior parte da matéria-prima depende de atividades de extração, causando grandes impactos no meio ambiente e tornando-se um material não sustentável (TORGAL, GOMES e JALALI, 2013; CRIADO, PALOMO e FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005). Uma vez que os bens naturais são esgotáveis, algumas regiões de extração necessitam de muito tempo para se recuperar e outras podem nunca serem recuperadas.

A produção do clínquer é outro fator relevante, pois envolve elevado gasto energético, bem como alta emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera (PALOMO et al., 2014). Para a produção de uma tonelada de cimento do tipo Portland, uma tonelada de CO<sub>2</sub> pode ser liberada na atmosfera (SOMNA et al., 2008).

Em 2013, a produção de cimento ultrapassou 4.000 milhões de toneladas no mundo. Somente no Brasil foram produzidas 70 milhões de toneladas (CIMENTO.ORG, 2015). Assim, a indústria da construção civil é responsável pelo maior consumo de matérias-primas entre todas as outras atividades econômicas, somando um montante de 60 bilhões de toneladas de materiais por ano (TORGAL, GOMES e JALALI, 2013; PACHECO-TORGAL e LABRINCHA, 2013).

Diante desses dados, é possível avaliar a importância do cimento para o crescimento socioeconômico e o bem estar da sociedade, considerando que o aumento populacional foi maior que a duplicação nas últimas cinco décadas (em 1960, a população mundial era de, aproximadamente, três bilhões de pessoas e, em 2015, ultrapassou 7,2 bilhões de pessoas) (COUNTRYMETERS, 2015). Portanto, estudar novos materiais de construção, especialmente os materiais ligantes com

melhores características intrínsecas e extrínsecas, é fundamental para as áreas que necessitam de materiais hidráulicos mais resistentes.

Há que se ressaltar, ainda, que a demanda crescente de cimento não se deve apenas ao crescimento da população e à construção de novas edificações; o consumo, em grande parte (cerca de 20 a 25% (TORGAL e JALALI, 2014)), se deve à necessidade constante de reformar as construções civis já existentes, a fim de minimizar a corrosão causada pelo desgaste natural ou por condições climáticas desfavoráveis.

A história do cimento vem sendo constantemente reavaliada, visando identificar antigas práticas de edificação e compará-las com as atuais. As pesquisas que envolvem a tecnologia do cimento podem estar diante de novas perspectivas na busca por ligantes mais resistentes ao tempo e às intempéries, fornecendo uma solução sustentável para a emergente sociedade e para as futuras gerações.

Segundo Palomo et al. (2014), atualmente, a indústria de cimento está passando por uma crise de identidade, já que a tecnologia utilizada nos cimentos do tipo Portland não é compatível com a sustentabilidade, tornando-se necessário que essa questão seja reconhecida com urgência, pois a demanda de cimento tende a duplicar ou até mesmo triplicar nas próximas décadas.

São esses questionamentos sobre a durabilidade e a utilização de matérias-primas naturais para produção dos cimentos do tipo Portland que levaram muitos grupos de pesquisa a investigar a natureza dos cimentos antigos. A princípio, é importante registrar que existe diferença entre a composição química das argamassas produzidas com ligantes antigos das argamassas produzidas com o cimento Portland.

O cimento Portland tem suas partículas ligadas ou aglutinadas entre si e entre os materiais agregados. Pode-se entender melhor comparando a liga do cimento com uma cola entre o ligante hidráulico e os materiais de enchimento. Sendo assim, os cimentos convencionais ao serem atacados por agentes agressores como sulfatos, cloretos, situações de redução do pH e fenômenos físicos de diversas naturezas, os cimentos do tipo Portland são agredidos de forma destrutiva na estrutura, causando-lhe enfraquecimento (PINTO, 2004).

Segundo Torgal e Jalali (2010), existem muitos estudos abordando a deterioração precoce em construções nos últimos anos, especialmente quando se compara as construções da antiguidade, como algumas existentes em Roma, com mais de 2000 mil anos, observa-se a superior durabilidade em relação às construções modernas.

A busca por materiais mais resistentes já influenciava pesquisadores na década de 40, conforme se constata em relatos sobre materiais obtidos, naquela época, por ativação alcalina (PURDUN, 1940 *apud* TORGAL, GOMES e JALALI, 2008). Alguns anos depois, o pesquisador Vitor Glukhovsky ativou escórias de alto forno em solução alcalina e observou a formação de um ligante com propriedades cimentícias, denominando-o de “Solo Cimento” (TORGAL, GOMES e JALALI, 2008). Outros estudos foram realizados e, em 1978, um novo material foi elaborado, composto por uma fonte de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfos e uma solução alcalina ativadora com formulações pré-determinadas e sem a necessidade do processo de clinquerização (VARGAS et al., 2006).

O ligante produzido pelo pesquisador Davidovits foi denominado “geopolymer”, em português geopolímero. “Geo” para simbolizar a semelhança com materiais geológicos (BUCHWALD, DOMBROWSKI e WEIL, 2005) e “polímero” baseado na química dos silico-aluminatos, por meio dos quais surgiram os polissialatos, abreviatura de silício-oxo-aluminato (Si-O-Al). A partir dessas descobertas, os geopolímeros vêm sendo apontados como cimento do futuro (PALOMO, GRUTZECK e BLANCO, 1999; ROY, 1999; KOMNITSAS, 2011; SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2011; PALOMO et al., 2014).

No entanto, é necessário que haja políticas mais rigorosas para favorecer a fundamentação, divulgação e comercialização dos materiais geopoliméricos. Pois, a indústria da construção tende a crescer muito nos próximos anos, e se não forem elaboradas novas estratégias para proteger o meio ambiente o cenário mundial da construção pode se tornar insustentável.

## 2.2 GEOPOLÍMEROS: A TECNOLOGIA QUE ENVOLVE O NOVO CIMENTO

Os primeiros relatos sobre os materiais alcalinamente ativados são datados do início do século passado e descritos nos trabalhos de Purdon, o qual realizou seus experimentos utilizando escórias industriais como matéria-prima sólida, ativadas com hidróxido de sódio (PURDON, 1940 *apud* TORGAL, GOMES e JALALI, 2008).

O pesquisador Vitor Glukhovski, em 1950, foi um dos primeiros a relatar que os ligantes, presentes em construções da Roma antiga e em construções egípcias, eram compostos de aluminossilicatos

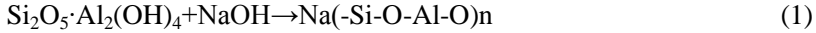
de cálcio (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007). Caracterizando amostras de cimentos antigos pelas técnicas de difração de raios X, microscopia óptica e eletrônica, o pesquisador detectou fases cristalinas de géis de silicatos cálcicos semelhantes aos cimentos modernos. Outro aspecto observado nas amostras dos ligantes antigos foi a elevada resistência, pois mesmo após muitos anos ainda permaneciam viáveis e sem necessitar de reformas constantes como acontece com cimentos do tipo Portland.

Os resultados das análises de difração de raios X possibilitaram a detecção do caráter amorfo dos cimentos antigos, formado pela reação ao longo do tempo. Foram identificadas, também, algumas estruturas zeolíticas como, por exemplo, a analcite, a qual permitiu a compreensão da estrutura tridimensional presente nos ligantes antigos. A analcite forneceu informações para a realização da síntese de um novo ligante, utilizando resíduos industriais moídos e misturados com solução fortemente alcalina. Ao caracterizar o novo material, o pesquisador nominou-o de “solo cimento”. “Solo” por sua semelhança com rochas naturais e “cimento” por possuir propriedades ligantes (TORGAL, GOMES e JALALI, 2008). A proposta do solo cimento pode ser compreendida pela seguinte fórmula:  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , com grandes proporções de cálcio, silício e alumínio. A fonte alcalina utilizada por Glukhovsky para ativar o solo-cimento era formulada a partir de óxidos de sódio e potássio.

Subsequentemente aos estudos de Glukhovsky, o pesquisador Joseph Davidovits, no início da década de 70, desenvolveu uma pesquisa em busca de materiais poliméricos resistentes ao fogo, motivado pelas muitas catástrofes que havia na França, naquela época, provocadas por incêndios (DAVIDOVITS, 2002b, HEAH et al., 2012).

O mesmo pesquisador também investigou a durabilidade dos cimentos antigos em fragmentos coletados de algumas pirâmides do Egito e em amostras adquiridas de construções de Jericó, de 7000 a.C. De posse do material, propôs uma teoria na qual declara que as pirâmides do Egito, devido as suas características de construção, foram construídas em blocos e *in loco*.

Essas novas descobertas somadas a de outras pesquisas realizadas anteriormente, referentes à reação de policondensação da caulinita com hidróxido de sódio formando sodalite hidratada e hidrosodalite, forneceram ao cientista fundamentação para iniciar a formulação de um novo material, por meio da ativação da caulinita. Estas podem ser expressas a partir da reação química descrita na Equação (1):



O novo cimento foi baseado no princípio de produção dos cimentos antigos e na geoquímica e geossíntese de zeólitas naturais (DAVIDOVITS, 2008). Em 1978, Joseph Davidovits nomeou sua formulação de “*geopolymer*”, conforme já citado.

A geopolimerização ocorre quando uma solução altamente alcalina entra em contato com uma matéria-prima contendo aluminossilicatos amorfos. O aluminossilicato pode ser adquirido da exploração de reservas minerais naturais, ou de resíduos industriais de diversas fontes (XU e VAN DEVENTER, 2003). Destes, os mais utilizados são as cinzas leves, geradas da queima do carvão mineral, metacaulim e escórias de alto forno.

Os ativadores alcalinos fornecem condições para que ocorra uma reação de quebra das ligações (dissolução) da matéria-prima original. A solução ativadora pode ser simples, utilizando um hidróxido de metal alcalino, ou composta, juntando um hidróxido e um silicato, sendo mais utilizados os hidróxidos de sódio e potássio (TURNER e COLLINS, 2013; KOMNITSAS, 2011). A reação é rápida e em poucos minutos de agitação da mistura, os íons de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  livres, após a dissolução, se organizam de forma tetraédrica, conforme demonstra a Figura 1. Observa-se, porém, que a presença de alumínio na rede gera um déficit de carga de -5 no Al e de -4 no Si, exigindo uma compensação para manter a neutralidade.

De acordo com a base utilizada, muitos íons são gerados como, por exemplo, cátions de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , equilibrando as cargas de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  ao se manterem nas cavidades da estrutura. Após a conformação dos polímeros inorgânicos, o resultado da reação é um silicato de alumínio alcalino amorfo (FERNÁNDEZ-Jiménez et al., 2006; CRIADO, PALOMO e FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005), provindo das ligações entre silício, oxigênio e alumínio. Esses termos podem ser abreviados em poli (sialato), conforme expresso na Figura 2a, onde z é 1, 2 ou 3; M é o cátion do metal alcalino; n é o grau de policondensação e w é a quantidade de água ligada, pois a estrutura possui água ligada e água livre absorvida do meio ambiente (OGUNDIRAN; KUMAR, 2015).



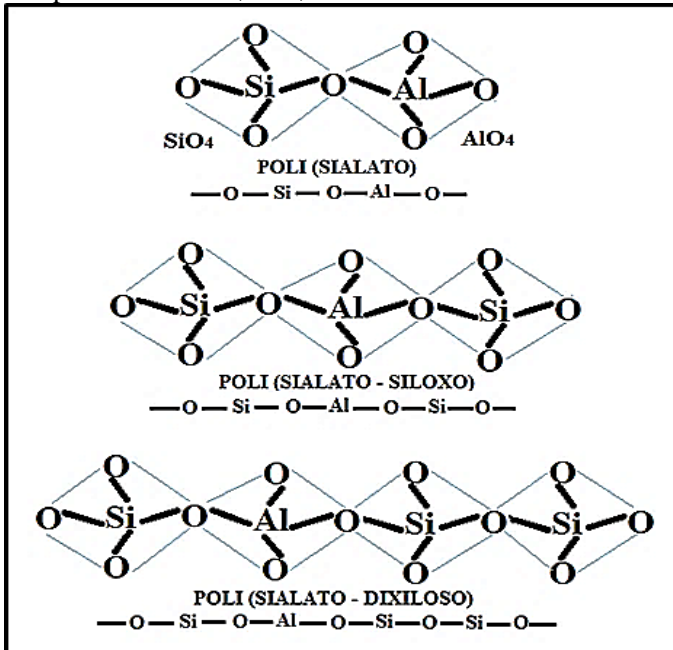


As proporções entre Si/Al na rede não podem ser menores que 1. Valores menores implicariam a colocação de dois tetraedros de alumínio vizinhos. Porém, de acordo com a *Regra de Lowenstein*, ligações entre Al-O-Al não são permitidas devido à repulsão de quatro átomos de Si. Portanto, o valor entre Si/Al será sempre maior ou igual a 1 (BOCA SANTA, 2012).

Estudos demonstram que, se houver concentração alcalina suficiente para reagir com o aluminossilicato, uma estrutura rígida (ROY, 1999), com características de um cimento ou de um “geopolímero”, se forma (BUCHWALD; DOMBROWSKI; WEIL, 2005).

As ligações químicas que formam os polissialatos com diferentes conformações entre os compostos de Si-O-Si e Al-O-Si podem ser apresentadas em três formas estruturais, entre elas: PS→Poli (sialato), PSS→Poli (sialato-siloxo) e PSDS→Poli (sialato-disiloxo) (KOMNITSAS; ZAHARAKI,2007). Conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Ligações entre os elementos Si, Al e O para formação dos diferentes polissialatos: PS, PSS, PSDS.



Fonte: adaptado de Davidovits (1994).

Os materiais geopoliméricos receberam, durante as pesquisas, diversas denominações, visando explicar o processo, de modo a contemplar a técnica utilizada. Isso gerou algumas confusões quanto à nomenclatura, que pode aparecer como: cerâmicas alcalinas, hidrocerâmicas, cimentos ativados alcalinamente, polímero inorgânico, geopolímeros, entre outros. Porém, todos os processos já estudados para os novos cimentos citados abordam a ativação alcalina (DAVIDOVITS, 2005). Segundo Duxson et al. (2007), a denominação mais condizente é “polímeros inorgânicos”.

Desde o século passado, os materiais geopoliméricos vêm sendo apontados como a melhor alternativa para substituir os cimentos tradicionais, principalmente devido as suas propriedades especiais, ao desempenho elevado e à aceitação de matéria-prima reciclada para sua produção (CRIADO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005).

### 2.2.1 Mecanismos que envolvem a reação de geopolimerização

Os mecanismos que envolvem a geopolimerização é, ainda, objeto de muitos estudos, já que as reais razões pelas quais se formam os polímeros inorgânicos não estão, de fato, bem elucidadas. É interessante, contudo, não permitir que esse fato atrase a utilização desses materiais em grande escala, mesmo porque é de conhecimento que a tecnologia dos cimentos convencionais do tipo Portland também levou anos até que alguns fatores envolvendo a reação fossem explicados.

Um dos modelos que envolvem o processo de ativação dos aluminossilicatos, para a formação dos geopolímeros ou polímeros inorgânicos, foi proposto por Glukhovsky, contemplando as seguintes reações sequenciadas: destruição, coagulação, condensação e cristalização (DUXSON et al., 2007).

As reações de geopolimerização, de maneira geral, envolve as seguintes etapas (DAVIDOVITS, 1999):

- 1) ao misturar as proporções de materiais ricos em aluminossilicatos amorfos, com o ativador alcalino, inicia-se a dissolução das partículas devido à alcalinidade elevada do meio, deixando os íons de Al e Si livres para reagir;
- 2) após a dissolução, as espécies se difundem na solução para iniciar a formação das novas ligações;

- 3) a união dos monômeros formados por silício e alumínio, coordenados com oxigênio, formam os anéis de polímeros, condensando-se e precipitando-se na forma de um gel;
- 4) o processo final ocorre quando a maior parte do material disponível na reação se organiza, formando os poli (sialatos) e imobilizando a formação de novas reações, ou seja, causando o endurecimento da estrutura geopolimérica formada.

As etapas supracitadas foram muitas vezes descritas nos estudos de diversos pesquisadores. Provis (2006), por exemplo, salienta que as etapas ocorrem simultaneamente.

Para Palomo, Grutzeck e Blanco (1999), a reação é, em grande parte, influenciada pelo tipo de solução utilizada como ativador. Em seus estudos, destacam a importância da solução composta com silicato solúvel para aumentar a taxa da reação; segundo eles, na presença de silicatos solúveis, a reação é quase espontânea.

Alguns autores defendem que os mecanismos são difíceis de serem elucidados devido às dificuldades de monitoramento, pois, uma vez começada a reação, não é possível interrompê-la para caracterizar o passo a passo, sugerindo, portanto, que a geopolimerização é uma fase única (PANAGIOPOULOU et al., 2007).

Segundo Provis, Lukey e Van Deventer (2005), é muito difícil detalhar as fases que ocorrem durante a geopolimerização, pois a natureza dos ligantes é muito complexa, como também são complexas as fases da matéria-prima de dissolução da matéria-prima. Simonsen e Søgaaard (2009) demonstraram, em seus estudos, que a dissolução do aluminossilicato amorfo durante a reação é seguida pela formação de partículas poliméricas, iniciando pelos monômeros, os dímeros e os trímeros. Com o auxílio do equipamento de análise *Dinamic lighth scattering* (DSL), os autores conseguiram medir, durante a reação, partículas maiores que 1 nm, registrando, em seguida, partículas crescendo aceleradamente, semelhante à formação de polímeros.

Criado, Fernández-Jiménez e Palomo (2010) fizeram observações semelhantes, ressaltando que, quando a solução sofre saturação devido ao crescimento das moléculas poliméricas, ocorre a precipitação do gel de aluminossilicato. Segundo Lancelotti et al. (2013), monômeros e polímeros com cadeias curtas formam cadeias rígidas, relatando, também, que os monômeros na forma de tetraedros tendem a se polimerizar para formarem uma rede final de um composto amorfo ou semicristalino tridimensional de aluminossilicato.

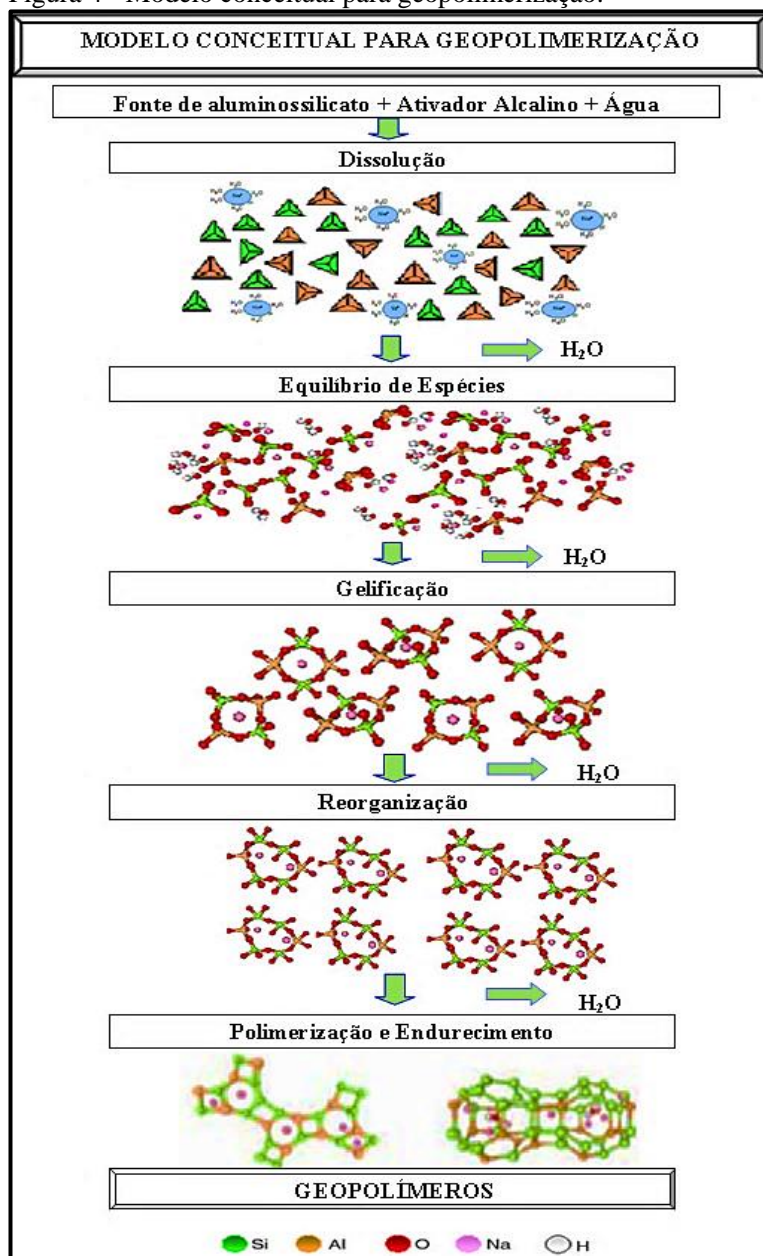
Fernández-Jiménez, Palomo e Criado (2004), em seu modelo, realizaram análises de calorimetria e conseguiram identificar intensa liberação de calor no momento da dissolução. Observaram que o reservatório de esferas das partículas, presentes na matéria-prima, é atingido de fora para dentro e de dentro para fora; as esferas menores ficam presas dentro das esferas maiores e aquelas, aos poucos, também são atacadas pela solução alcalina. Após essa etapa, iniciam-se novas ligações e, em seguida, ocorre a fase de nucleação, quando as moléculas menores entram em contato umas às outras para formarem moléculas maiores, precipitando-se na forma de gel.

A geopolimerização, de maneira geral, indica uma mudança nas geomoléculas, causada por processos geoquímicos ao sofrerem diagênese (KOMNITSAS, 2011). O processo de geopolimerização envolve reação química com modificação na estrutura da matéria-prima original, por isso diferencia-se das atuais formas utilizadas em materiais ligantes (VAN DEVENTER; PROVIS; DUXSON, 2012). Durante a formação dos geopolímeros, a difusão regula o processo de reação, o qual é dificultado pela força motriz presente no sistema no momento da gelificação (PROVIS et al., 2006).

Para que ocorra a geopolimerização, é necessário que as condições de síntese sejam satisfatórias, que a fonte de aluminossilicato tenha proporções suficientes de partículas amorfas, e que a base esteja com alcalinidade alta para dissolver as partículas, isto é, o sistema deve estar em equilíbrio (DUXSON et al., 2007), ou o processo pode ser inviabilizado. A Figura 4 apresenta o fluxograma de um modelo conceitual de alguns dos processos descritos.

Resumidamente, ao se processar a mistura entre os materiais sólidos e os ativadores disponíveis, inicia-se a reação, ocorrendo a dissolução do sólido fornecendo ao sistema disponibilidade de silício e alumínio reativos, seguida da reorganização das novas moléculas, da fase de formação da matriz geopolimérica e, posterior, cura e solidificação da estrutura.

Figura 4 - Modelo conceitual para geopolimerização.



Fonte: adaptado de Duxson et al. (2007) e Palomo et al. (2014).

## 2.2.2 Aplicações dos materiais geopoliméricos

As pesquisas descritas sobre os mecanismos de reação dos processos de geopolimerização visam explicar as transformações que ocorrem com uma grande variedade de materiais e de resíduos industriais que têm em sua estrutura aluminossilicatos, de preferência amorfos, para serem utilizados na produção de geopolímeros. Esses materiais vêm sendo apontados como de grande potencial na área das construções devido à grande durabilidade e às ótimas propriedades físicas e químicas (XU e VAN DEVENTER, 2003b).

Pode-se dizer que existem muitas razões que incentivam a produção de materiais álcali ativados (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2004), pois os materiais geopoliméricos possuem grande potencial de aplicação. De acordo com as características investigadas nas últimas décadas, esse novo cimento possui todas as atribuições dos cimentos convencionais, do tipo Portland, e pode ser também incluso em muitos outros processos devido a sua resistência elevada ao fogo (1200 °C (DAVIDOVITS, 1999)), às intempéries, à compressão mecânica, ao ambiente ácido, entre outros.

Entre as principais aplicações descritas na literatura, pode-se citar a utilização como material de construção e pavimentação e a aplicação em locais que necessitam de proteção contra incêndio (RICKARD; VAN RIESSEN; WALLS, 2008). Estudos indicam, ainda, que os materiais geopoliméricos podem ser utilizados na liberação de drogas ao metabolismo, pois não há o risco de quebra, e podem-se ajustar o tamanho de poros e a porosidade de acordo com as necessidades de uso (FORSGREN et al., 2011).

Estudos também apontam para sua utilização como ligantes de preenchimento em compósitos para interiores de aeronaves e automóveis; podem fazer parte de sistemas de resinas de alta tecnologia; são materiais atrativos na contenção de resíduos tóxicos e radioativos, por meio de processos de solidificação/imobilização, e entre outras aplicações que se fizer necessário um material resistente com alta tecnologia e de processamento acessível. Os geopolímeros podem, também, ser manipulados para confecção de artefatos de decoração, por sua maleabilidade e fácil modelagem; são funcionais como materiais isolantes; são impermeáveis podendo ser destinados para fabricação de telhas de cerâmica; seu uso é favorável na produção de itens refratários resistentes a choque térmico; e podem ser utilizados como materiais de fundição, com perfurações ou orifícios, e os danos podem ser reparados (DAVIDOVITS, 1991).

Segundo Barbosa e Mackenzie (2005), os materiais geopoliméricos possuem características extremamente refratárias em altas temperaturas, com possibilidades de atingirem fusão somente a 1400 °C, especialmente matrizes ativadas com KOH. Para Hardjito e Fung (2010), as matrizes ativadas com NaOH não se desintegram a 1000 °C de temperatura.

Pesquisas indicam a eficiência dos geopolímeros como bases de aterros sanitários ou em superfícies de lixeiras, situações que exigem materiais rígidos, de alta resistência e impermeabilidade e que proporcionem segurança na contenção de resíduos (ZHANG et al., 2008).

### 2.2.3 Variáveis envolvidas na síntese de geopolímeros

A geopolimerização dos cimentos ativados alcalinamente deve ser projetada de forma a otimizar a reação para que os materiais produzidos estejam dentro dos parâmetros estipulados pelas normas que regulamentam a produção de ligantes hidráulicos. Sendo assim, identificar as variáveis que influenciam a geopolimerização para melhorar o desempenho do material fornecerá ao produtor melhores condições de monitoramento no decorrer do processo. Os materiais geopoliméricos, assim como outros tipos de materiais de construção, ou mesmo outros processos industriais, estão pautados por pontos críticos de controle para que o objetivo final seja bem sucedido. Entre as principais variáveis que afetam o desempenho dos geopolímeros pode-se citar: o tipo e a procedência da matéria-prima; as proporções de aluminossilicatos e de material amorfo; o metal alcalino; a molaridade da solução ativadora; as proporções entre o sólido e o ativador; as proporções de água (H<sub>2</sub>O); o tamanho de partícula; o tempo e a temperatura de cura.

Todas as variáveis citadas são referentes à geopolimerização de matrizes sem adição de metais pesados para imobilização, pois a quantidade que a matriz suporta de metais em sua estrutura é outra variável fundamental que deve ser avaliada. O tamanho de poro e a porosidade, por exemplo, vêm sendo relatados como uma variável fundamental a ser estudada nos processos que envolvem a ativação alcalina de aluminossilicatos, principalmente quando utilizada para solidificação/imobilização (S/I) de resíduos perigosos.

A seguir serão discutidas algumas das variáveis citadas.



### 2.2.3.1 Influência das características da matéria-prima sólida e suas proporções de aluminossilicatos para ativação alcalina

Os materiais que passaram por calcinação em altas temperaturas estão aptos para serem ativados devido ao seu alto teor amorfo, pois, para que ocorra geopolimerização, é necessário que haja energia disponível. Porém, a natureza da amorficidade ainda precisa ser definida, já que, embora o sólido apresente características amorfas nas análises de difração de raios X (DRX), os materiais podem conter quantidades cristalinas em determinadas proporções (VAN JAARVELD; VAN DEVENTER; LORENZENI, 1997). A ativação alcalina de materiais ricos em aluminossilicatos dificilmente dissolve estruturas cristalinas presentes em algumas matérias-primas e, durante a ativação, podem existir pontos onde não ocorrerá a geopolimerização devido à presença de cristais.

Os materiais geopoliméricos podem ser produzidos a partir de uma enorme gama de sólidos ricos em aluminossilicatos, sendo possível formular diversos processos dependendo da característica de cada resíduo industrial disponível, ou utilizando matérias-primas naturais. Porém, a utilização de resíduos favorece a retirada de alguns materiais contaminantes do meio ambiente (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2004).

Segundo Torgal, Gomes e Jalali (2008), todos os materiais que possuem proporções razoáveis de silício e alumínio em sua microestrutura podem ser ativados. Os mesmos pesquisadores listaram alguns materiais que já foram utilizados e estão descritos na literatura. Entre esses materiais, podem-se citar: caulinitas, metacaulinitas, cinzas leves, escórias de alto forno, cinzas pesadas, algumas misturas entre os materiais listados e outros. As preferências para a ativação estão relacionadas com materiais que passaram por calcinação. No entanto, muitas vezes, para aumentar a reatividade, os materiais passam por tratamento térmico antes do processo de geopolimerização.

Para formação de polímeros inorgânicos, seja qual for a procedência do material sólido selecionado, apesar das diferenças estruturais, o silício e o alumínio devem estar presentes e as proporções devem apenas ser adequadas ao modelo conceitual proposto (DUXSON et al., 2007). De acordo com Davidovits (1985), a razão molar que deve ser preconizada entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é de 3,5-4,5.

Sendo assim, a matéria-prima deve passar por caracterização antes da utilização; as cinzas do carvão, por exemplo, podem variar a composição devido à diferença geoquímica do carvão e às variações na

combustão (GLASSER, 1997). O metacaulim e as cinzas de carvão mineral possuem mais silício que alumínio na microestrutura (XIANGKE et al., 2011).

### 2.2.3.2 Influência dos ativadores alcalinos na reação de geopolimerização

Os ativadores alcalinos, muitas vezes, são de difícil escolha na hora da ativação geopolimérica devido à semelhança no resultado final após a cura da matriz. Os mais citados na literatura são os hidróxidos de sódio e potássio, compostos com silicatos de sódio. Sendo assim, a comparação entre os dois hidróxidos é inevitável.

Os ativadores selecionados para ativação alcalina podem variar de acordo com a matéria-prima disponível. Durante a ativação, o íon  $\text{OH}^-$  desempenha um papel de catalisador da reação; o  $\text{Na}^+$  e o  $\text{K}^+$ , remanescentes da reação de dissolução, farão parte da estabilização da estrutura, ficando inseridos nas cavidades da rede para balancear as cargas negativas de Al. Outros íons podem fazer parte do processo, dependendo do ativador utilizado, como, por exemplo, podem ser citados os íons de:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  (DAVIDOVTS, 1994).

Alguns autores defendem que o NaOH exibe maior dissolução inicial que o KOH (LEE; VAN DEVENTER, 2002), outros (SIMONSEN; SØGAARD, 2009) acreditam que o KOH se movimenta na solução em maior extensão devido ao tamanho do cátion. O cátion de  $\text{Na}^+$  (raio atômico 0,98 Å) é menor que o cátion de  $\text{K}^+$  (raio atômico 1,3 Å), do que se conclui que o  $\text{K}^+$  produz maior grau de condensação, embora o resultado seja muito semelhante. Porém, nos estudos de Duxson et al. (2007), não foi observada qualquer mudança ao trocar de cátion; o  $\text{K}^+$ , por ser maior, tem tendência a formar mais oligômeros; em contrapartida, o  $\text{Na}^+$ , por ser menor, é capaz de migrar por meio da rede do gel úmido estabilizando novas ligações.

Para Phair e Van Deventer (2002), os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  participam da reação de maneira diferente nas taxas de dissolução e ionização. Em seus estudos, Panagiotopoulou et al. (2007) descrevem que o NaOH dissolve os aluminossilicatos em alcalinidades mais baixas devido a maior capacidade de lixívia e que a dissolução do KOH dependerá da alcalinidade da solução. Para Lee e Van Deventer (2002), com o passar do tempo observaram que os dois ativadores possuem características semelhantes durante a dissolução e precipitação.

Segundo Xu e Van Deventer (2003a), o NaOH dissolve mais espécies de Al e Si, mas a resistência final do produto é maior em matrizes ativadas com KOH. Os mesmos autores investigaram os efeitos dos íons  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  na matéria-prima e constataram que as interações dos íons citados afetam a fase gel de maneiras diferentes por meio da solução alcalina e também pelas proporções de íons na estrutura do aluminossilicato. Para Zaharaki e Komnitsas (2009), o KOH auxilia na formação de precursores poliméricos, favorecendo o crescimento dos oligômeros e, conseqüentemente, dos polímeros, agindo, portanto, como um catalisador.

O KOH pode aumentar a entropia do sistema e, com isso, aumentar a resistência final (XU; VAN DEVENTER, 2003a). Apesar de toda essa discussão sobre as diferenças dos ativadores, é importante salientar que são os cátions dos metais alcalinos que definirão as estruturas finais, pois estão presentes na solução em todas as fases até a formação da matriz geopolimérica. A importância desses cátions é devida ao seu papel catalítico (KONMITSAS et al., 2007).

Variáveis também podem ser observadas quando o NaOH é utilizado como um ativador simples, quando comparados com os ativadores compostos com silicatos, pois o NaOH puro forma uma razão menor entre Si/Al e Na/Al. Por isso pesquisas indicam maior condensação e resistência mecânica superior com ativadores compostos (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006). Os silicatos podem auxiliar na dissolução do silício (VAN JAARVELD; VAN DEVENTER; LORENZENI, 1997) e diminuir o tempo de nucleação.

Segundo Provis et al. (2005), em sistemas ativados somente por hidróxidos, a nucleação é mais lenta. Os ativadores compostos com silicatos permitem uma solidificação mais rápida. Com a adição de 2% de silicato na solução, a resistência aumentou de 40 para 50 Mpa (XU; VAN DEVENTER, 2003a). Desse modo, a concentração de silicato deve ser aumentada ao utilizar o sódio (KOMNITAS; ZAHARAKI, 2007), considerando que pesquisas identificaram que quanto mais silicato maior a resistência (HARDJITO; FUNG, 2010). Porém, é importante ressaltar que existem limites de ativação para evitar que a trabalhabilidade da amostra seja afetada. Boca Santa (2012) utilizou até 4,9 ml de silicato de sódio para cada 1 ml de hidróxido de sódio a 15 mols/L sem comprometer os resultados da reação. Hardjito et al. (2010) testaram a ativação alcalina de polímeros inorgânicos com ativador composto de silicato de potássio e hidróxido de potássio, para avaliar a maior resistência em contraste como os ativadores a base de NaOH.

Outro fator de importância relevante é a molaridade da solução. Nazari (2013) observou que o desafio dos pesquisadores é encontrar a concentração ótima do NaOH para otimizar o processo. Nos estudos de Cheng et al. (2012), verifica-se que a razão molar utilizada entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  foi igual a 1. A base utilizada foi 10 mols/L de NaOH, em solução composta com silicato de sódio, na razão em massa entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 3,3.

Essas pesquisas citadas demonstram que os dois ativadores de escolha (NaOH e KOH) norteiam algumas divergências em relação ao potencial de ativação para formulação geopolimérica, tanto em espécie como em número de mols.

Sendo assim, é importante constatar, por meio de comparativos entre os experimentos elaborados para esta pesquisa, quais dos dois ativadores atenderiam as necessidades para imobilização de metais pesados presentes na solução residual oriunda de processos industriais de manufatura de PCIs.

### 2.2.3.3 Influência do tamanho de partículas

O tamanho de partículas influenciará no processo, do início ao fim, pois partículas grandes podem dificultar a passagem da solução alcalina em regiões mais profundas. As partículas que recebem a solução ativadora e sofrem dissolução precipitam-se e se organizam na estrutura geopolimérica por meio da reação química. Após o endurecimento, a reação não prossegue a motilidade e a capacidade de difusões são prejudicadas, com isso as partículas menores ficam aprisionadas na matriz e não conseguem receber a solução alcalina de maneira homogênea, participando da reação apenas como um agregado. As regiões que não reagem enfraquecem a estrutura final do produto. No entanto, as partículas menores, em sua maioria, aumentam a área de contato e, conseqüentemente, a geopolimerização (BOCA SANTA, 2012).

Vargas et al. (2006) utilizaram partículas com tamanho médio de 29,21  $\mu\text{m}$  para obter êxito em seus trabalhos. As menores resistências foram relatadas com partículas com tamanho médio entre 24,5 e 32,2  $\mu\text{m}$  (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2004). Para realização da pesquisa sobre geopolimerização de ligantes com cinzas, esses pesquisadores utilizaram 90% das partículas com tamanhos inferiores a 45  $\mu\text{m}$  e 50% menores que 10  $\mu\text{m}$ . Partículas retidas na peneira foram de 325 mesh (45  $\mu\text{m}$ ), o que corresponde a tamanhos

médios das partículas em torno de 15,7  $\mu\text{m}$  e foram as consideradas com tamanhos ideais (SATHONSAOWAPHAK; CHINDAPRASIRT, 2009). Constata-se, assim, que o tamanho das partículas é fundamental para a extensão da dissolução do aluminossilicato (KONMITSAS; ZAHARAKI, 2007).

#### 2.2.3.4 Temperatura e tempo de cura

A cura é uma variável que envolve a reação de geopolimerização, sendo muito discutida na literatura. Para Criado, Palomo e Fernández-Jiménez (2005), a temperatura de cura influencia na qualidade e na durabilidade do cimento; por isso, é importante manter a temperatura de cura em condições que permitam teores de umidade próximos da saturação, para garantir a hidratação de forma homogênea.

Os materiais geopoliméricos podem ser produzidos em temperaturas que variam entre 25 e 120 °C. A temperatura deve ser definida no momento da síntese; isso definirá a resistência e a integridade estrutural. Cerca de 70% da resistência do material é desenvolvida nas primeiras quatro horas (DAVIDOVITS, 1994; PALOMO, 1992). Lancellotti et al. (2013) citam, em seu trabalho que, em geopolímeros curados em temperatura ambiente, ocorrem diferenças na taxa de evaporação, podendo interromper os processos de dissolução e condensação, consideram eficazes intervalos de 30 a 120 °C, e de 2 a 5 h.

#### 2.2.3.5 Tamanho de poro e porosidade

Uma questão que vem sendo abordada sobre os cimentos geopoliméricos é o tamanho de poro e a porosidade da matriz do polímero inorgânico, pois, dependendo do tamanho dos poros e da extensão da porosidade na matriz, é possível direcionar o material para determinada aplicação.

O tamanho e a quantidade dos poros presentes no material podem estar relacionados com a durabilidade em longo prazo (LEE et al., 2014), já que, ao se utilizar os geopolímeros em ambientes agressivos, como na construção de pontes, prédios, estradas e outras edificações em que o material fica exposto ao ataque de agentes físicos e químicos, os poros podem facilitar a entrada de agentes líquidos ou gasosos, ou outros agentes contaminantes, provocando a corrosão o

enfraquecimento e, conseqüentemente, a durabilidade da estrutura (PINTO, 2004; TORGAL et al., 2008). A entrada da água, seja por capilaridade, absorção ou sorvidade, é deletéria para a durabilidade do material (OLIVIA; SARKER; NIKRAZ, 2008). A diminuição dos poros e a porosidade total nos materiais pode aumentar a vida útil das estruturas.

Os poros da matriz do cimento ativado alcalinamente são, em geral, menores e a capilaridade é reduzida (SHI; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2006), quando comparados aos poros da matriz do cimento Portland. Por isso, para a imobilização de metais pesados ou elementos radioativos, a matriz dos geopolímeros é mais eficiente (QIAN; SUNB; TAY, 2003; DEJA, 2002).

Um dos aspectos que deve ser considerado é a porosidade da matriz para imobilização de metais pesados, por essa razão, é importante permitir que a água alcance todos os espaços no interior da pasta ou argamassa (FERNÁNDEZ et al., 2014). A microestrutura da matriz do cimento endurecida está diretamente relacionada à eficiência na imobilização de metais pesados (DEJA, 2002).

Sendo assim, é importante considerar as características citadas para melhorar a microestrutura do material e uma forma de determinar o tamanho dos poros pode ser feita na hora da escolha do ativador alcalino (LEE et al., 2014). Outra forma de diminuir a porosidade do material é diminuir o tamanho das partículas da matéria-prima, pois, com isso, preenchem-se os espaços e a estrutura fica mais compacta (PINTO, 2004).

#### 2.2.3.6 Influência das proporções de água na matriz geopolimérica

As proporções de água durante a dissolução das partículas do sólido são fundamentais. É a água que irá auxiliar no carregamento da solução ativadora até as moléculas do sólido de forma homogênea. Porém, o excesso de água durante a fase de geopolimerização pode afetar a formação dos polímeros inorgânicos, pois pode ficar retida nas extremidades e facilitar a formação de poros. Quando o teor de água é elevado, existe uma tendência de formação de cristais maiores, diminuindo a área de superfície específica e levando à diminuição na resistência do material sintetizado (OLIVIA; SARKER; NIKRAZ, 2008). A resistência à compressão é um dos fatores mais afetados pela variação da água no sistema.

Em pequenas quantidades a água aumenta o poder de ativação; neste caso, o Si e o Al presentes na reação dissolvem com maior rapidez. Assim, o sistema completo é acelerado, favorecendo a formação de oligômeros e o grau de polimerização. Quando a água é utilizada em pequenas quantidades, os estágios de policondensação e endurecimento podem ser favorecidos.

No entanto, se a água for utilizada em quantidade muito reduzida, o efeito pode também ser deletério, pois a água age como um transporte para o reagente atingir todas as regiões do sólido. Se a água estiver em pequena quantidade algumas partes do sistema não receberão o ativador, diminuindo o grau de polimerização e enfraquecendo o sistema (PANIAS; GIANNOPOULOU, 2006). Se a redução da água for muito acentuada, prejudica a trabalhabilidade, eleva a viscosidade e reduz a dispersão (THAKUR; GHOSH, 2009). Portanto, a água pode afetar o desempenho dos materiais geopoliméricos de forma positiva ou negativa, independente da fase de processamento.

A água em excesso também pode aumentar o tempo de cura e, se o processo for inverso, a secagem muito rápida em temperaturas mais elevadas, a água é liberada muito rapidamente, não permitindo a cimentação completa, fator este que provoca trincas na estrutura (FORSGREN et al., 2011).

A relação ideal entre sólidos e líquidos é de 2,05 g/ml, se os materiais de origem forem cinza ou escórias (PANIAS; GIANNOPOULOU, 2006).

## 2.3 ABORDAGEM LITERÁRIA SOBRE AS MATÉRIAS-PRIMAS SÓLIDAS UTILIZADAS NA PESQUISA

Os tópicos seguintes abordarão alguns fatores sobre a cinza pesada, o caulim e o metacaulim.

Para a produção de geopolímeros, podem-se selecionar diversas matérias-primas, porém, para este trabalho, foram utilizadas, como fonte de aluminossilicatos, apenas cinzas pesadas e metacaulim, razão pela qual foram relatadas informações relevantes somente sobre esses dois materiais.

### 2.3.1 Cinzas: subproduto da queima do carvão mineral

As cinzas pesadas e as cinzas leves são oriundas da queima do carvão mineral e constituem resíduos industriais, sendo, portanto,

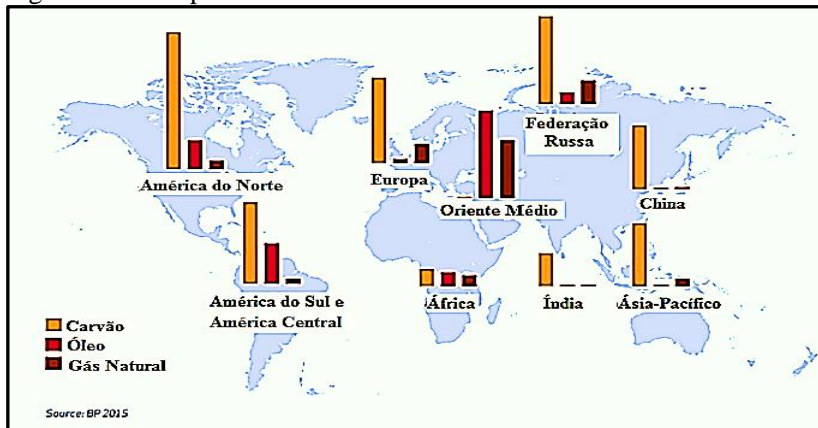
importante conhecer a origem do carvão para melhor se entender a estrutura química das cinzas.

O carvão é um material de origem orgânica, formado a partir de vegetais acumulados nos pântanos durante muitos anos. Apesar de se encontrarem em estado sólido na natureza, não são rochas autênticas, sendo classificadas como rochas sedimentárias (SCHUMANN, 1989).

Há dois tipos de carvão mineral definidos: o carvão energético, utilizado para produção de energia elétrica; e o carvão metalúrgico, destinado, principalmente, à fabricação de agregados siderúrgicos e produtos carboquímicos. O carvão mineral é composto de uma parte orgânica, fortemente combustível, e de uma parte de silicatos que, no final da combustão, originam as cinzas (CEPA, 1999).

O carvão é o combustível fóssil mais abundante e acessível já encontrado na natureza, conforme pode ser visualizado na Figura 5, apresenta as principais reservas de combustíveis fósseis no mundo, somando estimativamente 892 bilhões de toneladas. No ano de 2014, as exportações chegaram a 1383,6 milhões de toneladas (Mt), representando um crescimento de 0,7% comparado com o ano de 2000. Por meio da queima do carvão atualmente é produzida 41% da energia global e continuará produzindo mais de 30% da energia do planeta até 2040, pois as reservas são estimadas para, aproximadamente, 110 anos. Portanto, as reservas de carvão são vitais para o mundo no século XXI (WORLD COAL INSTITUTE, 2015).

Figura 5 - Principais reservas de combustíveis fósseis no mundo.



Fonte: adaptado de World Coal Association (2015).  
 <<https://www.worldcoal.org/coal/where-coal-found>>.



Segundo Araújo (2014), o consumo do carvão mineral nacional se distribui em setores como: elétrico (81,1%), papel e celulose (4,9%), petroquímicos (3,3%), alimentos (2,9%), cerâmico (2,6%), metalurgia e cimento (1,3%) e outros (2,7%). Conforme os dados relacionados ao crescimento do consumo do carvão mineral em diversos segmentos industriais, somados às perspectivas futuras apontando para um aumento na produção de energia elétrica, o montante de cinzas gerado também deve aumentar, havendo eminente necessidade de transformar esse subproduto do carvão em matéria-prima de qualidade e a preço reduzido. Se as cinzas não forem utilizadas se acumularão no meio ambiente, causando poluição do ar, do solo e da água.

Os maiores produtores de carvão mineral no mundo em 2013 foram a China e os Estados Unidos (ANNEL, 2011). Na Tabela 1, a seguir, pode-se observar os dados referentes às reservas de carvão e à produção mundial no ano de 2013, em alguns países, incluindo o Brasil.

Tabela 1 - Reserva e produção mundial de carvão mineral em 2013.

<b>Discriminação</b>	<b>Reservas 10<sup>6</sup> T</b>	<b>Produção 10<sup>6</sup> T</b>	<b>Discriminação</b>	<b>Reservas 10<sup>6</sup> T</b>	<b>Produção 10<sup>6</sup> T</b>
<b>Países</b>	<b>2013</b>	<b>2013</b>	<b>Países</b>	<b>2013</b>	<b>2013</b>
Brasil	3.232	7,41	Alemanha	40.699	190,27
China	114.500	3.680,00	Polônia	5.709	142,87
Estados Unidos	237.295	892,64	Cazaquistão	33.600	114,71
Índia	60.600	605,13	Ucrânia	33.873	88,20
Austrália	76.400	478,03	Colômbia	6.746	85,50
Indonésia	5.529	421,00	Canadá	6.582	69,54
Rússia	157.010	347,10	República Tcheca	1.100	48,98
África do Sul	30.156	256,70	Outros países	47.907	468,40
<b>Reservas 10<sup>6</sup> T</b>			<b>Produção 10<sup>6</sup> T</b>		
<b>Total</b>	860.980			7.896,46	

Fonte: Araújo (2014) – DNPM/RS Apud World Coal Association, BP Statistical Review of World Energy 2013, U.S. Energy Information Administration, ABCM (Brasil) e DNPM-AMB (Brasil).

As cinzas geradas na queima do carvão mineral podem ser classificadas em cinzas leves, transportadas pela fumaça e capturadas em precipitadores, e as cinzas pesadas, que ficam depositadas no fundo das caldeiras e são transportadas até as bacias de sedimentação. Para que as cinzas não sejam liberadas no meio ambiente, a captura e a utilização como subproduto é fundamentalmente necessário e correto.

As cinzas leves já estão sendo utilizadas, em grande parte, como aditivo dos cimentos Portland e em pesquisas para a produção de cimentos ativados alcalinamente. As cinzas pesadas, contudo, ainda estão, em grande parte, disponíveis para serem utilizadas como matéria-prima.

Existem algumas diferenças em termos de características e propriedades entre as cinzas geradas. As cinzas leves possuem em sua formulação aluminossilicatos amorfos, essenciais para produção de geopolímeros, e as cinzas pesadas possuem material amorfo em menores proporções. As cinzas pesadas possuem fragmentos maiores, poucas partículas finas e menor fase vítrea quando comparada com as cinzas leves (SATHONSAOWAPHAK; CHINDAPRASIRT; PIMRAKSA, 2009).

Segundo Metha, Monteiro e Carmona (1994), a cinza pesada faz parte do material fundido que é transportado para zonas de temperaturas mais baixas, onde solidifica aglomerados de partículas esféricas de vidro. No entanto, alguns autores defendem que, se as cinzas são oriundas da mesma fonte (queima do carvão mineral), elas são semelhantes.

Para Chindaprasirt, Chai e Rattanasak (2009), as cinzas pesadas devem ser processadas de forma a reduzir os poros, as cavidades e o tamanho de partículas, aumentando, assim, sua reatividade, tornando-as aptas para serem utilizadas como matéria-prima na produção de geopolímeros.

Os dados da Tabela 2 fornecem informações adquiridas por meio de um ensaio de fluorescência de raios X de um lote de cinza pesada da região sul do Brasil (KNIESS, 2005). É possível perceber que, aproximadamente, 80% da massa da cinza pesada e constituída de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 2 - Análise química de uma amostra de cinza pesada de carvão mineral.

<b>Constituintes em Óxidos</b>	<b>Cinza Pesada (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	54.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.96
CaO	1.55
Na <sub>2</sub> O	0,17
MgO	0.03
TiO <sub>2</sub>	1.07
MnO	0.52
K <sub>2</sub> O	2.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06
P.F.*	7.07

Fonte: Kniess (2005). (\*) Perda ao Fogo.

As proporções de cinzas pesadas presentes nas regiões próximas ao local do estudo (sul do Brasil) motivou a utilização de cinzas pesadas como uma das principais matérias-primas na produção de materiais geopoliméricos para testar o potencial de imobilização de metais pesados na matriz do ligante.

Por meio de algumas pesquisas com cinzas pesadas puras na produção de geopolímeros, constatou-se que a cinza pesada pura tem a capacidade de polimerizar-se e formar materiais geopoliméricos. No entanto, o tempo de secagem dos geopolímeros sintetizados com cinzas pesadas puras, ativadas com hidróxido de sódio e silicato de sódio foi maior em temperatura ambiente quando comparado com a mistura entre a cinza pesada e o metaulim. A demora na secagem pode ser consequência de baixa fase gel devido às proporções de material amorfo presentes na cinza pesada. (BOCA SANTA, 2012). De acordo com Kniess (2005), a cinza pesada possui uma cristalinidade de 43,10%, ou seja, 58,90% de fase amorfa. Nas condições de processamento relatadas, a cinza pesada pura é um material que pode ser utilizado para produção de geopolímeros, porém o destino do material deve ser avaliado. Novos testes devem ser realizados com as cinzas pesadas puras em outros tamanhos de partículas, ativadas com outras molaridades do ativador ou com outro ativador.

Conforme foi citado no decorrer da presente pesquisa uma das características dos geopolímeros é imobilizar metais pesados. Entretanto, para isso, a matriz geopolimérica deve estar polimerizada e

endurecida. Devido à demora na secagem dos geopolímeros com cinza pura e sabendo-se que a cinza possui traços de metais pesados, é importante que a secagem não ocorra em local que favoreça a lixívia, como, por exemplo, em locais expostos a fenômenos meteorológicos.

### 2.3.2 Caulim e metacaulim

Para síntese dos geopolímeros, o metacaulim tem sido utilizado em diversas pesquisas. O metacaulim é obtido através da calcinação do caulim, o qual está distribuído em diversas partes geográficas e em grandes quantidades, estando as maiores reservas, cerca de 95%, localizadas: nos Estados Unidos (53%), Brasil (28%), Ucrânia (7%) e Índia (7%), correspondendo a 95% de um total de, aproximadamente, 15 bilhões de toneladas. Um dos principais constituintes do caulim é a caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), além de possuir em sua estrutura fontes de silício, alumínio, hidrogênio e oxigênio (SIMERAL, 2015).

Na calcinação, o caulim não requer altas temperaturas, e a emissão de  $\text{CO}_2$  é baixa, quando comparada com as praticadas na produção do clínquer (VANDERLEY, 2003). Durante a calcinação da caulinita a estrutura octaédrica do  $\text{Al}^{+3}$  sofre modificação, passando à tetraédrica. Devido à desidroxilação, esse tratamento térmico é favorável para aumentar a reatividade do material (PANAGIOTOPOULOU et al., 2007).

O pesquisador Davidovits (1999), em seus estudos, utilizou a temperatura de 750 a 800 °C por 6 horas. Segundo ele, o método é simples, porém devem-se respeitar as temperaturas ideais. As temperaturas entre 550 a 650 °C ou maiores que 900 °C provocam um déficit na desidroxilação, e acima de 1000 °C, pode ocorrer cristalização devido a formação da mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) em grande quantidade.

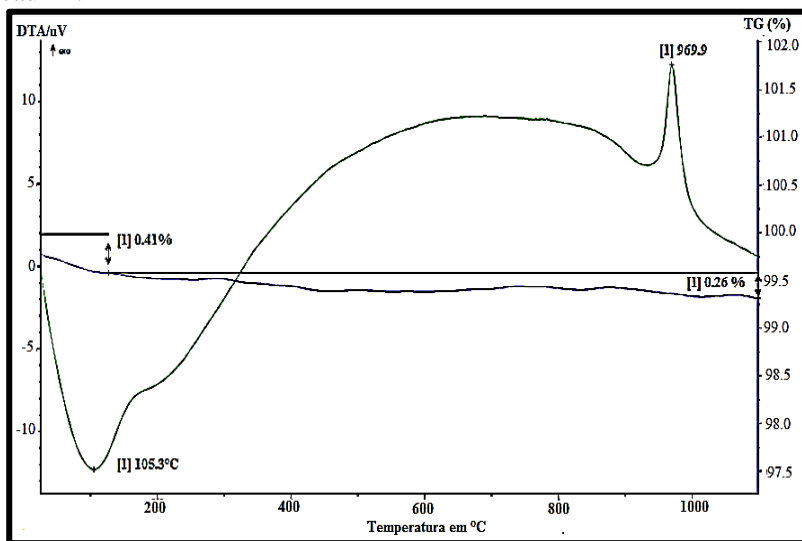
Para Nita (2006) *apud* Shvarzman et al. (2003), também é na faixa de temperatura, entre 700 a 800°C que o material adquire alta reatividade. No processo de metacaulinização, o caulim perde aproximadamente 15% em massa.

Segundo Riella (2010) *apud* Kirsch (1972), a ação do calor sobre os materiais caulínicos provoca diferentes transformações de acordo com as faixas de temperatura submetidas, podendo-se citar: entre 100 a 150 °C, ocorre a perda de água dos poros, e o volume diminui; de 200 a 300 °C, as impurezas orgânicas presentes no material são oxidadas; na faixa de 400 a 600 °C, são perdidas as hidroxilas ligadas à estrutura da caulinita; de 600 a 900 °C, os componentes  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$

adquirem alta reatividade devido a seu estado amorfo; a 900 °C, a estrutura cristalina é destruída amplamente; acima de 950 °C, inicia-se a cristalização da mulita.

A Figura 6 apresenta o resultado de uma análise termogravimétrica de uma amostra de caulim, inicialmente a 105,3 °C ocorreu a desidroxilação do caulim com perda de água e a 969,9 °C ocorreu um pico exotérmico sem alteração de massa, demonstrando que em temperaturas elevadas ocorre a cristalização do metacaulim (BOCA SANTA, 2012).

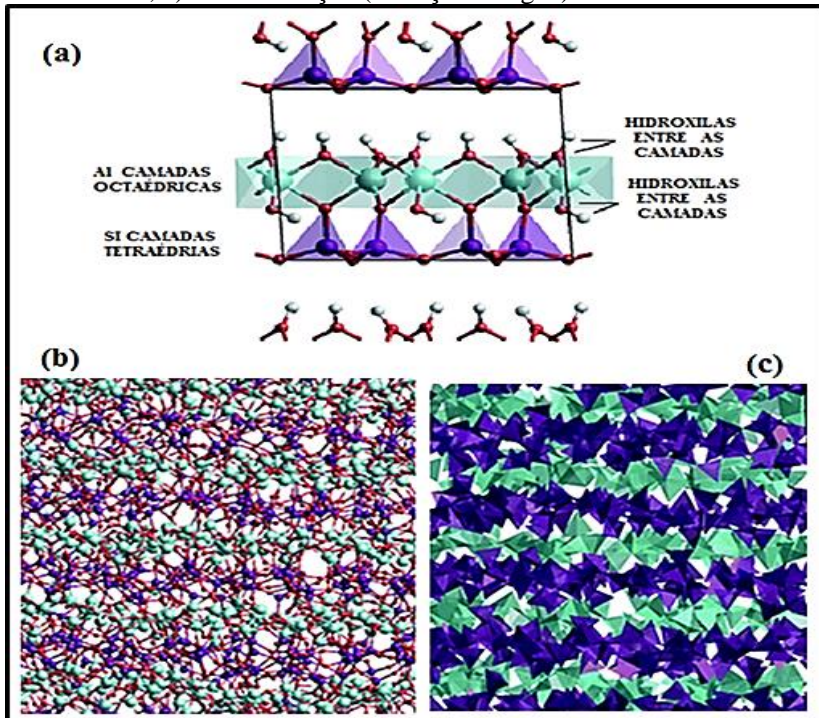
Figura 6 - Curva térmica e termogravimétrica de uma amostra de caulim.



Fonte: Boca Santa (2012).

Na simulação da Figura 7 é possível observar as mudanças na estrutura organizada da caulinita e a perda da cristalinidade devido à saída da água através da desidroxilação, permanecendo na estrutura amorfa Si e Al (SPERINCK et al., 2011).

Figura 7 - Simulação das mudanças estruturais no caulim antes e após o tratamento térmico: a) organização estrutural do caulim; b) caulim com as hidroxilas; c) desidroxilação (remoção da água).



Fonte: adaptado de Sperinck et al. (2011).

As partículas do metacaulim são finas, favorecendo a dissolução durante o processo de ativação (PANAGIOTOPOULOU et al., 2007). O metacaulim favorece o aumento da resistência e a taxa de dissolução de Al, contudo, para produção de geopolímeros é melhor o desempenho do caulim quando for utilizado em conjunto com outra fonte de aluminossilicato. Quando o metacaulim é utilizado puro a estrutura dos geopolímeros é enfraquecida (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007). Os materiais geopoliméricos produzidos com metacaulim apresentam grande quantidade de material amorfo e apenas quantidades mínimas de quartzo podem ser verificadas nas análises realizadas na microestrutura do material (VANDERLEY, 2003).

## 2.4 BENEFÍCIOS DOS CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS NO CENÁRIO MUNDIAL ATUAL

É importante destacar que o desenvolvimento industrial e o crescimento econômico devem estar pautados nas preocupações com o meio ambiente, tanto do ponto de vista da extração da matéria-prima, como dos consequentes rejeitos gerados. O cenário ambiental global passou por diversas catástrofes nas últimas décadas, causados pelo uso indevido dos recursos naturais e/ou por interesses particulares. Neste contexto, sugere-se uma conscientização geral e a adoção de políticas mais severas para avaliar os conceitos pré-estabelecidos sobre o desenvolvimento de cada nação. O aperfeiçoamento e a inovação de tecnologias devem ser estruturadas de forma que preencham a lacuna entre o início e o fim dos processos produtivos.

A aceitação dos cimentos geopoliméricos para produção em escala industrial seria a solução para alguns problemas ambientais, já que, para a produção da massa do cimento geopolimérico, são utilizados resíduos ricos em aluminossilicatos. Consequentemente, auxiliaria na diminuição do passivo industrial acumulado em aterros industriais e evitaria a retirada de matéria-prima de fontes naturais para produção de cimentos do tipo Portland, ressaltando-se que a retirada constante de matéria-prima da natureza pode provocar escassez no futuro (NURUDDIN et al., 2010). Outro fator positivo para investir em mais tecnologia na produção de cimentos geopoliméricos é a diminuição da emissão de gases de efeito estufa para o meio ambiente como, por exemplo, o CO<sub>2</sub>, proveniente da queima de calcários, argilas e outros componentes para a produção do clínquer. Dados revelam que 5% do total de CO<sub>2</sub>, emitido pelos diversos eventos provocados pelo homem, provêm da produção de cimento, somando um total de, aproximadamente, 1,5 bilhões de toneladas por ano (KEN; RAMLI; BAN, 2015).

A maior parte dos rejeitos industriais pode ser transformada em matéria-prima para produção de novos produtos. Porém, uma parcela desses rejeitos, especialmente aqueles contendo metais pesados que não podem ser reutilizados e que são altamente tóxicos, nesses casos, a imobilização deve ser urgente e eficiente. Porém, para que o resíduo tóxico ou radioativo seja estabilizado em uma matriz de cimento, é preciso que a estrutura final seja resistente aos ataques do meio externo, tenha durabilidade ao longo do tempo, resistência mecânica para suportar as estruturas de sustentação e, principalmente, que evite ou

amenize a lixívia dos resíduos perigosos para o meio ambiente (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006).

Estudos apontam que materiais com características de polímeros inorgânicos ainda estão em conservação desde a antiguidade. A vida útil do material depende da durabilidade: quanto mais durável um material, maior será sua vida útil e, conseqüentemente, menor será seu impacto ambiental (TORGAL; JALALI, 2011).

## 2.5 PARÂMETROS UTILIZADOS NA LITERATURA POR ALGUNS PESQUISADORES PARA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS

Este tópico tem como objetivo apresentar uma análise das diferentes razões molares, tipo de ativador, tempo e temperatura de cura, utilizadas na literatura, para testar os melhores desempenhos obtidos com os materiais geopoliméricos sintetizados. Para tanto, foram coletados dados de mais de 30 pesquisas, visando obter uma amostra considerável. As variáveis encontradas na pesquisa estão expressas na Tabela 3.



Tabela 3 - Dados coletados de alguns estudos referentes aos materiais geopoliméricos.

Algumas variáveis praticadas por pesquisadores citadas na literatura dos materiais geopoliméricos, razão entre SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> do sólido, razão entre SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O, espécie de ativador, tempo e temperaturas.					
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	NaOH (M)	KOH (M)	Temperatura (°C) /tempo cura(hrs)	Referências
3,5	1,23	12	18	65-85	(PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999)
3,0		-		65/4 e 22/72	(SILVA et al., 2002)
-	0,75	-	-	-	(BAKHAREVA et al., 2003)
2,0- 3,5	0,4-2,5	8- 14		60/24	(HARDJITO et al., 2004)
1,6		8		85/5-60	(FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2004)
2,8	0,91-1,59	10	-	-	(KAMHANGRITTIRONG, et al., 2005)
3,9		-		40 °C	(PROVIS et al., 2006)
2,63		4,8-6,8		60/72	(PANIAS; GIANNOPOULOU, 2006)
3,3- 4,5		-			(KOMNITSAS; ZARAHAKI, 2007)
2,3		14		70/24	(RICKARD; VAN RIESSEN; WALLS, 2008)
4,1	-	-	6-14	-	(HARDJITO; TSEN, 2008)
3,7- 4,3		-		85 / 4-72	(THAKUR; GHOSH, 2009)
1,76		-			(NUGTEREN et al., 2009)
2	0,9-2,0	-	-	-	(RODRÍGUEZ et al., 2009)
3,57- 4,23		5 -15		75/1	(SATHONSAOWAPHAK; CHINDAPRASIRT; PIMRAKSA, 2009)
4,05- 4,14		5, 10, 15		65/48	(CHINDAPRASIRT; CHAI; RATTANASAK, 2009)
3,3- 4,5		5, 10, 15		-	(RATTANASAK; CHINDAPRASIRT, 2009)

Tabela 3 - Dados coletados de alguns estudos referentes aos materiais geopoliméricos.

	1,8- 1,9	-	25/24 - 50/24	(BARBIERI; LANCELLOTTI; MICHELAZZI, 2010)
-	1	14	60	(DIAZ; ALLOUCHE; EKLUND, 2010)
3,7-4,1	1,0	10	40	(HANJITSUWAN; CHINDAPRASIRT; PINRAKSA, 2011)
3,6	1,00	10	25	(CHENG et al., 2012)
-	-	12	40-80-120	(ARIOZ; ARIOZ; KOCKARA, 2012)
2,9	0,12-0,28	6-10	80	(LIEW et al., 2012)
-	-	-	80/48	(KOMNITSAS; ZAHARAKI; BARTZAS, 2013)
3,3-4,5	1,58	5-10-15	25	(BOCA SANTA et al., 2013)
3,78	-	-	80/4	(CILLA; MORELLI; COLOMBO, 2014)
4,0	2,0	10	25	(PHOO-NGERNKHAM et al., 2014)
-	2,69	14	25	(NATH; SARKER, 2014)
3,1	2,5	8	-	(NEMATOLLAHI; SANJAYAN, 2014)
1,14	3,0	8	-	(KAMSEU et al., 2015)
2,5 - 4,95	2,5	14	70/24	(NAZARI; SANJAYAN, 2015)

Fonte: a autora.

De acordo com as informações descritas na Tabela 3, as razões entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  variaram de 1,1 a 4,5 e os valores mais preconizados estão nas proporções entre 3,0 a 4,5. A molaridade de NaOH variou de 5 a 15 M, concentrando-se, a maior parte dos dados pesquisados, entre 8 a 12 M.

Vários estudos sobre os materiais geopoliméricos sintetizados com KOH foram encontrados, porém poucos relatam sobre a molaridade utilizada, desfalcando a pesquisa de informações sobre materiais ativados com KOH. Nas razões coletadas na pesquisa, os autores utilizaram a molaridade de KOH entre 6 a 18 M. Porém, outras razões são utilizadas como parâmetro para ativação alcalina com esta base, como, por exemplo, Barbosa e Mackenzie (2003) utilizaram as razões de 0,365 entre  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  para obterem matrizes do tipo K-PS, e 0,188 para matrizes K-PSDS; as razões entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram de 4,125 e 5,32, para K-PS e K-PSDS, respectivamente. Valores mais altos entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam regiões onde não ocorreu a geopolimerização, ou seja, houve sobra de aluminossilicato durante a reação.

Hardjito e Fung (2010), ao ativarem matrizes geopoliméricas, utilizaram uma mistura de silicato de potássio com hidróxido de potássio na razão de 0,4 a 1, obtendo melhores resultados quando a razão foi 1. A representação da mistura dos ativadores, composta por dois reagentes, silicato de sódio e hidróxidos, está descrita na Tabela 3. A variação das razões molares entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  e os valores coletados ficaram nos intervalos de 0,12 a 3,0, e a temperatura de cura analisada variou de 25 a 120 °C.

Conhecer os valores praticados na literatura forneceu subsídio para compor melhor método para elaboração das razões molares, da molaridade, do tipo de ativador, do tempo e da temperatura de cura que foram utilizadas na presente pesquisa.

## 2.6 DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS E URBANOS

A disposição de resíduos deve ser orientada dentro das leis de gerenciamento de resíduos desde a geração até o descarte final. No Art. 9º da Lei Federal 12.305/2010, destacam-se as prioridades que devem ser observadas na Gestão e Gerenciamento de Resíduos Sólidos, na seguinte ordem:

- não geração;
- redução;
- reutilização;

- reciclagem;
- tratamento dos resíduos sólidos; e
- disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

O Art. 3º destaca a destinação final de forma a preservar o meio ambiente. O material é designado como rejeito quando todas as possibilidades de reaproveitamento, tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis forem esgotadas. Dentro deste contexto, a disposição final em aterros é a única possibilidade.

### 2.6.1 Breve relato sobre alguns dos principais resíduos tóxicos no cenário ambiental

Um dos principais problemas enfrentados com relação aos resíduos industriais são os resíduos contendo metais pesados ou materiais radioativos e resíduos biológicos infectantes.

Muitos resíduos gerados não têm possibilidade de tratamento e não podem ser destruídos devido a elevada contaminação e alta reatividade, e a exposição a determinados resíduos pode ser potencialmente grave. Portanto, é importante que cada resíduo gerado tenha suas características avaliadas antes da destinação.

A radioatividade e o perigo de contaminação são proporcionais às concentrações de radionuclídeos; quanto mais elevada a concentração, maior o risco. É importante salientar, ainda, que, por menor que seja a concentração, pode ser contaminante se entrar em contato com o meio ambiente. Por esta razão, a imobilização eficiente de resíduos radioativos é uma forma de evitar prejuízos para o ecossistema (OJAVAN; LEE, 2005).

Apesar da grande preocupação com questões que envolvem a contenção de materiais contaminados com infectantes e com os resíduos de materiais radioativos, e ainda considerando os relatos sobre as possibilidades de utilização da matriz geopolimérica para auxiliar nos processos de imobilização de resíduos radioativos, neste trabalho foram realizados experimentos envolvendo a imobilização de metais pesados.

Sendo assim, a seguir serão descritas algumas informações sobre os metais pesados para melhorar o conhecimento dos processos industriais que geram resíduos de metais pesados e suas propriedades.

Alguns autores consideram que todos os metais são metais pesados. Outros elegem como metais pesados apenas os metais de transição. Algumas características químicas, contudo, podem ser

utilizadas para defini-los, tais como: massa específica acima de  $5 \text{ g/cm}^3$ , número atômico maior que 20 e massa atômica elevada.

Os principais metais considerados tóxicos para os seres humanos são: mercúrio (Mg), Cádmiio (Cd), chumbo (Pb), arsênio (AS), manganês (Mn), titânio (Ti), crômio (Cr), níquel (Ni), selênio (Se), telúrio (Te), antimônio (Sb), berílio (Be), cobalto (Co), molibdênio (Mo), estanho (Sn), tungstênio (W) e vanádio (V). Os dez primeiros estão presentes em grande parte dos processos industriais que envolvem metais pesados. Sendo assim, são os elementos mais estudados para prevenir intoxicação (DUFFUS, 2002).

Os metais pesados estão presentes em diversos processos industriais, tais como: metalúrgicas, placas de circuitos impressos, baterias, galvanização, revestimentos, produção de celulose e tecidos, fabricação de tintas e solventes, produção de plásticos, entre muitos outros. Segundo Cheng et al. (2012), as principais fontes de resíduos de metais na água são: as atividades de galvanoplastia, os resíduos de baterias, as placas de circuito impresso e os metais utilizados para revestimento de superfície.

## 2.6.2 Danos causados ao meio ambiente e à saúde por alguns resíduos tóxicos

Os resíduos industriais contendo metais pesados, se não receberem tratamento adequado e eficiente, podem atingir negativamente a atmosfera, o solo e os mananciais de água, causando contaminações graves e de difícil recuperação.

Em muitas partes do mundo existem áreas degradadas devido à contaminação do solo com metais pesados (ROY et al., 1999). A água é essencial à vida e, nos últimos anos, tem se tornado ainda mais valiosa pela escassez, com muitas regiões sofrendo com a diminuição das reservas, muitas vezes provocada pela falta de cuidados com a preservação do meio ambiente (YAN; SAGOE-CRENTSIL, 2007).

Alguns metais são necessários ao organismo, porém em pequenas proporções; elevações mínimas acima das necessárias podem ser letais. O chumbo, por exemplo, não tem qualquer função benéfica e, se entrar em contato com o ser humano, pode trazer sérios problemas de saúde (PALOMO; PALACIOS, 2003). Os metais pesados, por serem teratogênicos, podem se acumular no organismo desencadeando doenças graves, como câncer, disfunção no sistema nervoso, problemas fetais, entre outros. O poder de toxicidade é extremamente alto quando

presentes no organismo e, em alguns casos, podem inibir muitas reações bioquímicas (RUSSEL, 1994).

Nesse sentido, o conhecimento adequado sobre metais pesados pode auxiliar na forma de tratamento e imobilização, uma vez que, no organismo dos animais podem atrair enzimas e proteínas para si, impedindo seu funcionamento ou, ainda, se ligarem a membranas celulares, dificultando o transporte de nutrientes importantes para o funcionamento dos organismos vivos.

## 2.7 TRATAMENTO DE RESÍDUOS TÓXICOS

As formas de tratamento de resíduos tóxicos e radioativos têm se tornado cada vez mais preocupantes, principalmente devido às grandes quantidades geradas em processos industriais e o descarte final pós-consumo.

Para serem tratados, os metais precisam ser selecionados de acordo com as características de um. A solução mais viável para resolver os problemas referentes ao acúmulo de resíduos, sem dúvida, é a reciclagem do maior volume possível, para reutilizá-los como matéria-prima para novos produtos (KEN; RAMLI; BAN, 2015). No entanto, muitas das técnicas utilizadas para contenção de materiais perigosos podem não ser eficientes; alguns resíduos têm vida longa e necessitam de medidas de segurança avançadas para evitar acidentes ambientais.

As águas residuais contendo metais pesados podem ser tratadas, utilizando-se alguns processos como, por exemplo, coagulação química, troca iônica, extração por solvente e adsorção.

Uma técnica muito utilizada, quando não é possível a reciclagem, é a imobilização, já usada com uma grande variedade de resíduos de metais pesados. Por esse motivo, estudos visando cada vez mais uma imobilização eficaz de resíduos tóxicos têm sido desenvolvidos por diversos pesquisadores (MALOLEPSY; DEJA, 1993; DEJA, 2002; PALOMO; PALACIOS, 2003; OJAVAN; LEE, 2005; SHI; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2006a; YUNSHENG et al., 2007).

Dependendo dos resíduos que se pretende dar destino adequado, os processos são caros, dispendiosos e, muitas vezes, ineficientes, principalmente em longo prazo. Enquanto isso, muitas áreas em todo o mundo, no decorrer das últimas décadas, vêm sofrendo degradação devido à contaminação e os tratamentos adequados tornam-se cada vez mais difíceis.

Os aterros, que ainda são utilizados para deposição de resíduos tóxicos, devem estar equipados com proteção especial, para que não ocorram vazamentos que acarretariam graves danos ao ecossistema. No entanto, aterros bem estruturados para receber resíduos perigosos, assim como os processos de tratamento desses resíduos, são extremamente caros e, em muitos casos, as condições sociais e econômicas são limitadas. Mantêm-se, assim, as más condições de descarte, que podem ameaçar as limitadas reservas de água naturais, entre outros recursos do ecossistema (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LORENZENI, 1997).

A carência por novas tecnologias mais econômicas nessas áreas e melhorias na gestão de resíduos têm feito parte das pesquisas em nível mundial.

Uma técnica que está sendo utilizada é a solidificação/imobilização (S/I) do resíduo em matrizes de cimento, processo pelo qual o resíduo fica contido na matriz. Segundo Davidovits (2002a), para selar os materiais perigosos, o objetivo é criar uma matriz sólida que ligue os elementos de risco e forme um monólito impermeável e durável, que resista a estresses ambientais. As técnicas que envolvem a imobilização dos resíduos, por meio da S/I, estão fundamentadas com alguns ligantes hidráulicos, principalmente com os cimentos do tipo Portland.

Esse processo é utilizado como um tratamento para pré-disposição em aterros, desempenhando um importante papel. A S/I de resíduos envolve processos químicos que podem reagir com os resíduos perigosos para formar um material estável (DEJA, 2002). Existe uma grande variedade de resíduos tóxicos como também uma variedade de composições diferentes (ZHANG et al., 2008), incluindo concentração, massa e espécies químicas envolvidas. Essas e outras características ainda necessitam de estudos para catalogar informações que são utilizadas para que a imobilização seja eficiente, já que, dependendo das reações que ocorrem entre os resíduos e a matriz do ligante, a microestrutura pode sofrer alterações que comprometam o produto final (MILESTONE, 2006).

O processo de S/I de resíduos tóxicos muitas vezes gera confusão, pois o resíduo tanto pode ser imobilizado como encapsulado. Os metais presentes no resíduo geralmente, mas nem sempre, interagem com a matriz do ligante, e nesse caso é considerado um processo químico de imobilização; existem muitas exceções devido às formas químicas, dependendo de como o metal está disponível no resíduo. A adsorção na superfície da matriz do ligante é considerada uma barreira

física. O encapsulamento também é considerado como barreira física entre o resíduo e o ambiente, não devendo ocorrer reações químicas. Neste último caso, o resíduo fica retido na matriz do ligante devido a baixa permeabilidade da pasta, impedindo a lixívia para o meio externo. No entanto, quando se trata de espécies químicas, tanto no ligante, como no material que se pretende isolar, fica difícil descrever exatamente o que está ocorrendo dentro da estrutura do material durante o processo. Assim, o termo solidificação/imobilização é notadamente o que mais se utiliza (LI; DING; ZHANG, 2004; MILESTONE, 2006).

Materiais geopoliméricos têm sido bastante apontados como um material com potencial tecnológico a ser utilizado na S/I para uma grande escala de resíduos contendo metais pesados ou radioativos (ARIOZ; ARIOS; KOCKARA, 2012), embora ainda não se saiba, com precisão, como os metais pesados interagem na matriz do ligante geopolimérico (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LORENZENI, 1997; ZHANG, et al., 2008).

### 2.7.1 Fatores que envolvem a solidificação/imobilização (S/I) de resíduos tóxicos em matrizes de cimento

Segundo van Jaarsveld, Van Deventer e Lorenzeni (1997), a investigação sobre os materiais álcali ativados deveria observar dois objetivos principais: a eficiência nos mecanismos de imobilização e as propriedades físicas do material para que o produto, além de imobilizar os metais tóxicos, possa ser aplicado em construções.

Sendo assim, para que ocorra uma S/I eficiente em um sistema cimentício, alguns requisitos são de suma importância: o cimento deve ter capacidade de incorporar e solidificar o contaminante em sua estrutura; deve haver distribuição homogênea para não enfraquecer determinada parte do material e, para isso, a fluidez deve ser observada durante a confecção da massa; após a cura, a estrutura deve ser impermeável; a cura deve ser eficiente para que não haja água livre que permita a corrosão; o tempo de configuração do processo deve ser viabilizado; o material resultante não deve ser corrosivo em situações de alterações ambientais; o pH interno deve ser observado para evitar reações indesejáveis, entre outros.

O material não precisa ser notoriamente diferente dos cimentos utilizados em concretos e massas nas construções (MILESTONE, 2006).

Os mecanismos de imobilização em geopolímeros devem ser pensados como um todo, pois não se tem certeza da interação dos íons



dos metais na estrutura. Eles podem estar fisicamente aderidos à estrutura ou formando ligações químicas na molécula do polímero inorgânico. Existe a possibilidade de a presença dos metais auxiliarem no desempenho estrutural, fornecendo equilíbrio às cargas; porém, essa informação é ainda incerta. Sabe-se apenas que estão ligados à estrutura (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LORENZENI, 1997).

A S/I tem sido utilizada por ser um método prático para dar destino aos resíduos contendo metais pesados. Existem algumas técnicas disponíveis de S/I catalogadas na literatura, porém a tecnologia geopolimérica tem despertado mais interesse devido ao custo, à eficiência e à versatilidade. A técnica S/I em geopolímeros já foi aplicada em resíduos de baixo, médio e alto nível de toxicidade (PHAIR; DEVENTER; SNITH, 2004).

Ao utilizar determinado cimento para imobilização, é necessário um acompanhamento progressivo, analisando onde podem ocorrer problemas durante o desenvolvimento da reação, tanto por lentidão como por aceleração; se houver falhas, a integridade da estrutura e a durabilidade do material pode ser comprometida. O cimento que tem sido utilizado com mais frequência para imobilização de resíduos tóxicos é o cimento do tipo Portland. No entanto, por se tratar de um cimento que, ao ser hidratado, libera grande quantidade de calor, algumas trincas podem ocorrer durante a cura. Sendo assim, o controle das matérias-primas está sendo utilizado para avaliar possíveis danos na estrutura da matriz imobilizadora (MILESTONE, 2006).

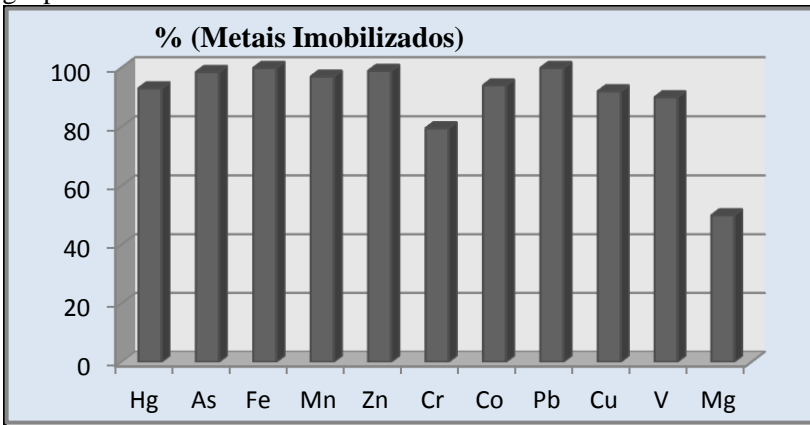
### 2.7.2 A utilização de geopolímeros para tratamento de resíduos tóxicos

Os materiais ativados alcalinamente estão sendo estudados para serem utilizados para imobilização de metais pesados e na contenção de materiais radioativos e/ou lixo nuclear. A tecnologia dos materiais geopoliméricos vem sendo estudada há algumas décadas, com grande avanço nas pesquisas nos últimos anos. Os geopolímeros estão emergindo como uma possível solução para estabilizar materiais tóxicos, bem como para serem utilizados como materiais de construção, por desenvolverem uma grande resistência inicial em poucas horas (PHAIR; DEVENTER; SNITH, 2004; VAN DEVENTER; LORENZENI, 1997; VAN DEVENTER et al., 2007).

Segundo Davidovits (1994), os materiais alcalinamente ativados imobilizam elementos perigosos inorgânicos e orgânicos, prendendo-os na matriz tridimensional geopolimérica, podendo ser imobilizados *in*

*situ*, o que torna o processo rápido e economicamente viável. Na Figura 8, adaptada de uma pesquisa sobre imobilização de metais pesados em cimentos geopoliméricos do tipo K-PSS, descrita nos estudos de Davidovits (1994), pode ser observado, por meio dos gráficos, que a imobilização foi eficiente; a maioria dos metais foi imobilizado, mais de 90%. Os dados estão de acordo com os estudos de Fernández-Jiménez et al., (2004), que também relatam a eficiência da imobilização de metais em matriz de geopolímeros.

Figura 8 - Porcentagens de metais pesados imobilizados em matriz geopolimérica.



Fonte: adaptado de Davidovits (1994).

Um dos fatores que incentivam a produção de geopolímeros é o fato destes materiais aceitarem como matéria-prima resíduos industriais de diversas fontes. Nesse caso, além de remover os resíduos do local de origem, permitem dar um destino adequado e seguro, agregando valores a subprodutos industriais que seriam descartados (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2004).

Os materiais geopoliméricos são produzidos a partir de formulações pré-determinadas e cada formulação vai depender da aplicação que se pretende dar à matriz geopolimérica, pois são considerados materiais adaptáveis. Fatores como baixa permeabilidade, resistência mecânica a ambientes ácidos, durabilidade ao longo do tempo, boa compactação e endurecimento rápido (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2004) tornam os materiais geopoliméricos ligantes ideais para serem utilizados para imobilização de resíduos industriais

tóxicos que não podem ser reciclados e/ou aproveitados em outros processos (VAN DEVENTER et al., 2007).

A matriz geopolimérica, após a cura, resulta de um sólido impermeável e, se forem adicionados resíduos tóxicos no momento da formulação, eles devem ficar imobilizados em sua estrutura, com suas propriedades químicas e físicas preservadas (VAN JAARVELD; VAN DEVENTER; LORENZENI, 1997). O fato de ocorrer a formação de uma massa densa, solidificada e com resistência elevada torna o material geopolimérico atrativo para imobilização de metais pesados ou radioativos.

Vale destacar que, apesar de existirem muitas pesquisas envolvendo o uso dos geopolímeros em processos de solidificação, imobilização e estabilização de resíduos industriais, os mecanismos pelos quais os metais são aprisionados na matriz requer ainda mais estudos (ZHANG et al., 2004).

Alguns fatores como a microestrutura do produto final após a imobilização têm grande influência para que o processo final seja eficiente. Por isso, deve-se dar especial atenção à porosidade e à distribuição do tamanho dos poros. Segundo Lee et al. (2014), a quantidade de poros, a conectividade entre eles e a distribuição do tamanho das partículas prejudicam algumas propriedades do material, favorecendo a permeabilidade e diminuindo a resistência da pasta, já que matrizes muito porosas podem diminuir a durabilidade a longo prazo.

Para garantir a imobilização eficiente dos materiais tóxicos em geopoliméricos, é importante a caracterização para quantificação da estrutura dos poros. A interação entre os cátions é outro fator que requer mais informações científicas para esclarecer como os metais realmente interagem na matriz. Acredita-se que a imobilização dos cátions de metais na matriz geopolimérica, devido à baixa permeabilidade, resistência ao ataque ácido e durabilidade superior em vários ambientes, seja uma técnica promissora na solução de problemas ambientais com resíduos de metais pesados (SHI; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2006a; MILESTONE, 2006; VAN JAARVELD; VAN DEVENTER, 1999; PALOMO; PALACIOS, 2003).

A diversidade de metais e as formas como irão reagir na estrutura da matriz dos geopolímeros é imprevisível e dependente de estudos. Deve-se, por isso, no momento da imobilização, observar as características do resíduo que se pretende imobilizar, pois substâncias que não fazem parte do processo, especialmente tratando-se de misturas químicas e da interação de múltiplos componentes em um único sistema,

podem interagir de diversas formas nas propriedades dos materiais (ZHANG et al., 2008). Desse modo, não se pode afirmar que todos os metais podem ser imobilizados pela rede tridimensional dos materiais geopoliméricos, especialmente os metais com maior poder de solubilização em ambiente com pH alto. Porém, o conhecimento já fundamentado sobre os componentes agregados na matriz geopolimérica fornece informações que justificam a utilização desses materiais para contenção de resíduos perigosos (SHI; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2006; PALOMO; PALACIOS, 2003).

Para que os ligantes geopolímeros possam ser implantados definitivamente como tecnologia cimentícia eficaz no tratamento de resíduos ambientais, eles necessitam não somente ser eficientes ao que se destinam; devem também ser economicamente viáveis, o que significa aquisição de matéria-prima a preço reduzido, tal como aproveitamento de resíduos ricos em aluminossilicatos, provindos de processos industriais, e também possuírem baixa emissão de gases tóxicos para o meio ambiente. A maioria desses quesitos já foi investigada, porém ainda falta clareza em diversos processos (VAN DEVENTER et al., 2007).

No próximo capítulo será apresentado os materiais utilizados para realização desta pesquisa e a metodologia utilizada para aquisição das amostras geopoliméricas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nos tópicos a seguir serão descritos os materiais e métodos que foram utilizados para a síntese dos geopolímeros, as técnicas de caracterização da matéria-prima e das amostras geopoliméricas, sem e com adição de metais pesados.

Para facilitar a descrição dos resultados, os geopolímeros contendo metais pesados e sem a adição de metais pesados foram abreviados em: geopolímeros contendo metais pesados (GCMP) e geopolímeros sem metais pesados (GSMP). A solução residual contendo metais pesados ou o resíduo contendo metais pesados foi abreviada pela sigla (RCMP).

#### 3.1 MATERIAIS, VIDRARIAS E EQUIPAMENTOS

Os subcapítulos a seguir tratarão da descrição das matérias-primas e dos equipamentos e vidrarias utilizadas no processo de produção das amostras GSMP e GCMP.

##### 3.1.1 Matérias-primas fonte de aluminossilicatos

As matérias-primas para a síntese dos geopolímeros foram selecionadas priorizando os resíduos industriais disponíveis na região sul do Brasil. Uma das fontes de aluminossilicatos utilizada foi a cinza pesada, cedida e extraída após a queima do carvão mineral no Complexo Jorge Lacerda, localizado no município de Capivari de Baixo, no estado de Santa Catarina.

Para aumentar as proporções de material reativo presente na cinza pesada foi utilizado metacaulim obtido a partir do tratamento térmico do caulim fornecido pela empresa Colorminas – Colorifício e Mineração, com sede em Içara/SC. A ficha técnica, contendo os resultados das análises químicas e físicas do caulim foi disponibilizada pelo Laboratório de Pesquisa e Inovação da empresa.

##### 3.1.2 Ativadores: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e silicato de sódio.

Como ativadores das reações de síntese dos geopolímeros foram utilizadas as bases hidróxido de sódio micropérolas (NaOH), com 99% P.A. e aproximadamente, 1% de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), da marca

Vetec), hidróxido de potássio em lentilhas (KOH, com 85% de pureza, 2% de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ), 0,3% de sódio e alguns elementos traços, da marca Synth) e silicato de sódio ( $Na_2SiO_3$ ) C-325 (neutro), da marca Manchester.

Especificações do silicato de sódio, fornecidas pelo fabricante:

- densidade: 1,368 – 1,380 g/l
- óxido de sódio (%): 8,4 – 8,7
- óxido de silício (%): 26,45 – 28,70
- relação  $SiO_2 / Na_2O$ : 3,15 – 3,3
- sólidos (%): 34,85 – 37,40

### 3.1.3 Resíduo tóxico rico em metais pesados para imobilização

Para os testes de solidificação/imobilização (S/I) dos metais pesados nas matrizes geopoliméricas foi utilizada uma solução de resíduo contendo metais pesados (RCMP). O resíduo RCMP foi adquirido de uma empresa que produz placas de circuito impresso (PCIs) no estado de Santa Catarina. A empresa oferece produtos para diversas industriais de eletrônicos, entre os quais: placas convencionais, metalizadas e impressões serigráficas. Na Figura 9 pode ser observadas uma imagem das características do resíduo.

Figura 9 - Solução residual contendo metais pesados (RCMP) provida da indústria de manufatura de placas de circuito impresso.



Fonte: a autora.

### 3.1.4 Equipamentos e Vidrarias

A seguir são apresentados os principais equipamentos utilizados para produção das amostras geopoliméricas:

- destilador da marca Marte;
- forno da marca Jung – 2010;
- moinho de bolas e moinho periquito, ambos da marca Servitch;
- estufa da marca Servitch;
- balança Belmark 2200;
- deionizador;
- capela da marca Permutation;
- agitador banho-maria;
- termômetros; peneiras granulométricas; backeres; erlenmeyers; formas de vidro; cadinhos; pipetas de vários tamanhos; papel alumínio; papel filme; espátulas e cilindros plásticos.

## 3.2 MÉTODOS

A metodologia adotada para a produção dos materiais geopoliméricos de forma geral segue sempre os mesmos pré-requisitos. Em todas as formulações descritas na literatura, os materiais geopoliméricos são produzidos a partir de aluminossilicatos amorfos, que podem ser provenientes do reaproveitamento de resíduos industriais ou de matérias-primas naturais, ativados com reagentes alcalinos. As formulações podem ser ajustadas de acordo com os materiais selecionados e/ou disponíveis para a produção do cimento geopolimérico.

Os próximos tópicos são referentes às metodologias utilizadas para o processamento das matérias-primas e para a formulação das amostras de geopolímeros.

### 3.2.1 Processamento da cinza pesada e do metacaulim

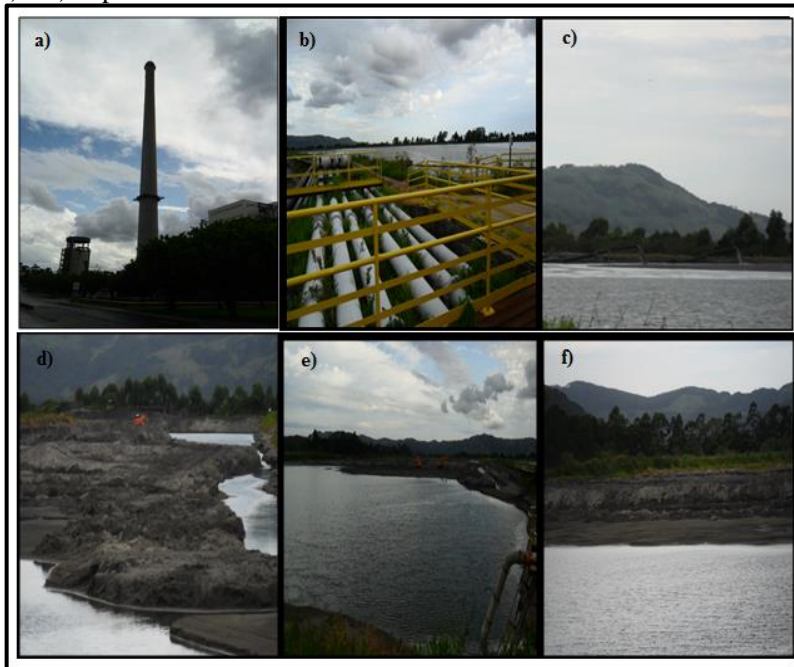
A seguir serão descritos a fonte de aquisição e os procedimentos para preparação da matéria-prima sólida fonte de aluminossilicato.

#### 3.2.1.1 Cinzas pesadas

As cinzas pesadas foram coletadas nas lagoas de decantação da termoelétrica Jorge Lacerda em Capivari de Baixo - SC, conforme

mostrado na Figura 10, que apresenta a região de coleta da cinza. A Figura 10(a) mostra as chaminés dos sistemas de geração da termoeétrica, onde o carvão mineral é calcinado para geração de energia elétrica. As Figuras 10(b) e 10(c) mostram as tubulações por onde as cinzas pesadas são transportadas para as bacias de deposição. As Figuras 10(d), 10(e) e 10(f) mostram detalhes dos depósitos e as proporções das cinzas pesadas provindas da queima do carvão mineral.

Figura 10 - Regiões da coleta da cinza pesada: a) imagem das chaminés da termoeétrica; b) tubulações para transporte das cinzas para lagoas; c) d) e e) depósitos e reservatórios da termoeétrica.



Fonte: a autora.

Em laboratório, para a retirada da umidade, a cinza pesada coletada foi submetida a secagem em estufa da marca Servitech, a 100 °C, por 24 h. Após a secagem, a cinza foi pesada e determinada a perda de água. Em seguida foi resfriada e moída em moinho de bolas horizontal, da marca Servitech, modelo CT-248, por 12 h, para a redução do tamanho do tamanho de partículas, as bolas utilizadas foram com tamanhos variados. A cinza pesada moída é submetida a



peneiramento, em peneira com tela de 45 mesh (354  $\mu\text{m}$ ). As partículas não passantes retornaram para o processo de moagem até atingirem os tamanhos 90% inferior a 45 mesh, adequados para a síntese de geopolímeros, segundo a literatura. Alguns detalhes dos processos descritos podem ser visualizados na Figura 11. A cinza pesada, após a preparação, foi caracterizada através das técnicas de fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração a laser para analisar o tamanho de partículas e avaliar as propriedades físico e químicas do material.

Figura 11 - a) resíduo da cinza pesada seca; b) moinho de bolas empregado na moagem da cinza; e c) processo de peneiramento do resíduo moído.



Fonte: a autora.

### 3.2.1.2 Tratamento térmico do caulim

O caulim *in natura* foi submetido ao tratamento térmico a 750  $^{\circ}\text{C}$ , por duas horas, para a desidroxilação e conversão para metacaulim, conforme comentado na seção 2.3.2. Após esse processo, o metacaulim foi resfriado e submetido a caracterização pelas técnicas de FRX, FTIR, DRX, MEV, EDS e difração a laser para analisar o tamanho de partículas, e, em conjunto com a cinza pesada, foi aplicado como matéria-prima na síntese dos geopolímeros.

### 3.2.2 Preparação dos ativadores alcalinos

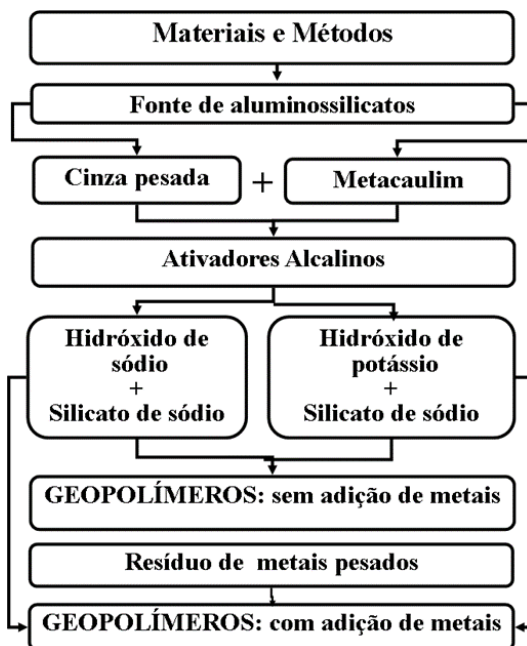
Para o preparo dos reagentes ativadores (NaOH e KOH) foram utilizadas soluções com água destilada e deionizada; sendo que, o processo deve ser realizado com 24 h de antecedência para resfriamento à temperatura de 25 °C. As concentrações selecionadas para os reagentes foram de 8 e 12 mols/L, respectivamente. O  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  foi adquirido nas razões entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  satisfatórias para a mistura com os hidróxidos, conforme descrito na Seção 4.1.2.

### 3.2.3 Caracterização do resíduo tóxico

O resíduo provindo da indústria de processamento de PCIs, segundo informações do fornecedor, possui elementos como chumbo, cromo, cobre, estanho, entre outros. O resíduo contém metais pesados (RCMP) foi submetido a análise para determinação qualitativa e quantitativa, antes da inserção na matriz geopolimérica. A técnica utilizada para análise foi a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP- MS), com introdução da amostra por nebulizador pneumático. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), marca Perkin Elmer, modelo NexIon 300D, Shelton, USA. Essa técnica também foi utilizado para determinação de metais pesados no extrato solubilizado e lixiviado das cinzas pesadas e das amostras geopoliméricas.

A Figura 12 apresenta um fluxograma resumido da ordem como as matérias-primas foram inseridas no processo para obtenção dos geopolímeros com e sem a adição de metais pesados. A água utilizada no processo manteve as proporções presentes nos ativadores, com ou sem a adição do resíduo tóxico.

Figura 12 - Fluxograma resumido do processo de obtenção de geopolímeros sem e com a adição de metais pesados.



Fonte: a autora.

### 3.2.4 Métodos, técnicas de caracterização e instrumentação

As cinzas pesadas e o metacaulim empregados neste estudo foram submetidos a caracterização pelas técnicas apresentadas a seguir. Essas caracterizações auxiliaram na definição das formulações que foram realizadas para a síntese dos geopolímeros.

#### 3.2.4.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) é uma ferramenta de análise que identifica praticamente todos os elementos da tabela periódica, incluindo sólidos e líquidos. A técnica de FRX foi utilizada para identificar e quantificar os elementos químicos presentes na cinza pesada e no metacaulim.

Os ensaios de FRX foram realizados em um Espectrômetro da Marca Philips, modelo – PW 2400, por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), no Laboratório de Análises do SENAI de Criciúma - SC.

#### 3.2.4.2 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi empregada nesta pesquisa com o objetivo de avaliar a estrutura cristalina das cinza pesada, do metacaulim e das amostras de geopolímeros sintetizadas. As análises de DRX permitem através dos picos nos difratogramas avaliar a presença de materiais cristalinos e, através do tamanho do halo, que se forma em regiões onde o material está na forma amorfa, é possível estimar se o material é favorável para utilização na formulação de geopolímeros.

A técnica de DRX também foi utilizada nas amostras de geopolímeros para identificar alterações na estrutura do material em decorrência da formação dos cimentos geopoliméricos.

As análises de DRX dos geopolímeros, da cinza pesada e do metacaulim foram realizadas em um difratômetro da marca Philips, modelo X'pert, com radiação cobre  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), potência de 40 kV e 30 mA, presente no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 3.2.4.3 Análise do material cristalino através do difratograma de DRX

Os valores do material amorfo presente nas cinzas pesadas e no metacaulim foram conferidos por meio de cálculos das integrais realizado nos difratogramas de DRX. Os cálculos foram realizados com o auxílio de *software Origin*. Para obter os resultados é calculado o valor da área total e em seguida, com a ajuda do software, é possível separar a área dos picos da região correspondente a parte amorfa do material. Os novos pontos, somente com a região dos picos, são calculados novamente e obtêm-se um novo valor de área. O percentual de cristalinidade é calculado dividindo o valor que corresponde a área calculada dos picos pelo valor calculado da área total.

Cálculos semelhantes foram utilizados por Frost *et al.* (2009), conforme demonstrado na Equação (3):

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \frac{\text{área dos picos cristalinos}}{\text{área total cristalina}} \quad (3)$$

Para esta pesquisa, na qual é importante conhecer o percentual amorfo para formulação geopolimérica, subtraiu-se o valor da cristalinidade (Equação 3) de 100, conforme Equação (4):

$$\text{Fase amorfa} = (100 - \text{cristalinidade}) \quad (4)$$

Nunes (2013) e Salmoria et al. (2008) realizaram equações semelhantes para obter o índice de cristalinidade através dos difratogramas de DRX, realizando os cálculos em função da área dos picos cristalinos e da área correspondente ao halo na região amorfa.

Segundo Kniess (2005), os dados adquiridos por meio dos cálculos integrados das intensidades das áreas podem incluir erros por não considerarem alguns fatores referentes ao desarranjo da fase cristalina. Mesmo assim, os valores calculados servirão de parâmetros gerais para verificar as proporções quantitativas de material amorfo presente na cinza pesada e poderão servir de base para verificar quais amostras de geopolímeros terão maiores mudanças estruturais, ou seja, quais amostras terão maior grau de polimerização, e relacionar com a matéria-prima antes da ativação.

O valor aproximado da fase amorfa da cinza pesada permitirá elaborar o método de síntese com dados qualitativos e não apenas pela visão da extensão do halo da região amorfo contido no difratograma da amostra de cinza pesada analisada.

#### 3.2.4.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A cinza pesada, o metacaulim e as amostras de geopolímeros foram submetidas à análise de FTIR com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes em cada material e os aspectos de interação entre os componentes. Determinadas regiões podem sofrer diferentes vibrações conforme os estiramentos, simétricos ou assimétricos e conforme os elementos envolvidos nas ligações. Os resultados foram comparados com dados descritos na literatura.

Para as análises de FTIR da cinza pesada foi utilizado um Espectrofotômetro de Infravermelho, da marca Shimadzu – modelo IR Prestige 21, do Laboratório de Caracterização da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) – Criciúma, SC. As amostras foram preparadas em KBr (marca VETEC). O metacaulim, a mistura CP/M e

as amostras dos geopolímeros foram analisadas em um Espectrofômetro de Infravermelho modelo AGILENT TECHNOLOGIES – Cary 600 Series FTIR Spectrometer da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

#### 3.2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de cinza pesada, do metacaulim, da mistura CP/M e dos geopolímeros foram submetidas à caracterização por MEV e por EDS com o objetivo de se obter a caracterização morfológica e química dos materiais.

As análises foram realizadas em um sistema MEV-EDS da marca Phillips XL30 – UFSC/LCM e da marca JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) – UFSC.

#### 3.2.4.6 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP- MS)

A técnica de ICP-MS foi selecionada por ser largamente utilizada para analisar qualitativa e quantitativamente elementos metálicos e por ser uma técnica que possibilita analisar mais de 70 elementos da tabela periódica em alguns minutos.

As proporções de metais pesados presentes no resíduo, no extrato lixiviado e solubilizado das amostras geopoliméricas foram caracterizadas pela técnica de Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP- MS), com introdução da amostra por nebulizador pneumático.

Por ser uma técnica de alta sensibilidade, a maioria dos elementos é detectada em partes por bilhão ou em partes por trilhões com equipamentos de alta resolução.

As análises de ICP-MS permitiram avaliar o potencial de S/I de metais pesados resultantes no extrato lixiviado ou solubilizado das amostras após a realização dos ensaios.

O ICP-MS utilizado para as análises no extrato lixiviado e solubilizado foi da marca Perkin Elmer, modelo NexIon 300D, Shelton, USA.

### 3.2.4.7 Análise da distribuição do tamanho de partículas

A distribuição e o tamanho médio das partículas da matéria-prima interferem na formação dos geopolímeros. Partículas menores favorecem a dissolução e, conseqüentemente, a formação da matriz geopolimérica. Porém, existe um limite do tamanho das partículas que deve ser observado: partículas extremamente reduzidas podem dificultar a mistura do material.

As análises da distribuição e do tamanho médio das partículas dos material sólidos, após as moagens, foram realizadas com a técnica de Difração a Laser / PR-CC-062 no Laboratório de Análises do SENAI em Criciúma – SC. Para o caulim as mesmas análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Inovação da Empresa Colorminas.

### 3.2.4.8 Testes de lixívia e solubilidade

As análises de lixiviação e solubilização primeiramente foram realizadas para determinação da periculosidade da cinza pesada. Após a cura algumas amostras GCMP também foram submetidas a testes de lixívia e solubilidade.

O processo de S/I dos resíduos contendo metais pesados requer a formação de uma estrutura que não permita a lixívia ou a dissolução dos resíduos tóxicos para o meio ambiente. Por isso, os testes de lixiviação e de solubilização são uns dos poucos e mais utilizados para avaliar a eficiência da S/I em matrizes de cimentos geopoliméricos ou de cimentos convencionais.

A interpretação dos resultados dos testes de lixívia deve levar em conta as propriedades físicas que podem melhorar a estrutura dos materiais de origem e os mecanismos utilizados para imobilização (VAN JAARSVELD et al., 1997). Também fornecem informações quanto a resistência à lixiviação dos íons de metais pesados incorporados na matriz geopolimérica. Os íons, presentes no resíduo provindo da indústria de recobrimento de placas de circuito impresso, foram adicionados nas amostras durante a síntese dos geopolímeros.

### 3.2.4.9 Normas técnicas e métodos utilizados para avaliação da lixívia e da solubilidade da cinza pesada e das amostras geopoliméricas

Os testes de lixívia da cinza pesada e dos geopolímeros sintetizados foram realizados de acordo com a NBR 10005 (ABNT,

2004). Para os ensaios de solubilidade os testes foram realizados de acordo com a NBR 10006 (ABNT, 2004).

Para efeitos da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, NBR 10004:2004, os resíduos podem ser classificados de acordo com o descrito na Tabela 4. A NBR 10004:2004 adotou essa norma para classificar os resíduos sólidos com riscos potenciais, tanto para o meio ambiente como para a saúde pública (ABNT, 2004).

Tabela 4 - Classificação dos resíduos.

Segundo Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT NBR 10004:2004.			
Resíduos de Classe I	Perigosos: são estes os resíduos que requerem a maior atenção. Os acidentes mais graves e de maior impacto ambiental são causados por esta classe de resíduos. Estes resíduos podem ser condicionados, armazenados temporariamente, incinerados ou dispostos em aterros sanitários especialmente desenhados para receber resíduos perigosos.		
Resíduos de Classe II-A	Não são inertes. Tal como os resíduos de Classe II-B os resíduos de Classe II-A podem ser dispostos em aterros sanitários ou reciclados, entretanto, devem ser observados os componentes destes resíduos (matérias orgânicas, papeis, vidros e metais), a fim de que seja avaliado o potencial de reciclagem.		
Resíduos de Classe II-B	Inertes. Podem ser dispostos em aterros sanitários ou reciclados.		
Código de identificação	Resíduo perigoso	Constituintes perigosos	Característica de periculosidade
F043	<b>Provenientes de placas de circuito impresso contendo metais preciosos</b>	Não aplicável (grande número de constituintes perigosos)	Tóxico

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004).

Para a análise de lixívia, as amostras de cinza pesada e de geopolímeros foram moídas até a transformação em um fino pó, o qual foi peneirado para definir o tamanho de partículas em peneira de 45



mesh. Uma alíquota (de 25 g da amostra) foi transferida para um Erlenmeyer de 500 ml e, em seguida, realizou-se a aferição com solução extratora. A solução extratora é preparada com água deionizada e ácido acético. O pH da solução foi mantido  $\geq 5$ , controlado por aferições e, quando necessário foi realizada a adição de ácido acético para corrigir o pH. O frasco foi cuidadosamente vedado para evitar a volatilização. Os Erlenmeyer com as amostras foram transferidos para agitador, em banho maria com movimento recíproco Dubnoff – 304 TPA, da marca Nova Ética, durante 24h. Após a agitação, a solução foi transferida para um Kitassato, forrado com papel de filtro, acoplado em funil de Büchner e bomba a vácuo para proceder à filtração da amostra. O filtrado obtido foi denominado de extrato lixiviado.

Para os ensaios de solubilidade, utilizou-se uma amostra de geopolímero com massa de 50 g fragmentada em algumas partes e um Erlenmeyer de 500 ml. Em seguida foi adicionada água deionizada até o menisco. Para determinar a solubilidade da cinza pesada foram utilizadas 250 g de cinza pesada imersa em 1000 ml de água deionizada. As amostras foram agitadas por uma hora e deixadas em repouso devidamente vedadas durante sete dias. Após esse intervalo de tempo, foi procedido à filtração do líquido com métodos semelhantes aos praticados para a filtração da solução lixiviada.

A técnica de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) foi utilizada para analisar o extrato lixiviado e solubilizado das amostras GCMP com a adição de 10, 15 e 30 ml da solução de RCMP e da cinza pesada. A técnica permitiu verificar as proporções de metais na cinza e a imobilização nas amostras GCMP. Nas amostras GCMP os resultados foram considerados eficientes quando as proporções de metais na água da lixívia e da solubilidade estiverem de acordo com os valores estipulados pela legislação.

#### 3.2.4.10 Ensaio de resistência à compressão

No Brasil não foram encontradas normas técnicas e legislação que regulamentam os métodos de determinação da resistência à compressão dos cimentos geopoliméricos. Assim, foi utilizado neste trabalho a NBR 7215/1996 publicada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABTN), para argamassas de cimentos do tipo Portland. Os corpos de prova foram moldados de acordo com as Normas

Técnicas (ABTN) – NBR 9780/1987 em formatos cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura (ABNT, 1996).

Para efeito de comparação, uma vez que os corpos de prova foram elaborados apenas na forma de pasta de cimento, sem a adição de nenhum tipo de agregado (não podem ser comparados com concretos), os parâmetros utilizados foram os estabelecidos pela NRB 13279/1995 para argamassas de revestimento e assentamento, que prevê a resistência à compressão  $\geq 4,1$  e  $8,0 \leq 8,0 >$  (Mpa) aos 28 dias.

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em aparelho da marca - Emic DL20000 pelo Método Ensaio de Compressão Geral EMIC 200KN, com Velocidade de Carregamento de 1 mm/min no Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 3.3 FORMULAÇÕES UTILIZADAS PARA A SÍNTESE DOS GEOPOLÍMEROS

Nas fases iniciais dos processos de síntese dos geopolímeros é importante conhecer as características da matéria-prima que será utilizada. Assim, é fundamental a caracterização mais detalhada possível dos materiais que serão utilizados no processo, especialmente quando se tratar de resíduos industriais.

A partir do conhecimento das proporções e da quantidade de aluminossilicatos na microestrutura do material de origem, das proporções de material amorfo ou cristalino e da presença de outras moléculas ou elementos presentes na matéria-prima, foi possível formular as melhores razões molares para reagir e formar a matriz geopolimérica. Para tanto, foram realizados estudos e obtidas informações a respeito das características dos materiais no intuito de empregar a maior quantidade de resíduos industriais possível.

Em estudos realizados anteriormente por Boca Santa (2012), foi observado que as proporções de aluminossilicatos presentes nas cinzas pesadas e os respectivos graus de cristalinidade são elevados. Algumas amostras de geopolímeros foram sintetizadas com cinzas pesadas puras ativadas com NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, concluindo-se, após processamento e caracterização que, embora as cinzas pesadas sejam eficientes para serem utilizadas em matrizes geopoliméricas, o tempo de cura, nas condições de processamento estudada, foi superior aos padrões descritos na literatura para os materiais geopoliméricos (BOCA SANTA, 2012).

Nas cinzas pesadas puras, o material amorfo é convertido em material geopolimérico. No entanto, a parte cristalina, que não participa da reação, apenas é hidratada e, por isso, a secagem pode ser demorada até toda a água ser evaporada. Assim sendo, julgou-se ser necessário complementar as cinzas pesadas com porções de metacaulim.

No referido estudo de Boca Santa (2012), foi utilizado metacaulim processado a partir de resíduos de papel. Porém, como já foi comprovada a eficiência do metacaulim provindo do resíduo de papel para produção de geopolímeros, para este estudo optou-se pela utilização de metacaulim industrial.

O metacaulim possui maiores proporções de aluminossilicatos reativos em sua microestrutura quando comparado à cinza pesada, justificando, após essa avaliação, a opção pela mistura de metacaulim, nas menores proporções possíveis, para priorizar a utilização do resíduo designado por cinza pesada.

A formulação geopolimérica foi elaborada após a caracterização das matérias-primas disponíveis para ativação, procurando-se elaborar as amostras de maneira reprodutível, viável economicamente e favorável ao meio ambiente, sem, contudo, comprometer o êxito no produto final.

Algumas proporções foram testadas entre a cinza pesada/metacaulim (CP/M), tais como: 1:1, 2:1, 3:1 (BOCA SANTA, 2012). O melhor resultado de forma a utilizar maiores proporções de cinzas pesadas foi na proporção de 2:1, razão pela qual, as amostras foram preparadas utilizando a proporção de 2:1, entre a CP/M, conforme descritas na Tabela 5.

As proporções de aluminossilicato presentes na CP/M foram obtidas através da análise de FRX. Através dos resultados em óxidos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentados na Tabela 5, foram calculadas as razões molares entre os materiais no intuito de obter se os valores proporcionais mais praticados na literatura, conforme comentado na Tabela 3 (do Capítulo 2 -Tópico 2.5).

Tabela 5 - Proporções e razões molares entre cinza pesada/metacaulim.

Sólidos ativos	Proporções	Massa(g)	Óxidos (g)		Razões molares
			$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	
Cinza pesada	-	100	57,3	23,7	4,15
Metacaulim	-	100	47,37	37,99	2,13
CP/M	1:1	0:50	52,33	30,84	3,00
CP/M	2:1	66,6: 33,3	53,99	28,46	3,33
CP/M	3:1	75:25	54,81	27,30	3,50

(Valores estipulados para cada 100g de resíduos) - Fonte: a autora.

Devido aos diferentes resultados citados na literatura referentes aos ativadores NaOH e KOH (descritas no tópico 2.2.3.2) e a grande variedade de concentrações molares e razões molares, como pode ser observado na Tabela 3(Tópico 2.5), esta pesquisa foi elaborada com os dois ativadores mais utilizados (NaOH e KOH) e com razões molares que favoreceram a ativação alcalina. Diferentes concentrações e composições foram testadas nos trabalhos de Boca Santa (2013), entre elas 5, 10 e 15 mols/L de NaOH e foram obtidos bons resultados com as amostras sintetizadas com 15 mols/L de NaOH. Por esse motivo intervalos de concentrações próximos aos já trabalhados foram testados e também diferentes ativadores foram utilizados para este estudo para avaliar a geopolimerização e a S/I dos materiais testados. As formulações calculadas e planejadas e as razões molares entre os ativadores estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Proporções e razões molares entre  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{KOH}$ .

Ativadores	Proporções Em Mols/L	Óxidos (g)			Razões molares
		$\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	
Hidróxido de sódio	8 mols/L	-	-	24,8	-
	12 mols/L	-	-	37,2	-
Hidróxido de potássio	8 mols/L	-	37,7	-	-
	12 mols/L	-	56,5	-	-
Silicato de sódio	-	27,7	-	8,55	3,28
$\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	1 / 2 - 8	0,41	-	0,4	1,02
$\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	1 / 2 - 12	0,41	-	0,52	0,78
$\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{KOH}$	1 / 2 - 8	0,41	0,26	0,12	1,56
$\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{KOH}$	1 / 2 - 12	0,41	0,39	0,12	1,05

(Valores estipulados dos solutos em 100 ml de solução).

Fonte: a autora.

Os ativadores foram testados nas concentrações de 8 e 12 M para o hidróxido de sódio e de potássio; e nas razões de 1:2 em ml de solução, entre  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{KOH}$ .

### 3.3.1 Composição do resíduo contendo metais pesados

As concentrações de metais, detectadas pela técnica de ICP-MS, presentes na solução do resíduo utilizado para este estudo estão descritas na Tabela 7. Como é possível observar, o metal em maior concentração é o chumbo.

As amostras geopoliméricas foram sintetizadas para os testes de S/I com a adição de 1, 15 e 30 ml da solução do resíduo contendo os metais pesados, para cada 100 g dos sólidos totais para avaliar o processo. Após avaliação foi realizada a síntese de novas amostras com a adição de 10 ml da solução RCMP. A solução contendo metais pesados após medir o pH constatou-se ser alcalina, pois apresentou pH igual a 13.

Tabela 7 - Concentrações de metais presentes na solução do resíduo provindo do banho de placas de circuito impresso determinada pela técnica de ICP-MS.

Metais	Concentração (mg/l)	Metais	Concentração (mg/l)
Na	8450,82 ± 81,11	Cu	347,51 ± 3,97
Mg	8,96 ± 0,14	Zn	6,10 ± 0,23
Al	5,80 ± 0,14	As	0,011 ± 0,001
Cr	2,60 ± 0,05	Sn	2371,07 ± 25,64
Fe	0,88 ± 0,04	Pb	12619,91 ± 20,78
Ni	0,23 ± 0,01	-	-

Fonte: a autora.

### 3.3.2 Obtenção da matriz geopolimérica

As etapas referentes à produção de geopolímeros de forma geral são simples. Porém é importante observar as principais variáveis que podem alterar a formação da estrutura do cimento.

O processamento das amostras consistiu na pesagem dos sólidos selecionados para ativação e no preparo dos reagentes alcalinos preconizados (NaOH, KOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Inicialmente os sólidos, neste caso, as cinzas pesadas e o metacaulim, foram misturados até formar uma única fase sólida; em seguida, foram adicionados os ativadores lentamente, agitando por aproximadamente 10 min os, para garantir a dissolução das moléculas de aluminossilicatos e a formação dos polissialatos. O resultado foi um composto geopolimérico com ótima trabalhabilidade. A pasta geopolimérica foi, então, moldada em recipientes plásticos, com volumes adequados e de acordo com as exigências das normas técnicas. De acordo com a NBR 7215/96 para os ensaios de resistência à compressão mecânica os corpos de prova devem ter um diâmetro interno de  $50 \text{ mm} \pm 0,1$  e altura de  $100 \text{ mm} \pm 0,2$ . Segundo Rattanasak et al., (2009), os recipientes devem ser escolhidos de forma a não contaminar o material. Após 28 dias de cura, as amostras foram submetidas à caracterização e a ensaios de resistência à compressão. Todas as amostras foram curadas em temperatura ambiente.

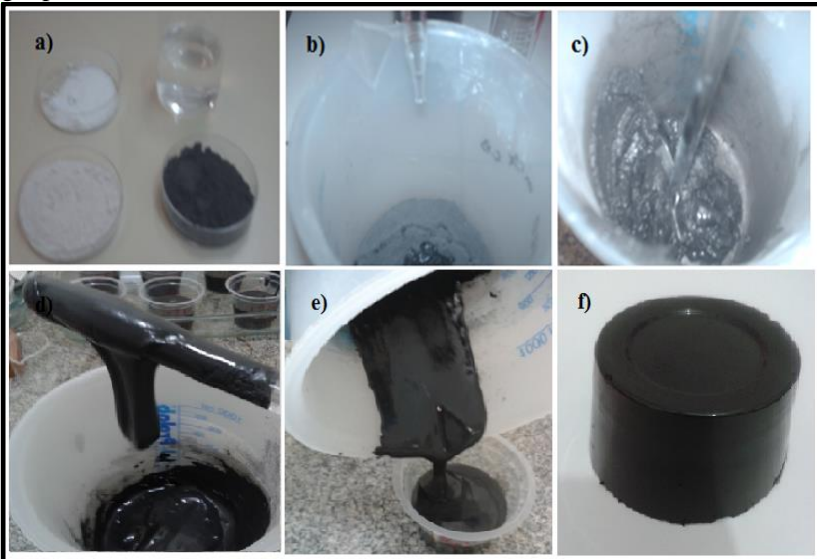
As amostras GSMP foram processadas com 200 g de sólidos e 50 ml de solução alcalina. Em vários testes preliminares foi observado que nessas condições a trabalhabilidade do material pode ser ótima, de fácil moldagem e com solidificação em quatro horas, aproximadamente. Nas amostras GCMP com a adição de 1 ml da solução RCMP, as proporções não foram alteradas. No entanto, nas amostras GCMP onde foram adicionados 10, 15 e 30 ml da solução RCMP foram necessários alguns ajustes na formulação. Assim, nas amostras com a adição de 10 ml da solução RCMP foi utilizado 45 ml de ativador e um adicional de 15 g de CP/M; nas amostras com a adição de 15 ml de solução RCMP, foram adicionados 45 ml de solução ativadora e um aumento de 30 g de CP/M e nas amostras onde foram adicionados 30 ml de solução RCMP, foram mantidos os 50 ml de solução ativadora e os materiais sólidos foram aumentados em 60 g de CP/M. Neste último experimento as amostras tiveram a secagem retardada em relação as outras amostras.

Os ajustes nas proporções foram necessários para manter a trabalhabilidade de acordo com as características das amostras GSMP. Como se trata de um resíduo em solução, não foi possível realizar a adição sem alterar as proporções da matéria-prima. Porém, como o pH da solução RCMP é básico (pH 13), o que se esperava é que houvesse uma compensação no déficit da solução alcalina, e que os metais pesados, presentes na solução, pudessem se ligar nos tetraedros dos

polímeros inorgânicos e compensar as cargas de -5 no Al e -4 no Si, ficando imobilizados na matriz.

O processo de formulação das amostras pode ser visualizado na Figura 13, na qual estão apresentadas imagens referentes as etapas sequenciadas da preparação e formação da matriz geopolimérica.

Figura 13 - Processamentos dos geopolímeros: a) matérias-primas; b) mistura do ativador/sólido e adição da solução com metais nas amostras GCMP; c) agitação; d) geopolimerização; e) aspecto da pasta e f) geopolímeros curadas.

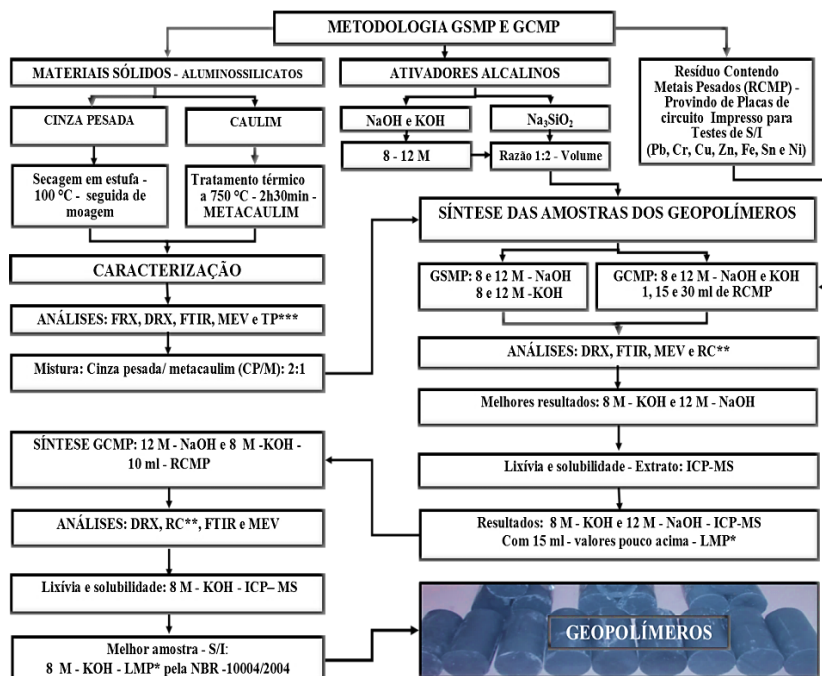


Fonte: a autora.

Na Figura 14 é apresentado um fluxograma da metodologia para o processamento da matéria-prima, das amostras GSMP e GCMP e as técnicas de caracterização utilizadas para avaliar as propriedades dos materiais.



Figura 14 - Fluxograma completo do processamento e caracterização das matérias primas e das amostras geopoliméricas.



Fonte: a autora.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos próximos tópicos serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização da cinza pesada e do metacaulim e das amostras dos geopolímeros sintetizadas.

### 4.1 Caracterização da Cinza Pesada

A cinza pesada foi seca em estufa e o teor de umidade calculado por meio da pesagem antes e após a secagem. O valor determinado para o teor de umidade foi de aproximadamente 13,4%. A cinza pesada seca foi submetida a caracterização química e física e os resultados preliminares são apresentados nos tópicos a seguir.

#### 4.1.1 Caracterizações químicas da cinza pesada

A técnica de caracterização por fluorescência de raios X foi utilizada para avaliar a composição química da cinza pesada do carvão mineral. Os resultados são apresentados na Tabela 8 e mostram que a cinza pesada é constituída por mais de 80% de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , compostos fundamentais para a formação dos polímeros inorgânicos denominados geopolímeros. A cinza pesada também apresenta 7,65% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O percentual de carbono presente na cinza pesada foi determinado pelo valor de percentual de perda ao fogo.

Tabela 8 - Composição química, em óxidos, da cinza pesada de carvão mineral determinada por FRX.

Elementos	Cinza Pesada (%)	Elementos	Cinza Pesada (%)
$\text{SiO}_2$	57,3	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	<0,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23,7	BaO	<0,1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7,65	$\text{Co}_2\text{O}_3$	<0,1
$\text{K}_2\text{O}$	2,9	PbO	<0,1
CaO	1,71	SrO	<0,1
$\text{TiO}_2$	1,2	ZnO	<0,1
MgO	0,71	$\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$	<0,1
$\text{Na}_2\text{O}$	0,5	MnO	<0,05
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,06	Perda fogo	3,6

Fonte: a autora.

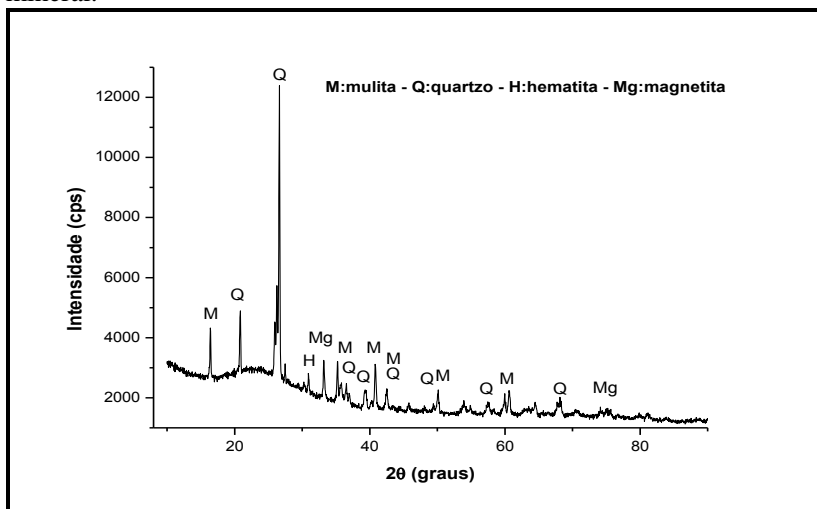
#### 4.1.2 Mineralogia da cinza pesada

A cinza pesada é resultado do processo de queima do carvão mineral, o qual submetido ao tratamento térmico com elevadas temperaturas variando de 1200 a 1600 °C (KREUZ, 2012). Durante a queima do carvão mineral, as cinzas geradas ficam em grande parte no estado amorfo. A porcentagem de aluminossilicatos amorfos presentes nas cinzas pesadas são favoráveis para produção de geopolímeros.

A Figura 15 apresenta o difratograma obtido para a cinza pesada no qual é possível identificar uma região (corcunda) saliente, característico da contribuição das fases amorfas do material até valores de próximos de  $2\theta = 40^\circ$ . Em todo difratograma é possível observar picos característicos de fases cristalinas presentes na constituição da cinza.

A identificação das fases cristalinas da cinza pesada foi realizada utilizando o banco de dados JCPDS (JCPDS 1981) e ICDS (ICSD, 1995). A comparação com os padrões de difração de raios x confirma a presença de fases cristalinas características do quartzo ( $\text{SiO}_2$  - JCPDS 5-490), mulita ( $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$  - JCPDS 15-776), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - JCPDS 19 - 629) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - JCPDS 13 - 534, conforme os picos identificados no difratogramas.

Figura 15 - Difratograma de raios X obtido para a cinza de carvão mineral.

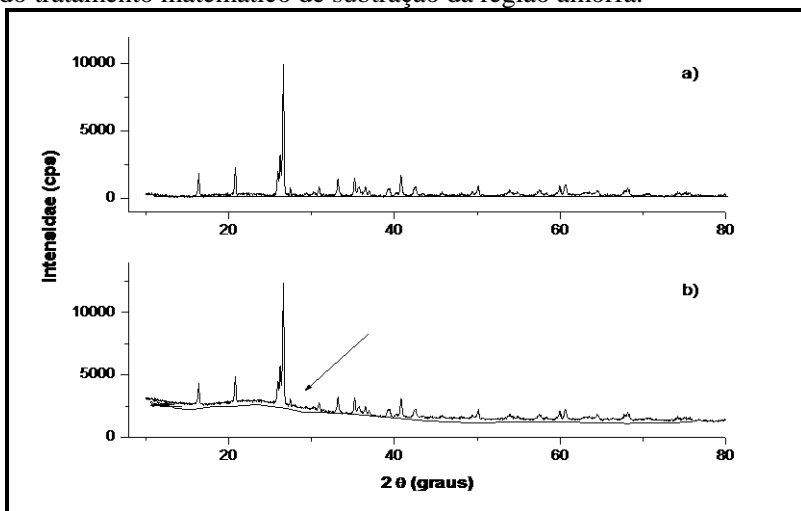


Fonte: a autora.

#### 4.1.3 Porcentagem de material de material amorfo na cinza pesada

Nos estudos de Kniess (2005), com uma amostra de cinza pesada da mesma região da cinza em estudo, a autora determinou o percentual de 58,9% de fase amorfas e 43,1% de fases cristalinas. Neste trabalho, contudo, o resultado da análise de DRX da amostra de cinza pesada utilizada, submetida ao cálculo da integrais, apresentou resultados aproximados de material amorfo de 45%. Na Figura 16 são apresentados os difratogramas para a cinza de carvão mineral antes e após o tratamento matemático de subtração da fase amorfa para a realização dos cálculos pelo método de integral.

Figura 16 - Difratogramas obtidos para a cinza de carvão mineral: a) com o tratamento matemático de subtração das região amorfa; e b) antes do tratamento matemático de subtração da região amorfa.



Fonte: a autora.

Os valores determinados para o percentual de fases amorfas do lote de cinzas de carvão mineral estão adequados para a aplicação na síntese de geopolímeros.

#### 4.1.4 Testes de lixiviação e de solubilização da cinza de carvão mineral

Os testes de lixiviação da cinza pesada de carvão mineral permitiu avaliar a toxidez e os limites do extrato lixiviado, segundo a norma brasileira NBR 10004 (2004).

A cinza apresentou concentrações dos seus componentes em níveis inferiores ao limite máximo permitido e pode ser classificada como um resíduo não tóxico e, portanto, não perigoso. Conforme pode ser observado nos dados da Tabela 9.

Tabela 9 – Elementos presentes no extrato lixiviado na amostra de cinza pesada.

<b>Parâmetros (mg/L)</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Limite Máx. (mg/L) Permitido no Extrato</b>	<b>Mín. Detectável (mg/L)</b>
Bário	ND*	70	0,1
Cádmio	ND*	0,5	0,01
Chumbo	0,10	1,0	0,05
Cromo Total	ND*	5,0	0,02
Mercúrio	ND*	0,1	0,002

ND \* = não detectado

Fonte: a autora.

No extrato solubilizado da cinza foi identificado chumbo e alumínio em concentrações acima dos limites permitidos pela NBR 10004 (2004). Portanto, a cinza pesada foi classificada como resíduo classe II – não inerte. Os resultados da solubilidade da cinza pesada estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10 – Elementos presentes no extrato solubilizado na amostra de cinza pesada em mg/L.

<b>Elementos</b>	<b>Concentração</b>	<b>Limite Máx. Permitido</b>	<b>Mín. Detectável</b>
Alumínio	0,3	0,2	0,1
Cádmio	ND*	0,005	0,01
Chumbo	0,13	0,01	0,05
Cromo	0,03	0,05	0,02
Manganês	0,06	0,1	0,01
Mercúrio	ND*	0,001	0,002
Zinco	ND*	5,0	0,01

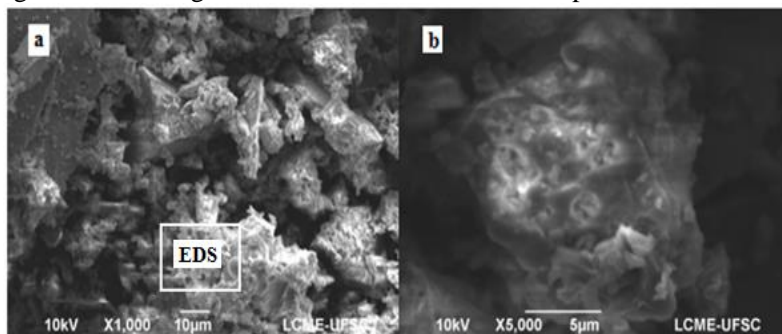
ND \* = não detectado- Fonte: a autora.

#### 4.1.5 Morfologia da cinza pesada

A cinza pesada foi caracterizada morfologicamente por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme pode ser observado na Figura 17 (a). Com o aumento de 1000 e 5000 vezes, foram identificadas algumas regiões com superfícies lisas, decorrentes da composição silicoaluminosa. Porém, também foi possível visualizar regiões irregulares na superfície da amostra que pode ser referente a parte amorfa da cinza pesada, conforme foi observado no difratograma de DRX, e regiões mais bem definidas, evidenciando a presença de duas fases na cinza: amorfa e cristalina.

A porosidade da cinza pesada é uma característica relatada por Chindaprasirt e Rattanasak (2009) e pode ser observada na imagem de MEV da cinza pesada (Figura 17 b) nas regiões que apresentam pequenas trincas e cavidades ocas.

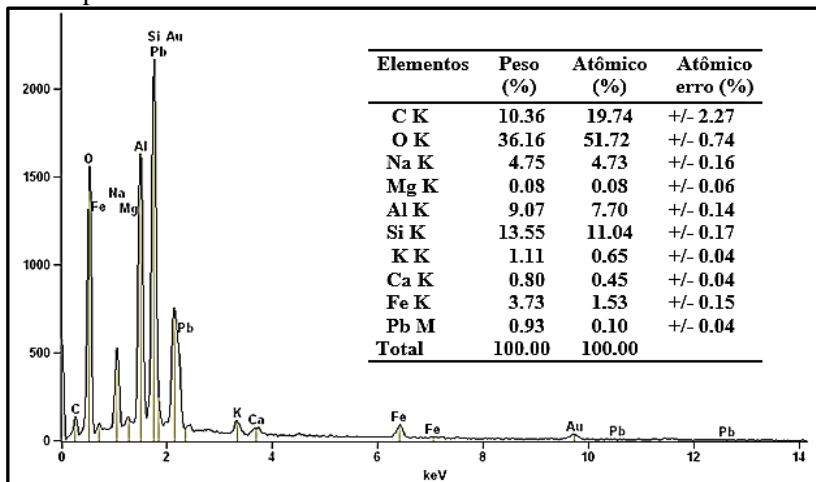
Figura 17 - Micrografias obtidas em MEV da cinza pesada.



Fonte: a autora.

A partir da análise química semi-qualitativa de uma região aleatória da cinza pesada, obtida através de Microanálise por Energia Dispersiva (EDS), foi possível obter informações da composição da cinza com a detecção de elementos predominantes da região observada, marcada pelo quadro (Figura 18). A análise de EDS está em concordância com os resultados de FRX, onde pode-se observar os picos referentes a presença de Si, Al, Fe, K e Ca que são os elementos majoritários presentes na cinza. Nos dados obtidos em EDS também é possível observar a presença do chumbo presente na cinza pesada, conforme demonstrado nos dados lixiviados e solubilizados. Na tabela da Figura 18 estão apresentados os elementos presentes na cinza pesada.

Figura 18 - Análise química semi-quantitativa obtida por EDS (região marcada na Figura 17) e elementos representativos que compõem as cinzas pesadas.



Fonte: a autora.

#### 4.1.6 Análise do tamanho de partícula da cinza pesada

A Tabela 11 apresenta os valores de tamanho dos diâmetros médios obtidos a partir da análise da distribuição do tamanho de partículas mostrado na Figura 19. Observa-se que 90% das partículas possuem diâmetro médio inferiores a 45  $\mu\text{m}$ . O histograma apresentado na Figura 18 contribui para a análise das características da distribuição dos tamanhos de partículas. De acordo com Al-Zboon, Al-Harashseh e Hani (2011) componentes aluminossilicatos com tamanhos de partículas inferiores a 45  $\mu\text{m}$  favorecem o processo de geopolimerização.

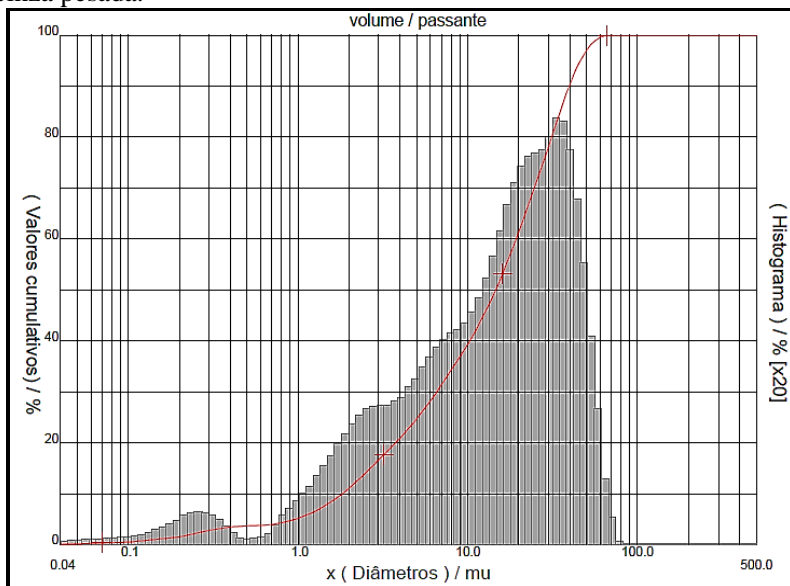
Tabela 11 - Distribuição dos tamanhos das partículas da cinza pesada.

Percentuais	< 10	< 50	< 90	< 100
Diâmetros	1,82 ( $\mu\text{m}$ )	14,63 ( $\mu\text{m}$ )	39,6 ( $\mu\text{m}$ )	71 ( $\mu\text{m}$ )

Fonte: a autora.



Figura 19 - Histograma da distribuição de tamanho de partículas da cinza pesada.



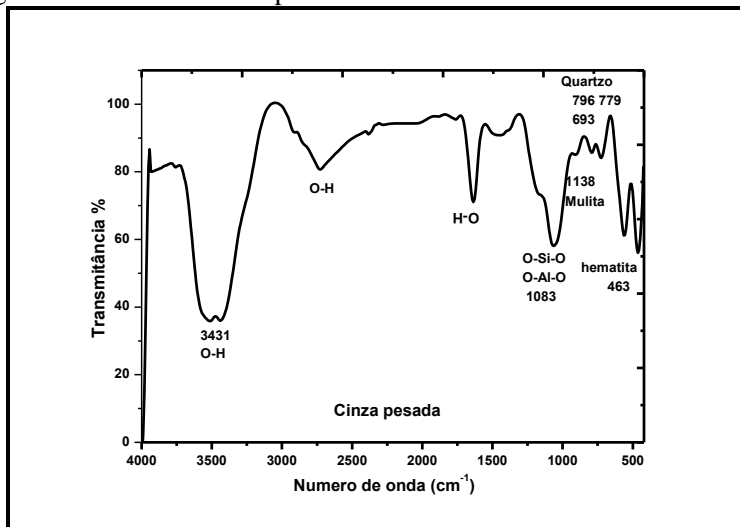
Fonte: Boca Santa (2012).

#### 4.1.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da cinza pesada

O espectro de FTIR obtido para a cinza pesada, mostrado na Figura 19, apresenta modos de vibrações na região  $794\text{ cm}^{-1}$  e  $470\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas ao quartzo e a sílica, respectivamente (FUNGARO; SILVA, 2014). As bandas referentes as vibrações de quartzo podem ser observadas entre  $796$ ,  $779$  e  $693\text{ cm}^{-1}$  (CRIADO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005). As ligações de O-Si-O e O-Al-O dos aluminossilicatos são identificadas pelos modos vibracionais de estiramento nas regiões entre  $1200$ - $900\text{ cm}^{-1}$  (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; CRIADO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005; CHINDAPRASIRT; RATTANASAK, 2009). Os sinais próximo a  $1150\text{ cm}^{-1}$  são característicos da mulita. Os modos vibracionais referentes aos grupos de hidroxila axial (OH-) são identificados com os sinais entre  $3400$ - $3600\text{ cm}^{-1}$ ,  $2400\text{ cm}^{-1}$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

Os resultados de FTIR serão importantes para comparar as mudanças ocorridas no material após a ativação alcalina e formação dos geopolímeros.

Figura 20 - FTIR da Cinza pesada.



Fonte: Boca Santa (2012).

Os resultados obtidos através da caracterização da cinza pesada forneceram informações importantes para compor a formulação das amostras dos geopolímeros. O conhecimento dos elementos presentes na cinza pesada, através da técnica FRX, e as proporções elevadas de Si e Al foram fundamentais para utilização da cinza pesada como principal componente sólido para produção das amostras de geopolímeros. As proporções de material amorfo presentes na cinza pesada foram identificadas pelo halo saliente no difratograma de DRX. Os resultados das análises serviram também de parâmetro para comparar os resultados da geopolimerização das amostras e das características antes e após a inserção do resíduo contendo metais.

Nos itens a seguir serão apresentados os resultados da caracterização do caulim e do metacaulim utilizado para junto com a cinza pesada compor a fonte de aluminossilicato na formulação das amostras geopoliméricas.

## 5.2 CARACTERIZAÇÕES DO CAULIM E DO METACAULIM

As análises estruturais do caulim e do metacaulim são descritas nos tópicos a seguir. O caulim passou por tratamento térmico para desidroxilar, processo fundamental para reação de ativação e formação

### 4.2.1 Análise química do caulim

Na Tabela 12 são apresentados os percentuais relativos dos elementos constituintes do caulim determinados por FRX. É possível observar que o caulim possui aproximadamente 85% de aluminossilicato devido a presença de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas análises. O caulim teve um perda ao fogo de 13,4% devido à evaporação da água residual.

Tabela 12 - Análise química por Fluorescência de Raios X (FRX) do caulim.

Compostos (%)	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{K}_2\text{O}$	MgO	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	P.F.
	47,37	37,99	0,45	0,06	0,86	0,10	0,08	0,02	13,40

Fonte: Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica – Colorminas.

### 4.2.2 Análise do tamanho de partículas do caulim

O diâmetro médio das partículas determinado para o caulim foi de 11,67  $\mu\text{m}$ , tendo 50% das partículas diâmetros inferiores a 6,5  $\mu\text{m}$ , conforme os dados apresentados na Tabela 13.

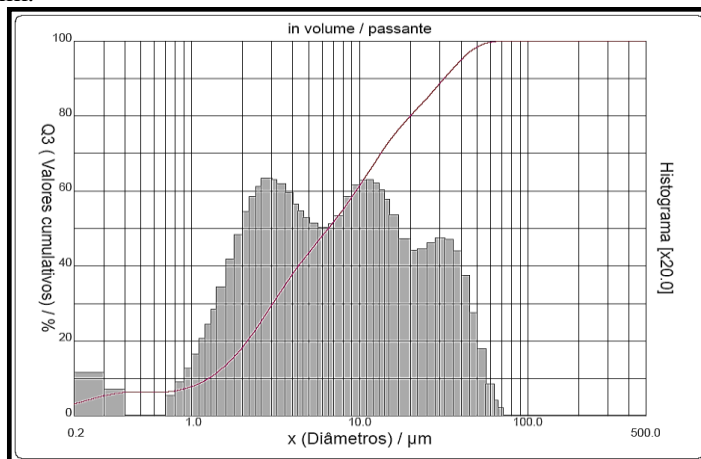
Tabela 13 –Distribuição dos tamanhos de partículas do caulim.

Percentual	< 10	< 50	< 90	Tamanho médio
Diâmetro	1,26 ( $\mu\text{m}$ )	6,5 ( $\mu\text{m}$ )	31,77 ( $\mu\text{m}$ )	11,67 ( $\mu\text{m}$ )

Fonte: Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica – Colorminas.

A Figura 21 apresenta o histograma do tamanho médio das partículas do caulim.

Figura 21 - Histograma da distribuição de tamanho de partículas do caulim.

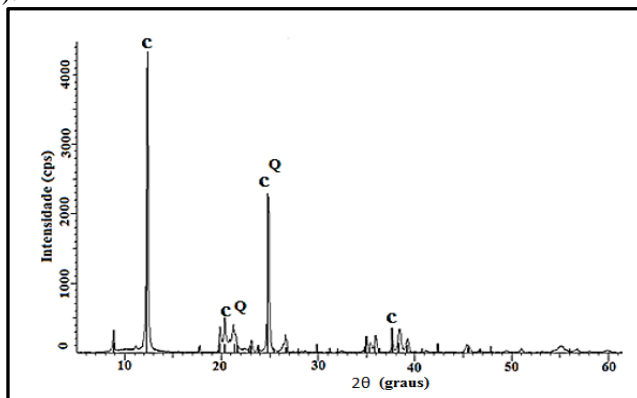


Fonte: Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica – Colorminas.

#### 4.2.3 Análise por difração de raios X para o caulim e metacaulim

A Figura 22 apresenta o difratograma de raios x obtido para o caulim antes do tratamento térmico. O difratograma é característico de um material cristalino.

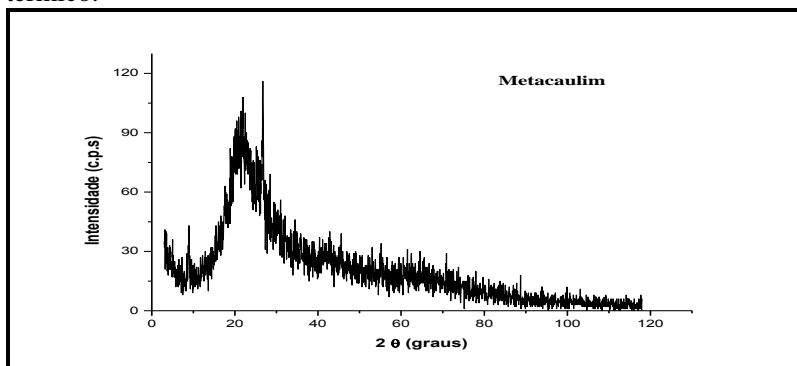
Figura 22 - Difratograma de DRX obtido para o caulim (C: caulinita; Q: quartzo).



Fonte: Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica – Colorminas.

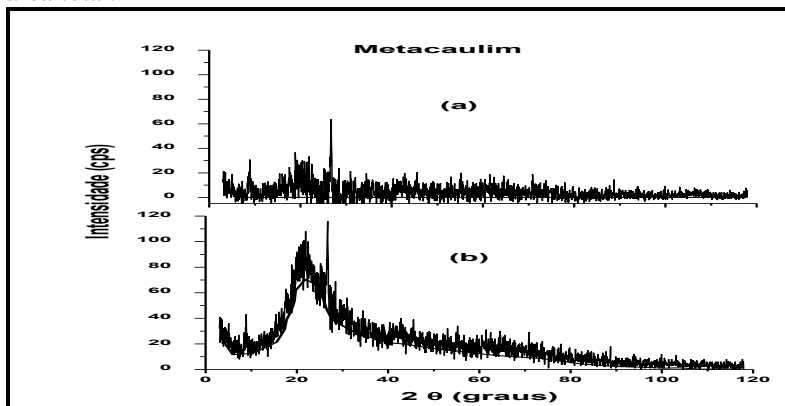
Após o tratamento térmico a 750 °C, por 2 h e 30 min, o caulim transformou-se em estrutura de metacaulim. O difratograma apresentado na Figura 23 confirma a obtenção de um material amorfo, que corresponde à desidroxilação do caulim. Na Figura 24, são apresentados os difratogramas do metacaulim após a integração. A partir dos cálculos foi possível estimar o percentual de material amorfo do metacaulim, sendo de aproximadamente 80%.

Figura 23 - Difratograma obtido para odo metacaulim após o tratamento térmico.



Fonte: a autora.

Figura 24 - Difratogramas do metacaulim submetido aos cálculos das integrais. a) somente a área cristalina após cálculo das integrais; e b) a área total.

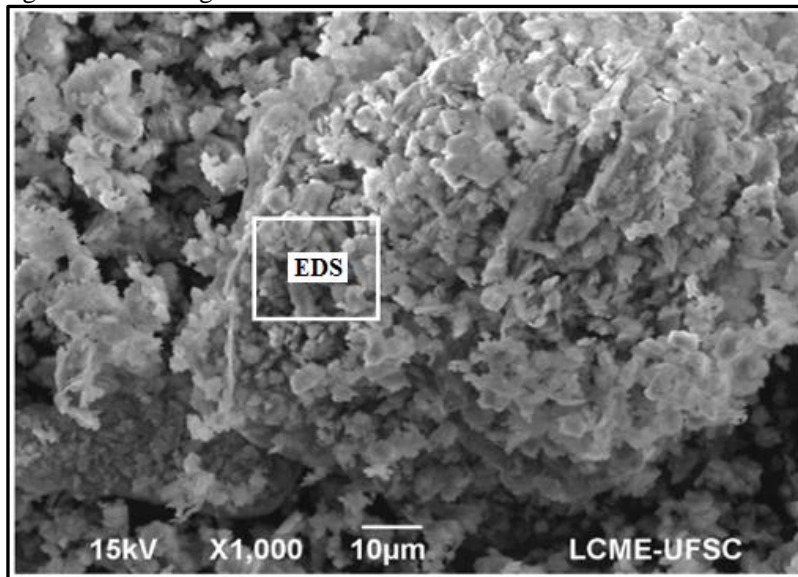


Fonte: a autora.

#### 4.2.4 Análises de MEV para o metacaulim

A micrografia de MEV apresentada na Figura 25 demonstra que a estrutura das partículas do metacaulim é majoritariamente desorganizada devido à desidroxilação do caulim, ou seja, não é possível observar as folhas tetraédricas e octaédricas características da caulinita *in natura*.

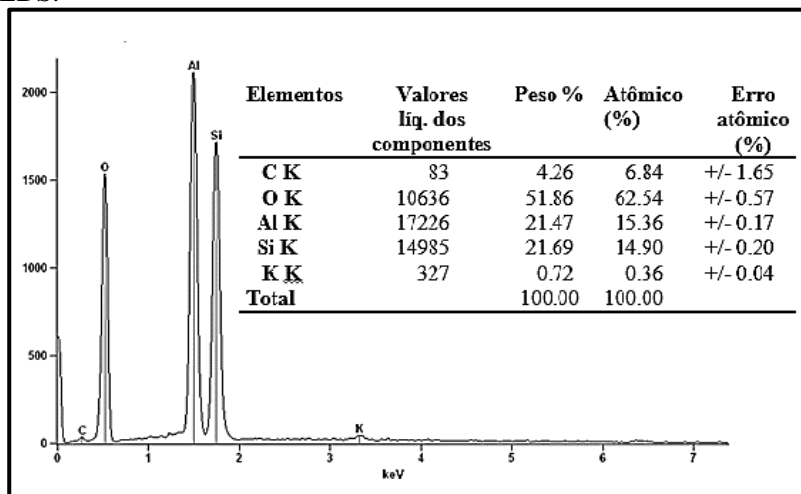
Figura 25 - Micrografia obtida em MEV do metacaulim.



Fonte: a autora.

Através da análise química qualitativa e semi-quantitativa do metacaulim, Figura 26, obtida através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), na região demarcada da Figura 25, foi possível obter informações da composição química da estrutura do metacaulim da área analisada. Destacam-se em maior percentual os elementos de Si e Al.

Figura 26 - Análise química semi-quantitativa do metacaulim obtida por EDS.

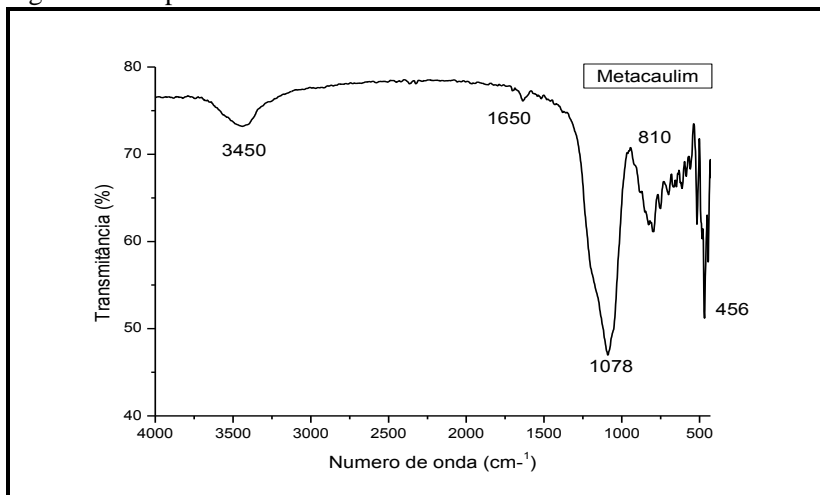


Fonte: a autora.

#### 4.2.5 Análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do Metacaulim

As bandas vibracionais do espectro de FTIR apresentadas na Figura 27 estão associadas com estruturas características do metacaulim. As bandas de vibração presentes nas regiões de  $3450\text{ cm}^{-1}$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à água adsorvida na estrutura. As bandas entre  $1000$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às impurezas do quartzo presente na amostra (BARBOSA; MACKENZIE; TRAUMATURGO, 1999). Um alongamento do Si-O apresenta bandas vibracionais próximas de  $1050\text{ cm}^{-1}$  e  $1088\text{ cm}^{-1}$ . As vibrações referentes as ligações de Si-O-Al pode ser visualizadas na região de  $810\text{ cm}^{-1}$  com flexão vibracional na região de  $450\text{ cm}^{-1}$  (BARBOSA; MACKENZIE; TRAUMATURGO, 1999).

Figura 27 - Espectro de FTIR do metacaulim.



Fonte: a autora.

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS CARACTERIZAÇÕES DOS GEOPOLÍMEROS

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos a partir das análises realizadas das amostras GSMP e GCMP. Neste trabalho procurou-se elaborar uma formulação que permitisse utilizar os geopolímeros como cimento para diversos processos. Por isso, optou-se pela cura em temperatura ambiente, a utilização de aluminossilicatos provindos de resíduos industriais.

Foi possível observar, através dos resultados das análises que serão apresentadas a seguir que existem limites suportáveis para a adição de metais pesados na matriz geopolimérica, principalmente resíduos que se encontram em solução, pois a água da solução pode interferir na reação de geopolimerização. A água em excesso age como um dispersante. Para que a reação de síntese ocorra, um dos fatores importantes é o contato entre os reagentes. Por esse motivo, para não exceder as proporções de água no meio reacional, foram necessários alguns experimentos preliminares para ajustar a formulação e evitar a adição em excesso da solução RCMP, pois descaracterizaria a matriz do cimento geopolimérico.

Convém lembrar que não foi testada a adição de metais pesados em estado sólido. Somente metais pesados em solução foram



adicionados e, por isso, não é possível afirmar que matrizes dopadas com metais pesados em outro estado reajam da mesma forma. No entanto, a viabilidade de imobilizar metais em solução é bastante promissora, considerando-se que existe grande quantidade de resíduos de metais pesados em solução, os quais, não sendo possíveis outros tratamentos, necessitam de alternativas seguras para serem retirados de circulação.

A possibilidade de evaporação por tratamento térmico da água residual contida em soluções ricas em metais pesados seria uma alternativa para concentrar os metais e facilitar a imobilização em matrizes de cimento. Entretanto, isto provocaria a volatilização de alguns elementos, exigindo o uso de outras técnicas e equipamentos apropriados para contenção, dificultando o processo.

Ao longo desta seção serão descritos os resultados das análises realizadas para caracterizar as amostras geopoliméricas.

#### 4.3.1 Análises de DRX das amostras GSMP

Uma consideração importante acerca dos resultados e análises de DRX dos materiais geopoliméricos refere-se à presença da região amorfa “corcunda” ou “halo” deslocada na região próxima a valores de  $2\theta$  entre  $25^\circ$  e  $30^\circ$ . Independente das condições de síntese, da escolha da matéria-prima e das condições de temperatura de cura, essa região sempre se destaca se houver processos geopoliméricos. Por isso, o uso da técnica DRX é essencial para avaliar, identificar e comparar a matriz geopolimérica com a matéria-prima antes e após a ativação alcalina (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005).

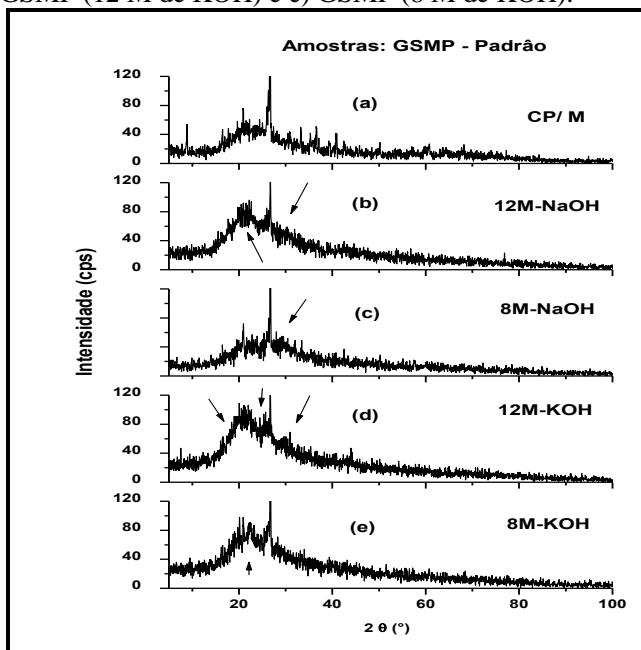
Assim, por meio dos resultados da análise de DRX, foram identificadas algumas diferenças na altura e na posição dos picos cristalinos do material de origem, antes e após a geopolimerização. As amostras submetidas à análise de DRX dos materiais geopoliméricos apresentaram diferentes graus de dissolução dos materiais cristalinos. Vários picos sofreram alterações após a ativação e formação da matriz, evidenciando a transformação do silicato de alumínio que se encontrava em parte cristalino, transformando-se em geopolimeros amorfos (AL-ZBOON; AL-HARAHSEH; HANI, 2011).

A Figura 28 apresenta os resultados das análises de DRX realizadas em uma amostra de cinza pesada/metacaulim (CP/M) e em amostras GSMP. A Figura 28 (a) mostra o difratograma CP/M antes da ativação alcalina. As Figuras 28 (b) e (c) são referentes aos

difratogramas obtidos para os geopolímeros sintetizados a partir de CP/M ativado com diferentes concentrações de NaOH e as Figuras 28 (d) e (e) foram obtidos com a CP/M ativada com KOH. Uma das características que indicam a formação da matriz geopolimérica são as alterações que ocorrem na fase amorfa, com deslocamento do halo amorfo e diminuição dos picos cristalinos.

Todas as amostras sintetizadas apresentaram mudanças microestruturais. No entanto, as amostras que após a formação da matriz dos geopolímeros apresentaram os maiores halos amorfos e os maiores deslocamentos no ângulo  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ), foram as amostras da Figura 28 (b), (d) e (e), sintetizadas com 12 M de KOH, 12 M de NaOH e 8 M de KOH, respectivamente, conforme informações obtidas pelos resultados das análises de DRX. A amostra sintetizada com 8 M de NaOH sofreu dissolução da CP/M, porém, o que observa-se pelos difratograma da Figura 28 (c) é que a matriz geopolimérica se formou em menor grau, provavelmente devido a menores concentrações molares do ativador.

Figura 28 - Difratogramas de DRX das amostras de GSMP: a) CP/M antes da ativação; b) GSMP (12 M de NaOH); c) GSMP (8 M de NaOH); d) GSMP (12 M de KOH) e e) GSMP (8 M de KOH).

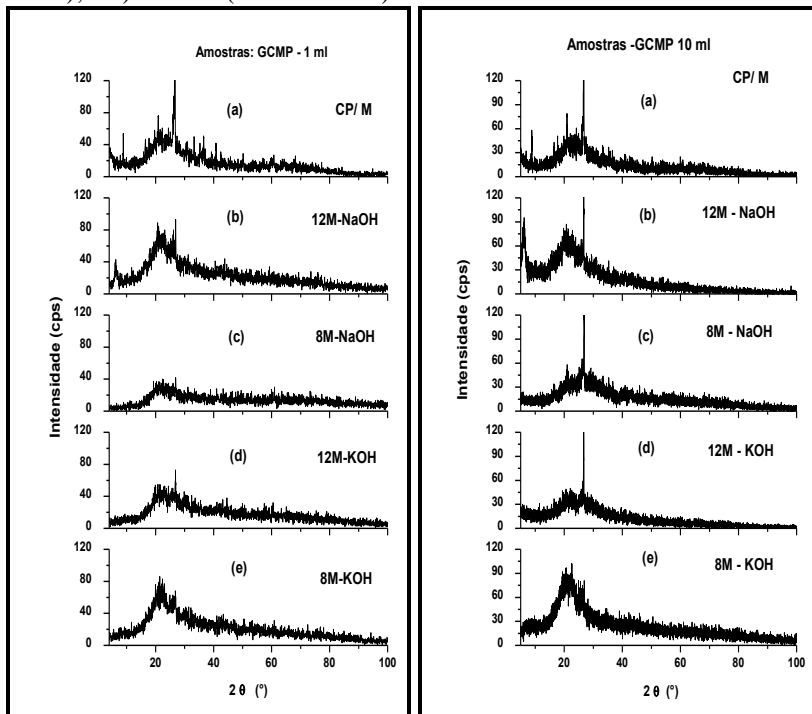


Fonte: a autora.

A Figura 29 (1) corresponde aos difratogramas das amostras GCMP sintetizadas com a adição de 1 ml da solução RCMP e os resultados indicaram que as mudanças na microestrutura do material foram semelhantes aos da amostra padrão (GSMP) da Figura 28. No entanto, o que se observou é que pequenas proporções de metais parecem favorecer a dissolução das fases cristalinas, pois praticamente eliminaram-se os picos cristalinos (Figura 29 (1)), quando comparados com a matéria-prima antes da ativação. Porém, o grau de geopolimerização, que pode ser identificado através das saliências e modificações no halo amorfo, demonstrou melhores resultados nas amostras da Figura (b) e (e).

Os difratogramas de DRX da Figura 29 (2) (b), (c), (d) e (e) são referentes as amostras de GCMP sintetizadas com a adição de 10 ml da solução RCMP. De acordo com os resultados, pode-se inferir que, estas foram as amostras que apresentaram características semelhantes aos apresentados nas amostras GSMP, principalmente, a amostra sintetizada com 8 mols/L de KOH. Observa-se que ocorrem mudanças significativas na estrutura do material após a ativação alcalina. Esses resultados demonstraram que a adição de 10 ml da solução RCMP não prejudicou o desenvolvimento da estrutura do gel de aluminossilicato amorfo.

Figura 29 - Difratogramas das amostras GCMP com adição de 1 ml (1) e 10 ml (2) da solução de RCMP: a) CP/M antes da ativação; b) GCMP (12 M de NaOH); c) GCMP (8 M de NaOH); d) GCMP (12 M de KOH); e e) GCMP (8 M de KOH)



Fonte: a autora.

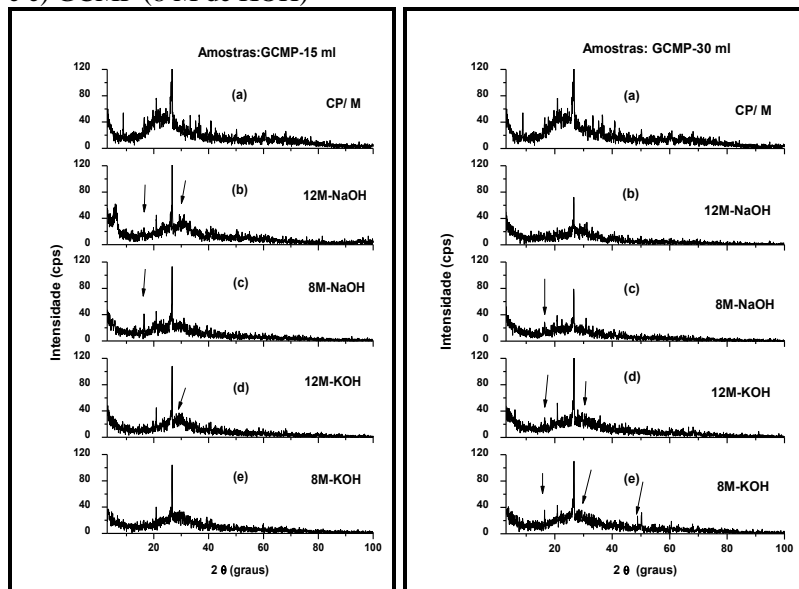
A Figura 30 (1) apresenta os resultados das análises de DRX das amostras GCMP sintetizadas com a adição de 15 ml de solução RCMP e a Figura 30 (2) os difratogramas GCMP sintetizados com a adição de 30 ml da solução RCMP.

As amostras apresentadas nos difratogramas da Figura 30 (1 (b), (c) e (d)) referentes aos GCMP sintetizados com a adição de 15 ml da solução RCMP sofreram forte dissolução pois, conforme se pode observar, em todas as amostras GCMP, o halo da região  $2\theta$ ,  $20-35^\circ$  alterou-se estruturalmente. Na letra (b), (d) e (e), referentes as amostras ativadas com 12 M de NaOH, 12 M de KOH e 8 M de KOH, respectivamente, observa-se que o halo maior, ao lado do também maior pico, aproximadamente  $2\theta = 27^\circ$ , passou da direita para a esquerda em relação ao referido pico. No entanto, apesar das mudanças serem

perceptíveis, nos difratogramas das amostras GCMP em relação ao material de origem Figura 30 (1(a)), houve diminuição no tamanho do halo em todas as amostras; assim, é possível supor que a estrutura da matriz geopolimérica tenha sido formada em menores proporções.

Nos difratogramas GCMP apresentados na Figura 30 (2) sintetizados com 30 ml de solução RCMP, as modificações foram semelhante as ocorridas com as amostras GCMP da Figura 30 (1), pois é possível observar, pelas mudanças nas saliências dos halos, forte dissolução ocorrida na estrutura amorfa da CP/M.

Figura 30 - Difratogramas de GCMP sintetizadas com adição de 15 ml (1) e 30 ml da solução de RCMP: a) CP/M antes da ativação; b) GCMP (12 M de NaOH); c) GCMP (8 M de NaOH); d) GCMP (12 M de KOH) e e) GCMP (8 M de KOH)



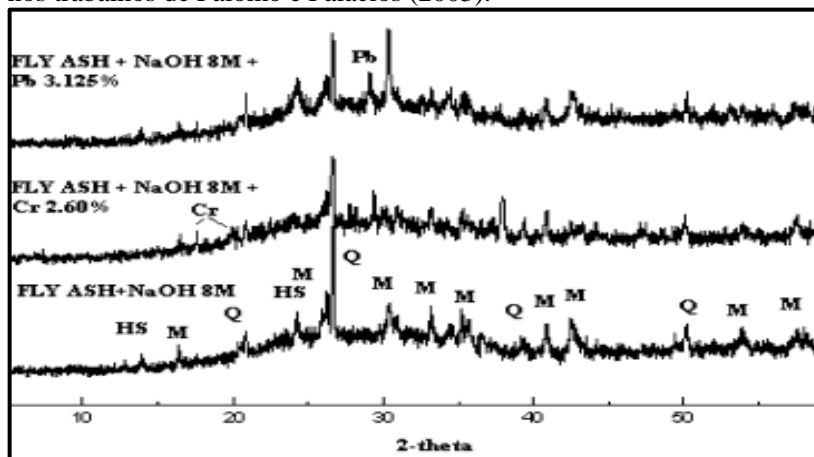
Fonte: a autora.

As mudanças estruturais que ocorrem nas matrizes geopoliméricas são condizentes com os dados da literatura. Segundo Mendonça (2007), os materiais geopoliméricos sofrem mudanças na região amorfa dos difratogramas devido à dissolução das estruturas, promovidas pelos cátions alcalinos e a destruição da estrutura original dos aluminossilicatos para a formação dos géis de aluminossilicatos de sódio, potássio ou outros, dependendo do ativador utilizado.

Os padrões de DRX realizados em matrizes geopoliméricas, embora sejam materiais com características amorfas, podem identificar a extensão da reação em relação ao material de origem e também o aparecimento de novas fases amorfas ou cristalinas. Para Kominitsas et al. (2013) novas fases identificadas nos padrões de DRX podem estar envolvidas com a matéria-prima, com os ânions de ativação e a presença de metais pesados. As mudanças nas fases amorfas são fundamentadas por vários pesquisadores, porém, sobre a fase cristalina Jaarsveld et al. (1999) relata não ocorrer mudanças ao adicionar metais pesados no processo geopolimérico. No entanto, alguns difratogramas apresentaram mudanças na intensidade ou desaparecimento de alguns picos em relação à matéria-prima, sendo que, em algumas amostras analisadas, os picos quase desapareceram totalmente, o que indica variação também na fase cristalina do sólido.

Nos difratogramas da Figura 31 (1) e 31 (2), é possível observar a formação de alguns picos (indicados pelas flechas) característicos da presença dos metais Pb e Cr. Segundo Palomo e Palacios (2003), picos na região de  $2\theta$  entre  $29^\circ$  e  $30^\circ$  podem estar associados com a formação de silicato de chumbo ( $Pb_3SiO_5$ ) e picos na região de  $2\theta$  igual a  $17^\circ$ , pode estar associado com a presença de cromo, conforme pode ser visualizado na Figura 32 dos trabalhos de Palomo e Palacios (2003) e comparado com as amostras de GCMP da Figura 31.

Figura 31 - Identificação de metais pesados em difratogramas obtidos nos trabalhos de Palomo e Palacios (2003).



Fonte: Palomo e Palacios (2003).

No entanto, a presença praticamente imperceptível de picos característicos da formação de novas fases entre os materiais e os metais adicionados, especialmente do Pb que estava em maiores quantidades na solução de RCMP, pode indicar que o Pb pode estar imobilizado fisicamente na estrutura. Porém, não é possível descartar ligações com o Pb ou com outros metais na fase amorfa ou ainda equilibrando as carga na rede tridimensional dos geopolímeros (NIKOLIĆ et al., 2014).

Outros estudos também relatam que o crômio, durante a reação, pode formar cromato de sódio tetrahidratado ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), uma espécie de zeólita hidroxisodalita, fato que foi comprovado por análises de DRX e FTIR, com isso, mostrando que as proporções de sódio foram insuficientes para formar a reação geopolimérica (PALOMO et al., 2008, apud JAARVELD et al. 1997).

Para Zhang et al. (2008) e seus colaboradores os sais mais solúveis são mais dispersos por todo o sistema e podem participar de ligações e os sais menos solúveis ficam intactos ou participam de algumas reações. Portanto, metais pouco solúvel podem ficar apenas encapsulados fisicamente na matriz dos ligantes, neste caso, suscetíveis a lixívia dependendo da permeabilidade e da durabilidade da estrutura do ligante. As informações relatadas por Zhang et al. (2008), reforçam a importância da força da matriz utilizada para contenção de metais pesados. Por isso, é importante avaliar qual o melhor ativador e quais as proporções de metais são suportadas pelas matrizes dos geopolímeros para obter êxito na S/I, em longo prazo.

Através dos resultados dos difratogramas, foi possível observar que as mudanças na fase gel diminuíram com o aumento da solução de RCMP. Porém, não é possível afirmar se a geopolimerização foi prejudicada pela presença dos metais ou pelo excesso de água provindo do RCMP. No entanto, é possível observar características de matrizes geopoliméricas em diferentes graus em todos os difratogramas analisados.

Após a ativação alcalina ocorreu diminuição dos picos dos materiais cristalinos referentes a hematita, a magnetita e a mulita. Os picos referentes ao quartzo foram os que apresentaram menor modificação nos difratogramas das amostras avaliadas.

Na maioria das amostras de GSMP e GCMP, as matrizes ativadas com 8 M de NaOH apresentaram menores halos amorfos após a ativação e, portanto, menores graus de geopolimerização. As amostras com 12 M de NaOH e 12 M de KOH não apresentaram diferenças significativas. As amostras com 8 M de KOH foram as amostras que demonstraram melhor desempenho estrutural e, por isso, podem ser

consideradas como mais viáveis. Esta avaliação está de acordo com os estudos de Zaharaki e Komnitsas (2009) que considera 8 M de KOH a concentração ideal para ativação na produção de geopolímeros.

Para o descarte em aterros industriais de resíduos perigosos, que foram S/I em matrizes de cimento, é importante que materiais sejam submetidos a ensaios de resistência à compressão, com o objetivo de avaliar a eficiência do processo de modo a evitar a lixívia e a solubilidade para o meio ambiente. Para testar a resistência dos geopolímeros foram realizados ensaios de resistência à compressão nas amostras sintetizadas sem e com a incorporação de metais pesados e os resultados serão apresentados no item a seguir.

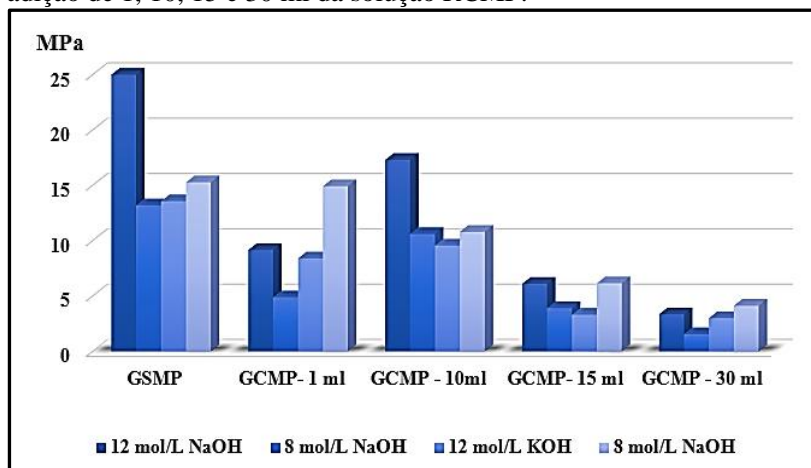
#### 4.3.2 Ensaios de resistência à compressão dos geopolímeros

As amostras de geopolímeros sintetizadas para este estudo foram preparadas somente na forma de pasta e curadas em temperatura ambiente. Sendo assim, primeiramente é importante destacar que a resistência à compressão de pastas geopoliméricas é significativamente menor do que a resistência à compressão de argamassas geopoliméricas, independentemente do tipo de agregado (TORRALBA; GOMES, JALALI, 2007).

Na Figura 32 estão apresentados os valores de resistência à compressão das amostras geopoliméricas GSMP e GCMP (com a adição de 1, 10, 15 e ml de solução RCMP) sintetizadas com diferentes concentrações e tipos de agentes ativadores. Os corpos de prova foram submetidos aos ensaios com 28 dias de cura e em temperatura ambiente. Conforme os resultados, as amostras GSMP obtiveram maiores valores de resistência à compressão quando comparadas às amostras GCMP. As amostras GCMP, sintetizadas com 30 ml da solução de metais pesados apresentaram a menor resistência à compressão. As amostras sintetizadas com 8 M de KOH, após a adição da solução RCMP, apresentaram as maiores resistências à compressão.



Figura 32 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão, realizados com 28 dias de cura, nas amostras GSMP e GCMP com a adição de 1, 10, 15 e 30 ml da solução RCMP.



Fonte: a autora.

Nos processos de síntese dos GSMP a secagem e o endurecimento da estrutura ocorrem em menor tempo. Nas amostras GCMP o aumento da resistência mecânica ocorreu de forma proporcional à quantidade de solução RCMP adicionados ao processo de polimerização. Quanto maior o volume da solução de metal adicionado, menor a resistência da matriz geopolimérica. Segundo Komnitsas et al., (2012) a adição de 3% em massa de metais na formulação diminuiu em cerca de 70% a resistência dos materiais geopoliméricos. Na presença de mais de 1% em peso de sais de Cu, Cr e Ni, houve diminuição acentuada da resistência e em porcentagens mais altas a estrutura praticamente não foi formada. O mesmo relata que o Pb parece afetar menos a estrutura do material (KOMNITSAS; ZAHARAKI; BARTZAS, 2013). Lee et al. (2016) relataram em seus estudos que as contaminadas com Pb apresentaram maior resistência, porém, em determinadas proporções, pois quanto maior o teor de Pb adicionado na matriz dos geopolímeros, menor a resistência. Estas informações estão de acordo com a hipótese do Pb estar ligado quimicamente na estrutura do geopolímero, substituindo o  $\text{Na}^+$  e/ou  $\text{K}^+$  no equilíbrio das cargas de alumínio nos tetraedros (LEE, et al., 2016). De acordo com esta hipótese, a inserção de Pb pode estar causando modificações químicas na estrutura dos geopolímeros. Van Jaarsveld e Van Deventer (1999)

relatam em seus estudos que a adição de Pb fortalece a estrutura dos materiais geopoliméricos, porém, o cobre (Cu) não produz o mesmo efeito.

Algumas evidências sugerem que os metais pesados, de algum modo, afetam o processo de hidratação dos cimentos. Porém, o que se almeja é uma matriz cimentícia, com endurecimento rápido e resistência mecânica superior aos cimentos já existentes, para fornecer alternativas viáveis para imobilização de metais pesados (FERNÁNDEZ, et al.,2014).

Alguns fatores podem afetar o desempenho mecânico dos materiais geopoliméricos, entre eles: a proporção de dissolução da fase gel, a relação de dissolução entre Si/Al, a concentração do ativador (XU; VAN DEVENTER, 2000) e tipo de ativador, as proporções de água, a temperatura e o tempo de cura, entre outros. A resistência à compressão máxima, adquirida com cura de 120 °C por 24 horas, após 28 dias, foi de 51,4 MPa. Em temperatura de cura a 40°C, a máxima compressão foi de, aproximadamente, 32 MPa (ARIOZ; ARIOZ; KOCKARA, 2012).

As amostras sintetizadas para este estudo foram curadas em temperatura ambiente, e conforme informação presentes na literatura, o tempo e a temperatura de cura também afetam a resistência à compressão do material: com maior temperatura de cura, haverá maior resistência mecânica dos geopolímeros (HARDJITO; RANGAN, 2006). Porém, apesar dos relatos citados sobre a resistência à compressão mecânica, conforme Shi e Fernández-Jiménez (2006) a contenção de  $Pb^{+2}$  e do  $Cr^{+6}$ , imobilizados em escórias ativadas, não variou significativamente em diferentes temperaturas.

Os fatores e variáveis citados são informações que devem ser consideradas para avaliar a extensão da fase gel e, conseqüentemente, a resistência do material, no decorrer do desenvolvimento e nos resultados finais.

Na presente pesquisa ficou evidente que a inserção da solução RCMP afetou a resistência à compressão dos materiais. Por esse motivo, foram analisados alguns aspectos para tentar elucidar possíveis fatores que podem ter influenciado no processo e diminuído a compressão do material, entre eles:

- 1) o resíduo contendo metais pesados se encontra na fase aquosa e, portanto, em proporções elevadas, a água pode afetar de diversas maneiras a estrutura do material, conforme descrito no item 2.2.3.5 referente à influência da água no material;
- 2) a solução residual continha diferentes elementos metálicos, conforme descrito na Tabela 7 (tópico 3.3.1). Assim, é possível

supor que diferentes metais interagem de diferentes formas na estrutura do material, tanto positiva como negativamente;

- 3) as proporções dos metais poderiam estar acima dos valores suportados pela matriz em estudo, principalmente o Pb, que está em uma concentração alta (12.619,91 mg/l) na solução de RCMP;
- 4) a redução da resistência à compressão em função da adição de elementos pesados também pode estar associada ao fato da solução que contém os metais pesados apresentar alcalinidade (pH 13) e ter auxiliado na dissolução do aluminossilicato. Segundo estudos de Zheng, Wang e Shi (2010), as proporções de ativadores devem ser controladas, não podendo haver muita demanda de metais alcalinos e nem escassez para que não ocorra excesso de dissolução e aumento nas proporções Si/Al. É importante que haja um equilíbrio durante a geopolimerização. A dissolução elevada faz com que ocorra grande quantidade de tetraedros sendo formados para configurar o polímero inorgânico, aumentando o tamanho dos poros e, conseqüentemente, o enfraquecimento da matriz (ZHENG, WANG e SHI, 2010). A formação acelerada provoca o endurecimento rápido e a perda da mobilidade microestrutural prejudicando a passagem do ativador alcalino e dificultando o acesso às partículas que ainda não participaram da reação (BOCA SANTA, 2012);
- 5) o tipo de ativador e as concentrações também podem ter influenciado nos resultados da resistência à compressão. A maioria das amostras ativadas com KOH na concentração de 8 mols/L obtiveram melhores resultados. Acerca dos ativadores, Zaharaki e Komnitasas (2009) conseguiram atingir maior resistência à compressão em suas amostras com 8 mols/L de KOH, verificando que acima desse valor houve enfraquecimento da estrutura. O excesso de ativador pode provocar carbonatação devido à presença dos íons de  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  na superfície em contato com o ar. Nas amostras sintetizadas com NaOH, a resistência mecânica foi inferior à das amostras sintetizadas com KOH. Porém, apesar das diferenças na resistência à compressão, para Malolepsy e Deja (1993), os metais

pesados, como o  $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  e  $Cu^{+6}$ , serão imobilizados independente da escolha do ativador. Porém, no caso das amostras sintetizadas com 12 mols/L de NaOH, os resultados foram melhores quando comparados aos das amostras sintetizadas com 8 mols/L. O pesquisador Komnitsas, Zaharaki e Bartzas (2013), relatam que, em casos onde há a possibilidade de reação dos íons de potássio ou sódio com outros elementos fora da rede, pode ocorrer a falta na fase gel. Sendo assim, aumentar a concentração da solução alcalina pode compensar a carência dos íons.

Os resultados adquiridos com os ensaios de resistência à compressão são consoantes com os resultados obtidos através das análises de DRX, pois quanto menor a extensão do halo amorfo dos materiais geopoliméricos, quando comparados com a matéria-prima antes da ativação, menor foi a resistência mecânica do material, confirmando a tese de que quanto maior as proporções contendo metais pesados adicionadas na matriz, menor a resistência do material, devido, principalmente, a redução da geopolimerização.

Porém, por se tratar apenas da pasta do cimento e a cura ter sido realizada em temperatura ambiente, os resultados da resistência à compressão das amostras GSMP podem ser consideradas bons. A maioria das amostras GCMP, apesar de perderem resistência à compressão, não inviabilizam o processo, pois foi possível adquirir bons resultados com a inserção de menores proporções da solução RCMP e para serem considerados estáveis para descarte em aterro sanitário. Os materiais imobilizadores devem ter, no mínimo, 0,34 Mpa, de acordo com o Protocolo do Canadá, pois não existe no Brasil legislação específica para resíduos S/I em matrizes de cimentos (MELCHERT, 2012).

Para avaliar a eficiência do processo de solidificação/imobilização de metais pesados na matriz de cimentos geopoliméricos, as amostras sintetizadas foram submetidas a ensaios de lixívia e solubilidade. A seguir serão apresentados os resultados obtidos através da técnica de ICP-MS realizadas nos extratos lixiviados e solubilizados em algumas amostras de geopolímeros.

### 4.3.3 Análises de lixívia e da solubilidade

A natureza do resíduo para ser imobilizado e a matéria-prima utilizada para geopolimerização são fatores determinantes para o sucesso do processo. Nos estudos de solidificação/imobilização (S/I) em matrizes de geopolímeros, foi empregado um resíduo contendo múltiplos metais pesados, com vistas a inferir a possibilidade de imobilização de alguns ou de todos os metais pesados e para obter uma alternativa diferenciada de imobilização para resíduos de metais em solução.

É importante ressaltar que, com a adição da solução de RCPM nas amostras GCPM, as proporções de ativador foram minimamente reduzidas. Entretanto, a alcalinidade do meio reacional continuou alta, pois o pH da solução residual é próximo de 13.

Os processos de S/I dos metais pesados na matriz geopolimérica pode envolver reações químicas entre a matriz tetraédrica do geopolímero e o material a ser imobilizado. Reações físicas também podem ocorrer, com fenômenos de absorção ou por encapsulamento dos metais pesados durante o processo de síntese (SHI; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2006).

A Tabela 14 apresenta os resultados das análises de ICP-MS, realizadas nos extratos lixiviados e solubilizados, obtidos das amostras de GCMP com 8 mols/L de KOH e com 12 mols/L de NaOH, nas quais foram adicionadas 15 e 30 ml da solução RCMP, respectivamente. As amostras citadas foram selecionadas inicialmente por serem consideradas as amostras que apresentaram os melhores resultados de resistência à compressão e as melhores características de geopolimerização observados nos padrões de DRX. Quatro elementos foram selecionados para servir de parâmetro para avaliar a eficiência da imobilização após os ensaios de lixívia e de solubilidade: chumbo (Pb), estanho (Sn), cobre (Cu) e crômio (Cr). Na Tabela 14 (a) estão descritos os limites máximos permitidos pela legislação, publicados pela ABNT-NBR 10004/2004, para os elementos selecionados. Em (b) e (c) foram descritos os resultados da determinação quantitativa dos elementos presentes na lixívia das amostras sintetizadas com 8 mols/L de KOH. Os resultados expostos nas letras (d) e (e) são referentes á análise do extrato lixiviado das amostras GMCP sintetizadas com 12 mols/L de NaOH.

Os resultados preliminares das análises de ICP-MS realizadas nos extratos lixiviados para avaliação qualitativa e quantitativa dos quatro elementos selecionados foram satisfatórios, pois as concentrações

de metais nos meios reacionais foram reduzidas para valores abaixo dos exigidos pela legislação.

Os valores descritos na Tabela 14, item (f), são referentes aos limites máximos permitidos, para os padrões de solubilidade pela legislação vigente para resíduos sólidos, (NBR 10004/2004).

Tabela 14 - Determinação de metais no extrato lixiviado e solubilizado em amostras com 8 M de KOH e com a adição de 15 e 30 ml de solução contendo metais pesados, e amostras com 12 M de NaOH com a adição de 15 e 30 ml de solução contendo metais pesados. Parâmetros avaliados pela NBR-10004.

<b>Elementos (mg/l)</b>	<b>Chumbo</b>	<b>Crômio</b>	<b>Cobre</b>	<b>Estanho</b>
a) Limite Máximo Permitido	1,0	5,0	2,0	-
<b>Extrato Lixiviado</b>				
b) 8 M - KOH (15 ml)	0,045	0,046	0,766	0,05
c) 8M - KOH (30 ml)	0,052	0,074	0,975	0,06
d) 12M - NaOH (15 ml)	0,150	0,055	0,077	0,12
e) 12M - NaOH (30 ml)	0,160	0,083	0,995	0,20
f) Limite Máximo Permitido	0,01	0,05	2,0	-
<b>Extrato Solubilizado</b>				
g) 8 M - KOH (15 ml)	<b>0,037</b>	0,029	0,7	0,4
h) 8M - KOH (30 ml)	<b>0,05</b>	0,05	0,98	0,05
i) 12M - NaOH (15 ml)	0,1	0,05	0,52	0,1
j) 12M - NaOH (30 ml)	<b>0,2</b>	0,06	1,0	0,5

Fonte: a autora.

De acordo com os resultados obtidos, é possível observar que a imobilização dos metais pesados foi alta para todos os metais selecionados, pois a solubilização foi baixa. No entanto, as proporções em mg/l de Pb presente no extrato solubilizado, em todas amostras analisadas, foi superior aos limites máximos permitidos pela NBR 10004. O Cr presente na amostra sintetizada com 12 mols/L de NaOH, onde foram adicionados 30 ml da solução RCMP, também apresentou resultado insatisfatório. Entretanto, mesmo diante de pequenos índices acima dos esperados, pode-se considerar o alto grau de imobilização, conforme foi possível observar nas porcentagens imobilizadas expressas na Tabela 14.

Nas Tabelas 15 e 16 estão descritos os valores comparativos entre os resultados adquiridos na análise de ICP-MS, na solução RCMP

e no extrato lixiviado e solubilizado das amostras GMCP, sintetizadas com 8 mols/L de KOH e 12 mols/L de NaOH. De acordo com os resultados descritos, é possível observar que a imobilização de quase todos os metais analisados foi superior a 99%, com exceção do cromo, que obteve valores percentuais de imobilização um pouco menor que os outros elementos analisados.

Tabela 15 - Determinação de metais no resíduo e no extrato lixiviado (mg/L) e percentual imobilizado em amostras sintetizadas com 8 M de KOH e 12 M de NaOH.

	<b>Solução RCMP antes da S/I</b>	<b>S/I - 8M - KOH- 15 ml</b>	<b>Imobilização (%)</b>	<b>S/I em 8M -KOH- 30 ml</b>	<b>S/I (%)</b>
Pb	12619,91± 20,78	0,045	99,99	0,052	99,99
Sn	2371,07 ± 25,64	0,046	99,99	0,059	99,99
Cu	347,51 ± 3,97	0,766	99,70	0,970	99,70
Cr	2,60 ± 0,05	0,046	98,20	0,074	97,10
	<b>Solução RCMP antes da S/I</b>	<b>S/I -12M NaOH - 15 ml</b>	<b>Imobilização (%)</b>	<b>S/I em 12M NaOH- 30 ml</b>	<b>S/I (%)</b>
Pb	12619,91± 20,78	0,150	99,99	0,160	99,99
Sn	2371,07 ± 25,64	0,120	99,99	0,200	99,90
Cu	347,51 ± 3,97	0,770	99,70	0,990	99,70
Cr	2,60 ± 0,05	0,055	97,80	0,083	96,80

Fonte: a autora.



Tabela 16 - Determinação de metais no resíduo, no extrato solubilizado e percentual imobilizado em amostras sintetizadas com 8 M de KOH e 12 M de NaOH.

<b>Solução RCMP antes da S/I</b>		<b>S/I em 8M – KOH- 15 ml</b>	<b>Imobilização (%)</b>	<b>S/I em 8M – KOH- 30 ml</b>	<b>S/I (%)</b>
Pb	12619,91 ± 20,78	0,037	99,99	0,05	99,9
Sn	2371,07 ± 25,64	0,40	99,99	0,05	99,9
Cu	347,51 ± 3,97	0,70	99,70	0,98	99,7
Cr	2,60 ± 0,05	0,03	98,80	0,05	98,0
<b>Solução RCMP antes da S/I</b>		<b>S/I em 12M NaOH - 15 ml</b>	<b>Imobilização (%)</b>	<b>S/I em 12M NaOH- 30 ml</b>	<b>S/I (%)</b>
Pb	12619,91 ± 20,78	0,10	99,99	0,20	99,99
Sn	2371,07 ± 25,64	0,10	99,99	0,50	99,99
Cu	347,51 ± 3,97	0,52	99,80	1,00	99,70
Cr	2,60 ± 0,05	0,05	98,00	0,06	97,70

Fonte: a autora.

Conforme foi possível observar nos resultados descritos nas Tabelas 14, 15 e 16, os metais testados obtiveram bons resultados de imobilização. Porém, os elementos Pb e Cr de acordo com os resultados da análise ficaram um pouco acima dos valores máximos permitidos pela legislação nas amostras sintetizadas com a adição de 15 e 30 ml da solução de RCMP. Sendo assim, optou-se por avaliar as amostras com a inserção de 10 ml de RCMP com o objetivo de encontrar as melhores proporções para imobilização de metais em geopolímeros nas condições de processamento praticadas. Foi possível observar também que, os melhores resultados de imobilização foram adquiridos com as amostras GCMP sintetizadas com 8 mols/L de KOH. Sendo assim, uma amostra GCMP sintetizada com 8 mols/L de KOH foi selecionada para realizar novos ensaios de lixívia e solubilidade para garantir que os resultados ficassem dentro dos valores máximos permitidos pela NBR 10004/2004.

Os resultados da análise de ICP-MS, realizado no extrato lixiviado e solubilizado da amostra sintetizada com CP/M ativada com 8 mols/L de KOH e com a adição de 10 ml da solução RCMP, estão descritos na Tabela 17.

Tabela 17 – Determinação de metais no resíduo; valores permitidos pela NBR 10004/2004 e valores obtidos no extrato lixiviado e solubilizado da amostra sintetizada com 8 mols/L de KOH com a adição de 10 ml de RCMP.

	<b>Solução RCMP antes da S/I (mg/l)</b>	<b>*LMP -Lixiviado</b>	<b>Extrato lixiviado</b>	<b>S/I (%)</b>
Pb	12619,91± 20,78	1,0	0,018± 0,00044	99,99
Cu	347,51± 3,97	5,0	0,009± 0,00017	99,99
Cr	2,60± 0,05	2,0	0,004± 0,0001	99,99
Fe	0,88 ± 0,04 + **75000 mg/kg	-	0,240± 0,0001	99,99
Ni	0,23± 0,01	-	0,0026± 0,00006	98,87
Zn	7,96± 0,03	-	0,038± 0,0003	99,52
Sn	2371,07± 25,64	-	0,0086± 0,00014	99,99
	<b>Solução RCMP antes da S/I (mg/l)</b>	<b>*LMP-solubilizado</b>	<b>Extrato solubilizado</b>	<b>S/I (%)</b>
Pb	12619,91 ± 20,78	0,01	0,008± 0,00001	99,99
Cu	347,51± 3,97	2,00	0,015± 0,00043	99,99
Cr	2,60 ± 0,05	0,05	0,005± 0,00016	99,80
Fe	0,88 ± 0,04	0,30	0,020± 0,00300	97,72
Ni	0,23 ± 0,01	-	0,006± 0,00004	97,39
Zn	7,96 ± 0,03	5,00	0,0044± 0,00062	99,94
Sn	2371,07± 25,64	-	0,0082± 0,00024	99,99

\*LMP (limite máximo permitido); \*\* óxido de ferro presente na CP para cada 100g da amostra.

Fonte: a autora.

Através dos resultados da análise de ICP-MS foi possível observar que os valores de todos os metais testados ficaram abaixo dos máximos permitidos pela legislação. Sendo assim, pode-se concluir que a adição de 10 ml/L da solução de RCMP foi eficientemente imobilizado na matriz geopolimérica testada. No entanto, assim como descrito pelo pesquisador Komnitsas, et al., (2012), mais estudos devem ser realizados para elucidar os efeitos dos metais na formação da matriz dos geopolímeros, principalmente sobre a forma como os metais estão interagindo com a matriz geopolimérica. O encapsulamento dos metais parece ser o mais provável. Sendo assim, o grau de encapsulação dependerá da quantidade da fase gel formada e das proporções de metais inseridas no processo (KOMNITSAS; ZAHARAKI; BARTZAS, 2013).

Diante dos resultados obtidos com o processo de S/I em matrizes geopoliméricas, ficou evidente que de alguma maneira ocorre a interação dos metais pesados com a matriz do cimento geopolimérico. Phair, Deventer e Snith (2004) testaram a imobilização de Pb e Cu e concluíram que os metais não ficam exclusivamente encapsulados de modo fisicamente na estrutura geopolimérica, mas contribuem para o aparecimento de uma nova fase por participarem de reações do tipo Cu-Al-Si. Observaram, ainda, que a concentração do cátion alcalino foi fundamental para o sucesso na imobilização do Pb quimicamente; no entanto, a imobilização do Cu obteve a mesma eficiência devido às características físicas, podendo ser citado como, por exemplo, o tamanho do íon.

Van Jaarsveld e Van Deventer (1997), observaram em seus trabalhos que os mecanismos que mantêm o chumbo aprisionado na matriz do cimento podem estar ligados a processos de difusão ou a mecanismos mais complexos envolvendo fatores físicos, como o encapsulamento ou químicos, por meio de ligações. Relatam, ainda, que suas experiências na imobilização de cromo em matriz geopolimérica não foram bem sucedidas, pois não houve o endurecimento da matriz e, conseqüentemente, a lixívia do cromo foi alta.

Para Van Jaarsveld e Van Deventer (1997), uma explicação para a eficiência na imobilização do chumbo é a formação de reações pouco solúveis de silicatos de chumbo do tipo  $Pb_3SiO_5$ . Sendo assim, a lixívia do chumbo apresentou pequenas partículas em partes por bilhão. O Zn, Cd, Cr e Pb foram também testados nos estudos de Malolepsy et al. (1993) e houve elevada imobilização dos metais pesados.

Segundo Fernández-Jiménez et al. (2004) que em seus estudos utilizaram arsênio para testes de imobilização em geopolímeros produzidos com cinzas leves ativas. A imobilização de arsênio na

estrutura geopolimérica ocorreu, provavelmente, devido a uma ligação química com ferro presente nas cinzas leves, disponível na fase aquosa, em vez de quimicamente encapsulado.

Al-zboon, Al-Harashseh e Hani (2011) realizaram a remoção de Pb em geopolímeros, utilizando uma solução padrão de 1000 ppm de Pb e descreveu a obteve eficiência de de 90,6%. Bankowski; Zoua e Hodgesb (2004), por exemplo, relatam o potencial de imobilização de alguns elementos químicos em matrizes geopoliméricas e que houve a redução na lixívia para o arsênio de, aproximadamente, 98%; a redução do selênio e estrôncio foi de 96% e a redução máxima do bário foi de 80%. Os mesmos estudos mostram que as taxas de lixívia são diretamente proporcionais à quantidades de cinzas adicionadas na matriz, pois as cinzas volantes dissolvidas formarão as reações de geopolimerização. Arioiz, Arioiz e Kockara (2012) também conseguiram resultados positivos na imobilização de arsênio e mercúrio em matrizes geopoliméricas.

Os dados de outros ensaios e análises realizadas como, por exemplo, a resistência à compressão e também pelas características morfológicas visualizadas nas micrografias obtidas em MEV, permitiram concluir que existe uma capacidade de S/I dos metais na matriz geopolimérica antes da deterioração e, conseqüentemente, do aumento da lixívia nas condições de processamento praticadas. Não se tem certeza, conforme relatado nos resultados de DRX, se a imobilização na estrutura dos geopolímeros é física ou química. Porém as matrizes que apresentaram maior porosidade também apresentaram valores de lixívia aumentados, resultados que estão de acordo com os estudos de Nikolić et al., (2014). Estes dados também estão de acordo com os ensaios de lixívia e solubilidade realizados nas amostras para a presente tese, pois foi observado que nas amostras com a adição de 30 ml de RCMP os valores de metais encontrados na lixívia foram maiores.

Porém, em menores proporções, os resultados da S/I de metais em matrizes geopoliméricas, indicaram alto potencial de contenção dos metais pesados. Para melhorar os resultados foram necessários ajustes nas proporções da solução de metais adicionadas à matriz geopolimérica. As amostras analisadas foram produzidas com a adição de 1, 10, 15 e 30 ml de solução RCMP, pois o objetivo foi avaliar os limites suportáveis da matriz. É evidente que maiores quantidades imobilizadas favorecem a retirada dos resíduos de metais de circulação; porém, foi observado que mesmo diminuindo a quantidade de metais por gramas de materiais sólidos, os valores imobilizados trarão benefício ao meio ambiente, pois em 10 kg de cimento geopolimérico

pode-se imobilizar 1 L da solução RCMP, nas concentrações de metais determinadas de acordo com a Tabela 17, utilizando como base de cálculo 10 ml para cada 100 g de cimento.

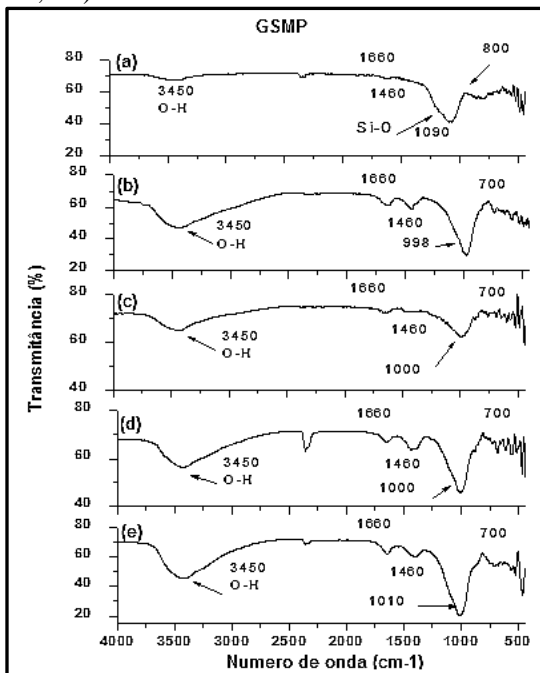
Após a obtenção de bons resultados de imobilização com as amostras GCMP sintetizadas com a adição de 10 ml de RCMP, conforme observado nos resultados apresentados na Tabela 17, as amostras de geopolímeros sintetizadas com 1 ml de solução não foram submetidas a testes de lixívia e solubilização.

A seguir serão apresentados os espectros de FTIR realizados para obter informações sobre possíveis mudanças vibracionais nas bandas características do material, principalmente em decorrência da formação dos tetraedros de polissialatos que formam a matriz geopolimérica.

#### 4.3.4 Análises de FTIR das amostras GSMP e GCMP

A Figura 33 apresenta os espectros de FTIR obtidos para o material antes e após a ativação alcalina. Na Figura 33 (a) é possível observar as principais bandas referentes aos modos vibracionais da cinza pesada e metacaulim. O espectro apresentado na Figura 33 (b) refere-se à amostra de GSMP, sintetizada com 12 mols/L de NaOH; a Figura 33 (c) apresenta o espectro referente à amostra de GSMP sintetizada com 8 mols/L de NaOH; o espectro da Figura 33 (d) refere-se à ativação geopolimérica com 12 mols/L de KOH e na Figura 33 (e) é apresentado o espectro da amostra sintetizada com 8 mols/L de KOH. Os espectros de FTIR apresentaram modificações significativas para as amostras de GSMP após a ativação.

Figura 33 - Espectro de FTIR das amostras de GSMP: a) cinza pesada/metacaulim antes da ativação; b) GSMP ativado com 12 M de NaOH; c) GSMP ativado com 8 M de NaOH; d) GSMP ativado com 12 M de KOH; e) GSMP ativado com 8 M de KOH.



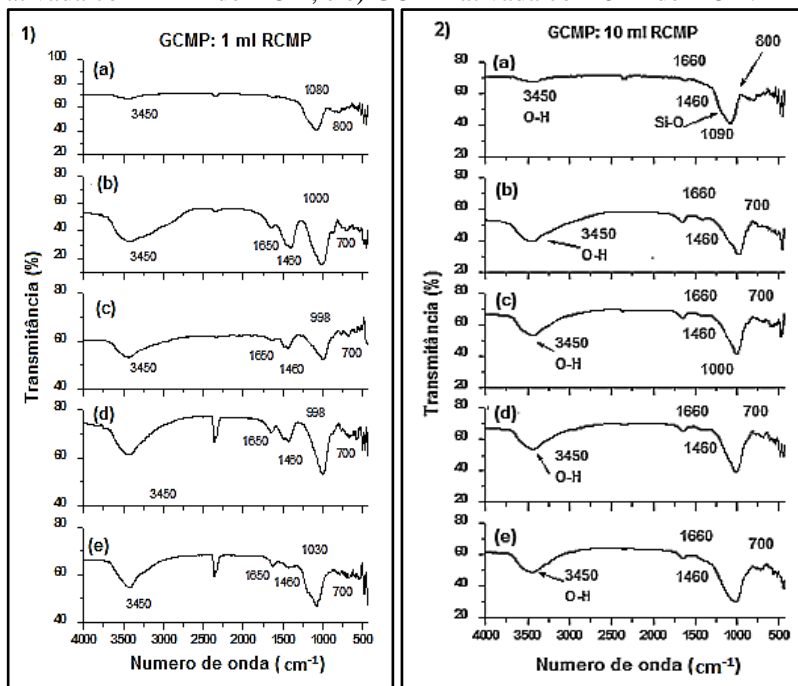
Fonte: a autora.

O deslocamento da banda  $1090\text{ cm}^{-1}$  para  $1000\text{ cm}^{-1}$  é um indicativo que comprova o efeito da geopolimerização após a ativação da CP/M e a referida mudança na posição da banda pode ser observada em todas as amostras sintetizadas. As bandas neste número de onda são características vibracionais das ligações do tipo Si-O-Si e Al-O (QIAN; SUNB; TAY, 2003; SOMNA et al., 2011). Para os compostos sem o processo da ativação, as bandas surgem na região a de  $1090$  a  $1060\text{ cm}^{-1}$ , enquanto nas amostras geopolimerizadas as bandas características destas ligações são deslocadas em  $1000\text{ cm}^{-1}$  (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; PANAGIOTOPOULOU et al., 2007).

As Figuras 34 (1 (a) e 2 (a)) e 35 (1(a) e 2 (a)) apresentam os espectros de FTIR da CP/M. A Figura 34 (1 (b), (c), (d) e (e)) e 34 (2 (b), (c), (d) e (e)) apresenta os espectros de FTIR obtidos para as amostras sintetizadas com a adição de 1 ml e 10 ml da solução de

RCMP, respectivamente. As Figuras 35 (1) e 35 (2) seguem os mesmos parâmetros apresentados na Figura 34, porém com a inserção de 15 ml e 30 ml da solução de metais pesados, respectivamente.

Figura 34 - Espectros de FTIR para as amostras de GCMP sintetizadas com 1 ml (1) e 10 ml (2) da solução RCMP: a) CP/M; b) GCMP ativada com 12 M de NaOH; c) GCMP ativada com 8 M de NaOH; d) GCMP ativada com 12 M de KOH; e) GCMP ativada com 8 M de KOH.



Fonte: a autora.

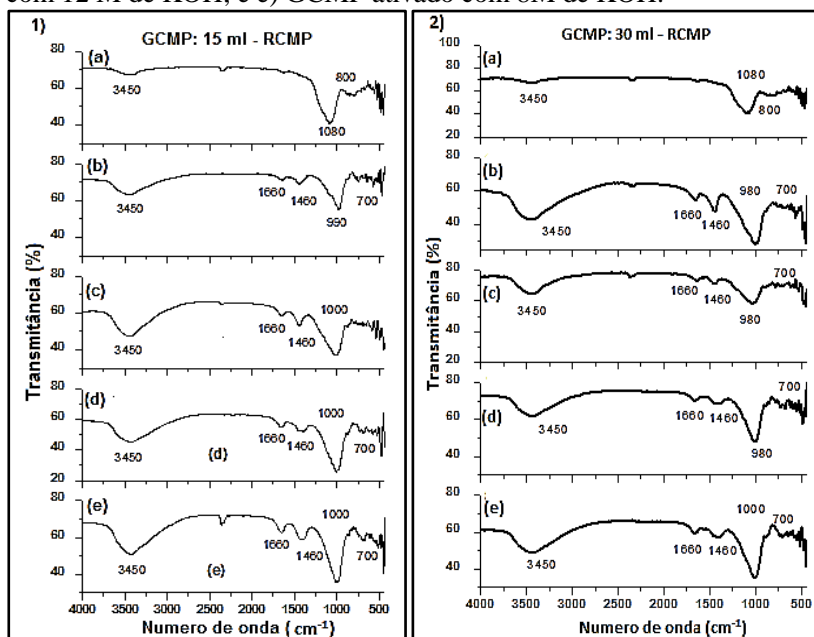
A intensidade das bandas na região de  $1000\text{ cm}^{-1}$  e o deslocamento para regiões mais baixas são dependentes das proporções do gel formado. É nessa região que o  $\text{SiO}_4^{4-}$  é substituído por  $\text{AlO}_4^{-3}$  para formar a rede polimérica. Os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ou outros íons, dependendo do ativador utilizado, equilibram a diferença de carga (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999).

A região entre  $1010\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao Si-O-Si ou Al-O-Si (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER, 1999). Pode ser também nessa região que íons de metais pesados participam da reação e podem



ser imobilizados na matriz geopolimérica em formação. Segundo Ogundiran, Nugteren e Witkamp (2013), o chumbo (Pb) pode equilibrar a carga do déficit de alumínio e promover alterações na rede. O Pb pode deslocar o silício e, ao invés de o silício ser lixiviado, pode formar silicatos de chumbo. O  $Pb_3SiO_5$  já foi encontrado em alguns estudos, sendo que, por ser insolúvel, o silicato de chumbo não é lixiviado da matriz geopolimérica. Quando incorporado, o Pb deixa a matriz mais resistente ao tempo. Desse modo, a incorporação de Pb é favorável ambientalmente, pois retira o Pb que não pode ser recuperado do meio ambiente. Nos espectros de FTIR não é possível identificar bandas referentes à presença de Pb. O crômio pode ser observado em algumas amostras com pequenas bandas na região de  $885\text{ cm}^{-1}$  (PALOMO; PALACIOS, 2003). O pico pequeno em  $852\text{ cm}^{-1}$  no controle geopolimérico é atribuído a Si-OH ou Al-OH (KOMNITSAS; ZAHARAKI; BARTZAS, 2013).

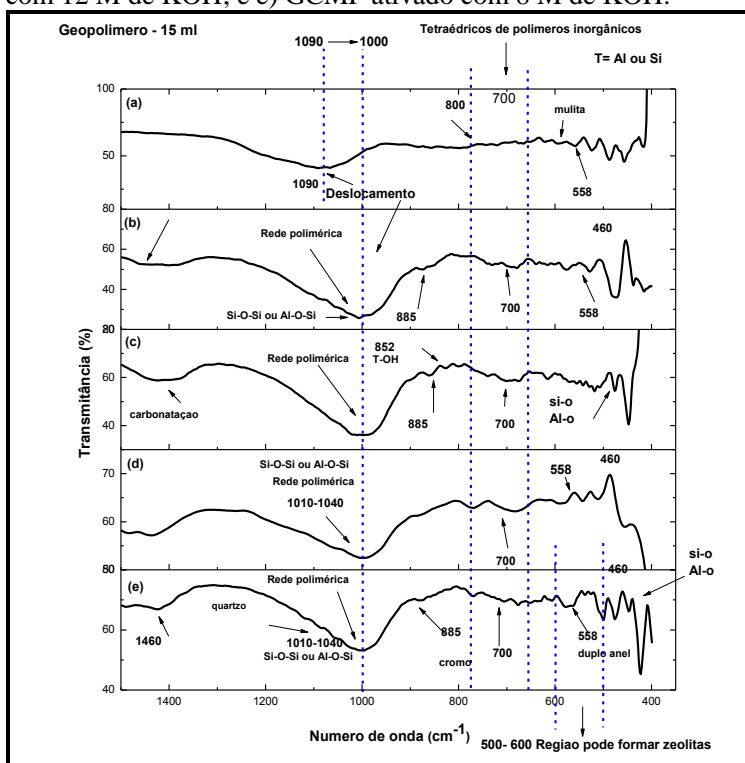
Figura 35 - Espectro de FTIR para as amostras de GCMP sintetizadas com 15 ml (1) e com 30 ml (2) da solução RCMP: a) CP/M; b) GCMP-12 M de NaOH; c) GCMP ativado com 8M de NaOH; d) GCMP ativado com 12 M de KOH; e) GCMP ativado com 8M de KOH.



Fonte: a autora.

Na Figura 36 é possível observar com detalhes as diferenças que ocorrem na matéria-prima após a ativação alcalina nas amostras sintetizadas com 15 ml da solução RCMP. As alterações são referentes as transformações que ocorrem na fonte de aluminossilicato (CP/M) devido à dissolução e formação de nova fase de aluminossilicato amorfo, caracterizada como sendo referente a formação da rede tetraédrica e configurando a matriz dos geopolímeros. As mudanças são bem acentuadas e é possível observar novas fases sendo formadas. Cada amostra possui características diferentes, pois são sintetizadas com diferentes concentrações e tipos de ativador alcalino.

Figura 36 - Detalhes da região espectral entre 400-1500  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras de GCMP sintetizadas com 15 ml da solução contendo metais pesados: a) cinza pesada/metacaulim antes da ativação; b) GCMP - 12 M de NaOH; c) GCMP ativado com 8M de NaOH; d) GCMP ativado com 12 M de KOH; e) GCMP ativado com 8 M de KOH.



Fonte: a autora.

As bandas que aparecem nas regiões entre 1080-1165  $\text{cm}^{-1}$  podem ser referentes à presença do quartzo (LEE; VAN DEVENTER, 2002). Na região de 800  $\text{cm}^{-1}$  são observadas bandas no espectro da cinza/metacaulim referentes aos modos vibracionais do  $\text{AlO}_4$ . Porém, nas amostras geopoliméricas, as bandas desaparecem e uma nova banda pode ser visualizada na região de 700  $\text{cm}^{-1}$ , referente aos tetraedros dos geopolímeros. A banda larga na região entre 1200-800  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à dissolução do aluminossilicato, à alta reatividade para formação do gel de aluminossilicatos e à incorporação do silicatos solúveis (RODRÍGUEZ et al., 2009).

Na região de 775-650  $\text{cm}^{-1}$ , ocorrem algumas vibrações simétricas atribuídas aos tetraedros de polímeros inorgânicos formados; em 558  $\text{cm}^{-1}$  as vibrações podem estar relacionadas ao duplo anel de ligações entre as cadeias cruzadas. O Al octaédrico referente à mulita não reage e a banda vibracional pode ser observada na região de 560  $\text{cm}^{-1}$ . O pico vibracional na região de 460  $\text{cm}^{-1}$  é formado devido ao plano de curvatura de Al-O e Si-O. Se houver carbonatação, uma banda em 1460  $\text{cm}^{-1}$  pode ser observada (ARIOZ; ARIOS; KOCKARA, 2012). Bandas vibracionais situadas na região entre 500-600  $\text{cm}^{-1}$  e atribuída a presença de cristais de zeólita (RODRÍGUEZ et al., 2009). Alguns novos picos formados a 700  $\text{cm}^{-1}$  são relacionados à presença de anéis geopoliméricos (REES; LUKEY; VAN DEVENTER, 2004). Sarkar, Dana e Das (2015) relata que bandas na região de 661, 701 e 732  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionadas com a presença de sodalite em materiais com metacaulim e NaOH.

Devido ao estiramento de OH e H-O-H, provindo de moléculas, surgem bandas nas regiões de 3470-3450  $\text{cm}^{-1}$  e 1665-1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Os resultados de FTIR comprovam que as características de um geopolímero estão presentes em quase todas as amostras. Porém, nas amostras sintetizadas com 8 mols/L de NaOH houve menores alterações na estrutura do material. Esta característica pode ser um indicativo que as proporções do ativador não foram suficientes para que houvesse dissolução total da matéria-prima seguida de geopolimerização, pois, a concentração do ativador vai definir as proporções de partículas de sílica e alumina dissolvidas e lixiviadas, a partir de partículas do material de origem, que ficarão disponíveis para se reorganizarem formando os polímeros inorgânicos (RATTANASAK; CHINDAPRASIRT, 2009) que necessitam de proporções suficientes de  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  para equilibrar a o déficit do  $\text{Al}^{3+}$ .

Os espectros de FTIR indicaram características da geopolimerização, conforme os dados encontrados na literatura

referentes aos sistemas de cimentos ativados alcalinamente com e sem a inserção de metais pesados.

Os resultados adquiridos com as análises de FTIR apresentaram diferenças importantes em determinadas regiões dos espectros características de matrizes geopoliméricas; sendo assim, para avaliar também as características morfológicas das amostras geopoliméricas sem e com a adição de metais pesados, as amostras foram submetidas a análises de MEV e os resultados serão apresentados a seguir. Serão também apresentados os resultados das análises de EDS que foram realizadas para semi quantificar e determinar os elementos presentes em determinada região da amostra dos materiais.










#### 4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos geopolímeros

As micrografias obtidas pela técnica de MEV permitiram obter informações morfológicas da microestrutura das amostras de GSMP e GCMP.

Através dos gráficos obtidos pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) é possível observar a presença do sódio em todas as amostras sintetizadas. O sódio foi utilizado na mistura dos dois ativadores alcalinos, principalmente na composição entre o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{NaOH}$ , e em menores proporções na composição entre o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e o  $\text{KOH}$ .

As estruturas com maior destaque nas micrografias e a região onde foram realizados os ensaios semi quantitativos pela técnica de EDS foram identificadas de acordo com os símbolos descritos na Figura 37.

Figura 37 - Simbologia utilizada para identificação de algumas características obtidas nas microscopias após a cura de 28 dias das amostras GSMP e GCMP.

	<b>Geopolimerização</b>		<b>Trincas</b>
	<b>Características zeolíticas</b>		<b>Poros</b>
	<b>Material que não reagiu</b>		<b>Porosidade</b>
	<b>Carbonatação</b>		<b>Fe (<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>)</b>
	<b>Regiões da análise de EDS</b>		

Fonte: a autora.

As Figuras 38, 39, 40 e 41 apresentam as micrografias obtidas da CP/M e das amostras GSMP, sintetizadas com 8 e 12 mols/L de NaOH e 8 e 12 mols/L de KOH, respectivamente. As imagens revelam aspectos morfológicos muito semelhantes e demonstraram que nos GSMP ocorreu geopolimerização, boa compactação e baixa porosidade, pois a formação das fase gel foi homogênea.

No entanto, em algumas amostras há partículas que não reagiram e ficaram aprisionadas na estrutura geopolimerizada. Conforme explicado em tópicos anteriores sobre os mecanismos da reação, algumas partículas podem ficar retidas pelo gel durante a precipitação do polímero inorgânico. Neste caso, o ativador alcalino não atinge as partículas e não ocorre a continuidade da dissolução.

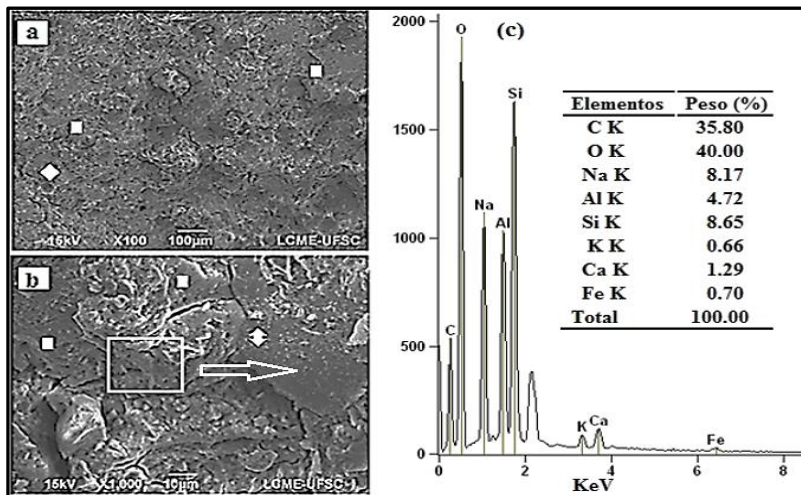
As cinzas pesadas, além do material amorfo, possuem também em sua microestrutura uma grande porcentagem de material cristalino. Sendo assim, uma das características encontrada em amostras sintetizadas com cinzas pesadas são partículas que não reagem totalmente. Esse fato também foi relatado nos estudos de Fernández-Jiménez, Palomo e Criado (2004) com a ativação de cinzas leves. No entanto, a morfologia das partículas de cinzas leves são esféricas e bem formadas e as cinzas pesadas possuem partículas irregulares, ocas, porosas, heterogêneas e apresentam elevadas proporções de pequenos poros com água aderida.

Fernández-Jiménez, Palomo e Criado (2004) relatam ainda que a composição das partículas reflete nos resultados da solidificação, pois algumas regiões das partículas podem barrar a passagem dos reagentes e dos materiais dissolvidos.

A quantidade de partículas disponíveis na reação e o acesso a elas na formação dos polissialatos influencia a geopolimerização e pode afetar a resistência do material sintetizado (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005 apud XU; VAN DEVENTER, 2002). Em grandes proporções, as partículas que não reagiram podem prejudicar a estabilidade da estrutura tridimensional de Si-O-Al e Si-O-Si (CRISTELO et al., 2012).

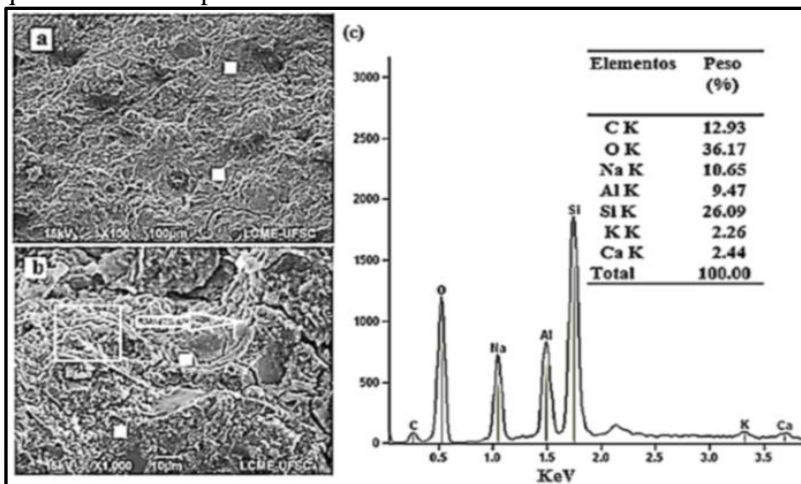
Através das micrografias das Figuras 38 e 39 é possível também observar algumas trincas. Normalmente isso ocorre nas regiões onde existem partículas que não reagiram ou pela diminuição do volume da cinza pesada devido a perda da água durante a secagem (HAQ; PADMANABHAN; LICCIULLI, 2014).

Figura 38 – a e b) micrografias da amostra GSMP ativada com 12 M de NaOH e c) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS.



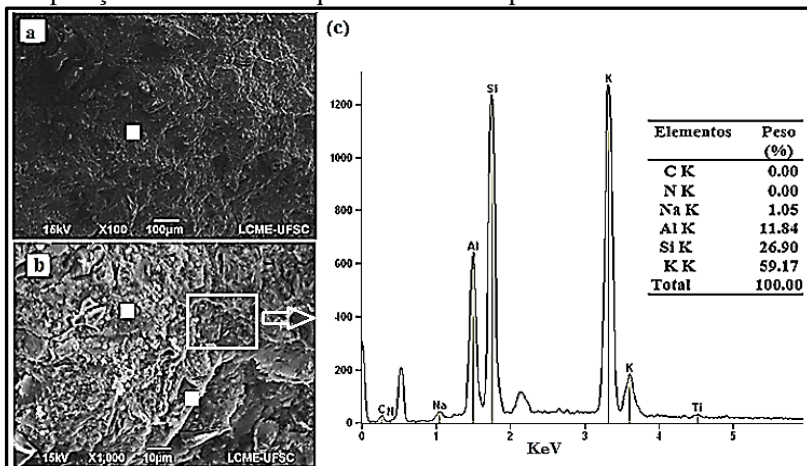
Fonte: a autora. Simbologia de acordo com a Figura 37.

Figura 39 – Micrografias da amostra GSMP ativada 8 M de NaOH: a) superfície; b) fratura da amostra e c) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos por EDS.



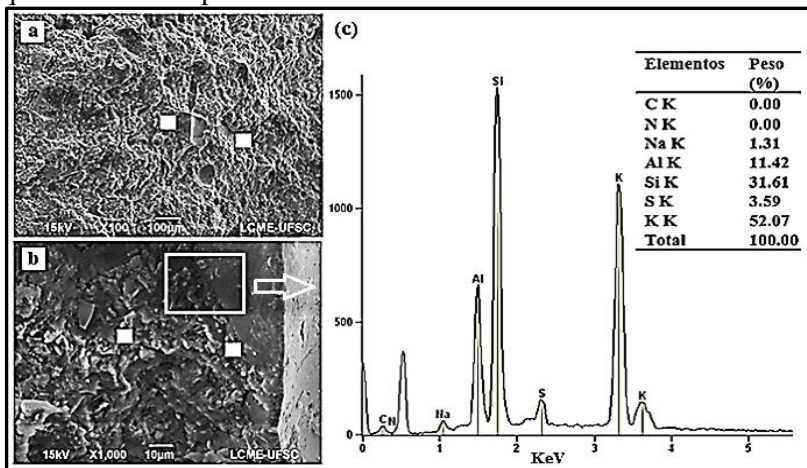
Fonte: a autora. Simbologia conforme a Figura 37.

Figura 40 - Micrografias da amostra GSMP ativada com 12 M de KOH: a) superfície da amostra; b) amostra fraturada; e c) gráfico e tabela da composição dos elementos químicos obtidos pela técnica de EDS.



Fonte: a autora. Simbologia conforme a Figura 37.

Figura 41 - Micrografias da amostra GSMP ativada com 8 M de KOH: a) superfície da amostra; b) fratura; e c) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos por EDS.



Fonte: a autora. Simbologia conforme a Figura 37.

Em todas as amostras sintetizadas, com ou sem metais pesados, é possível observar uma grande variedade morfológica nas estruturas

devido à formação de algumas fases e a composição de diferentes elementos ou moléculas na matéria-prima residual utilizada a partir da queima do carvão mineral e da parte cristalina do metacaulim (ZHANG et al., 2008).

No entanto, na maioria das amostras GSMP e nas amostras GCMP com a adição de 1 e 10 ml da solução RCMP, as partículas irregulares da cinza pesada, após dissolução seguida de geopolimerização, apresentam uma estrutura lisa e uniforme.

As amostras GCMP onde foram adicionadas 1 e 10 ml da solução de RCMP apresentaram resultados semelhantes com as imagens das amostras GSMP, pois houve bom desenvolvimento da estrutura dos geopolímeros, conforme pode-se observar, principalmente, nas Figuras 42, 45, 46, 47, 49, 50 e 51, nas quais os resultados estão de acordo com os resultados de caracterização obtidos em outras análises realizadas.

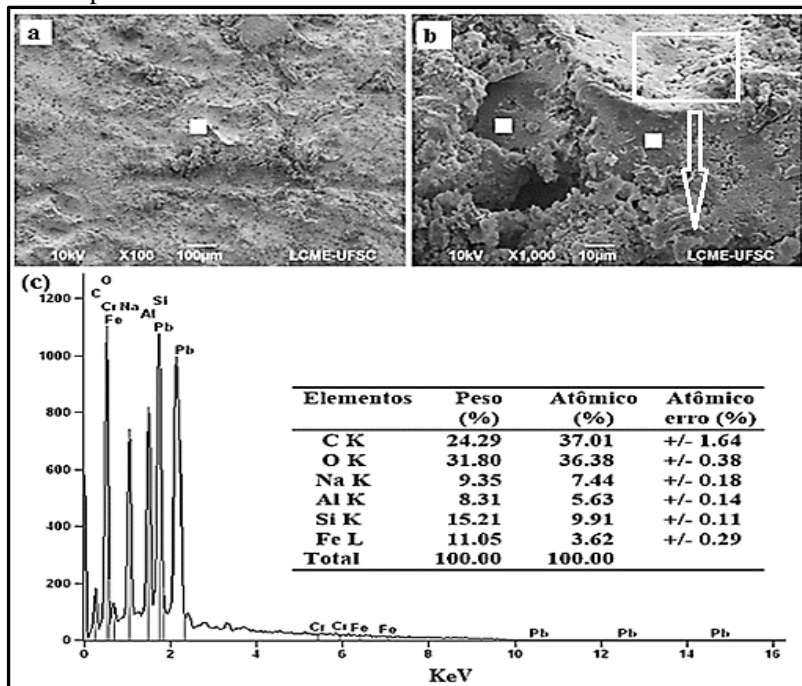
Segundo Zhang et al. (2008), as amostras com a adição de pequenas proporções de Pb (0,5%) apresentam morfologias semelhantes as amostras não contaminadas. Através de mapas elementares, os pesquisadores identificaram que o Pb fica disperso no interior do material geopolimerizado, porém não uniformemente. Contaminações maiores podem levar a segregação do metal. No entanto, o cromo no mapa elementar apresentou-se disperso por toda a amostra.

Uma característica observada em algumas amostras GSMP foi o desaparecimento do elemento ferro. O óxido de ferro foi identificado na cinza pesada conforme descrito no tópico 5.1.5 na Figura 17, porém, na maioria das amostras geopoliméricas o ferro parece ter sido S/I, pois o ferro não foi detectado nas análises de EDS das amostras GSMP. Porém, na maioria das amostras GCMP a presença do ferro foi identificado, conforme pode ser visualizado nos gráficos e tabelas obtidos pela técnica de EDS. Picos do ferro também foram detectados nos difratogramas de DRX, identificado pelos picos de hematita e magnetita.

A Figura 43 apresenta detalhes de alguns achados que condizem com dados da literatura. Na micrografia é possível visualizar pontos que podem ser referentes a presença do óxido de ferro que não reagiu e que foi comprovada pela análise realizada por EDS, conforme gráfico e tabela da Figura 42 (c). O Fe está presente na estrutura como impureza. Aparentemente essa parcela de Fe não participou da reação de geopolimerização (RAZAK et al., 2015) e, neste caso, pode estar encapsulado na matriz geopolimérica.



Figura 42 - Micrografias da amostra GCMP com a adição de 1 ml de RCMP, ativada com 12 M de NaOH: a) superfície da amostra; b) fratura; e c) gráfico e tabela da composição dos elementos químicos obtidos pela técnica de EDS.

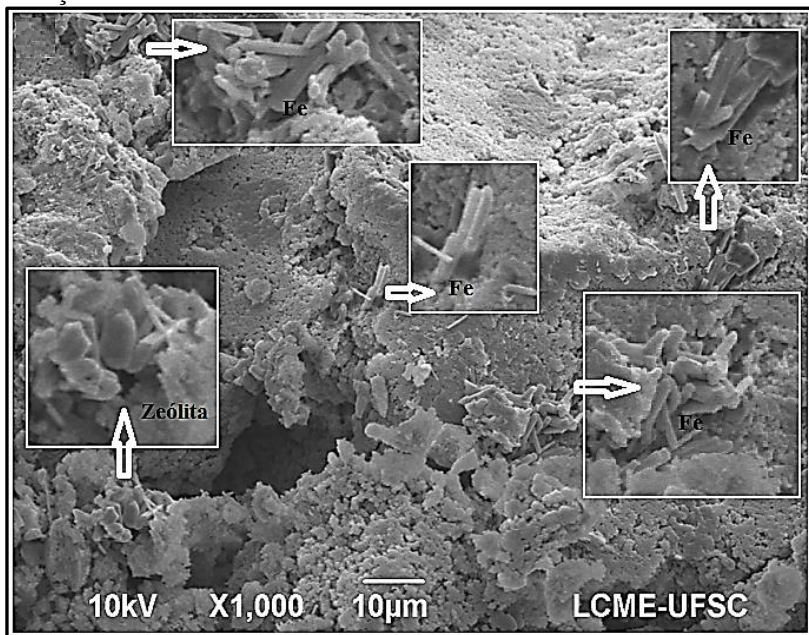


Fonte: a autora.

Devido a semelhança nas condições de síntese entre os processos de geopolimerização e a fase de formação de zeólitas, muitas vezes ocorre a formação de estruturas zeolíticas incorporadas na matriz geopolimérica, entre elas: as zeólitas A e P; a hidroxisodalita; a faujasita; a chabazita; entre outras. A formação de estruturas cristalinas pode estar envolvida com a temperatura de cura; com as condições de síntese; com a velocidade de reação; com o teor de água; com as proporções de ativadores; entre outros fatores que podem levar a formação de cristais durante o processo de geopolimerização (SILVA; CRENSTIL, 2009). Porém, normalmente os cristais zeolíticos são encontrados em temperaturas acima de 40 °C, mas pode ocorrer a presença de alguns tipos de zeólitas em temperaturas baixas (SILVA; CRENSTIL, 2009).

Sarkar, Dana e Das (2015) relatam que a presença de zeólitas do tipo sodalita foram encontradas quando o ativador utilizado era NaOH e a fonte de aluminossilicato era o metacaulim. Os mesmos pesquisadores relatam que Davidovits, na década de 70, também descreveu a formação da sodalite em polissialatos a partir de caulinite.

Figura 43 - Detalhes da micrografia da amostra GCMP sintetizada com a adição de 1 ml de RCMP ativada com 12 M de NaOH.



Fonte: a autora.

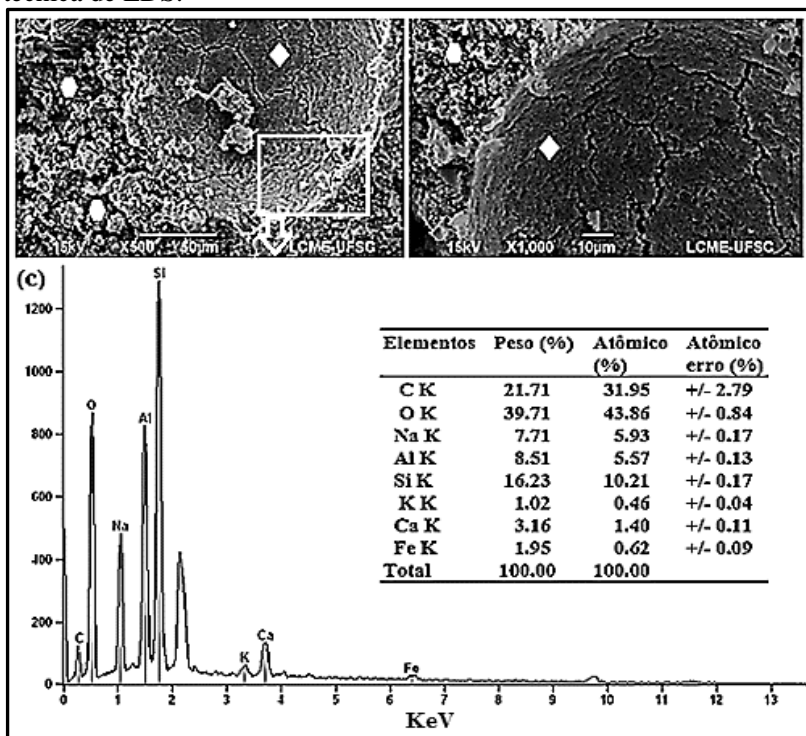
A presença de estruturas cristalinas, semelhantes a zeólitas, também foram detectadas nas micrografias da Figura 46, 53, 54, 56, 57, 59, 62.

A amostra apresentada na micrografia da Figura 44, ativada com 8 mols/L de NaOH, apresenta alta porosidade, trincas e partículas que não reagiram. Uma possível explicação é a baixa concentração do ativador.

As porções de CP/M que não reagem e permanecem na estrutura do material apenas como enchimento, se estiverem presentes em grandes proporções, podem favorecer o enfraquecimento da estrutura. As partículas porosas podem permitir a permeabilidade da

água. Os poros também podem favorecer o enfraquecimento da estrutura e a ruptura da matriz do cimento quando submetidas à ensaios de resistência à compressão. Segundo Cristelo et al. (2012), as propriedades mecânicas também são afetadas pela extensão e continuidade da fase gel que envolve as partículas que não reagem. As matrizes onde a extensão da fase gel e a densidade são maiores e possuem permeabilidade reduzida, inibem também a saída da água durante a secagem e podem causar trincas na estrutura do material (RICKARD; TEMUJIN; RIESSEN, 2012).

Figura 44 - Micrografias da amostra GCMP sintetizadas com a adição de 1 ml de RCMP ativada com 8 M de NaOH: a e b) amostra fraturada; e c) gráfico e tabela da composição dos elementos químicos obtidos pela técnica de EDS.



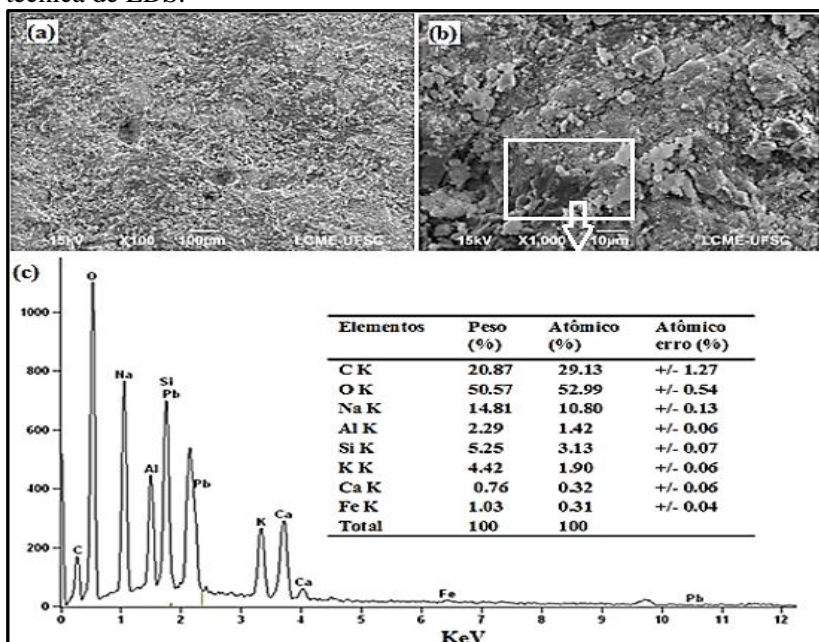
Fonte: a autora. Simbologia conforme a Figura 37.

A porosidade também pode ser observada nas amostras das Figuras 53, 54, 57 e 62.

O controle dos poros pode fornecer diferentes perspectivas de aplicação dos materiais geopoliméricos. Podem ser utilizados com menos poros para fabricação de ferramentas, resinas, entre outros (DAVIDOVITS, 1991), na contenção de metais pesados (BARBIERI; LANCELLOTTI; MICHELAZZI, 2010), ou mais porosos para liberação de drogas lentamente no organismo (FORSGREN et al., 2011). Normalmente uma parte dos poros presente nas amostras é típica de geopolímeros sintetizados com cinzas de carvão mineral, pois as cinzas, conforme citado acima, possuem em sua microestrutura partículas ocas que podem reagir parcialmente ao serem ativadas, formando poros na matriz geopolimérica.

Na figura 45 é possível observar uma matriz mais densa e menos porosa.

Figura 45- Micrografias obtidas pela técnica de MEV, da amostra GCMP com a adição de 1 ml de RCMP, ativada com 12 M de KOH: a) superfície da amostra; b) amostra fraturada e c) gráfico e tabela da composição semi-quantitativa dos elementos químicos de acordo com a técnica de EDS.



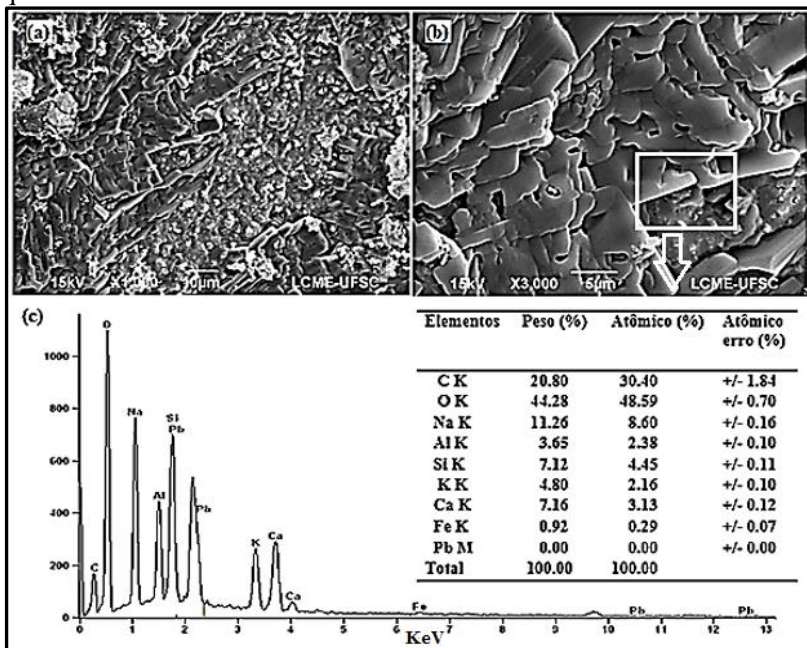
Fonte: a autora. Simbologia conforme a Figura 37.

Sendo assim, é fundamental avaliar a matéria-prima que será ativada para prever o resultados e evitar que o excesso de poros prejudique o resultado final, pois é através dos poros que a água penetra na estrutura e a entrada da água, seja por capilaridade, absorção ou sorvidade, é deletéria para a durabilidade do material (OLIVIA;SARKER; NIKRAZ, 2008).

Nas Figuras 46, 47, 49 e 50 é possível visualizar estruturas sólidas e compactas, indicando que a matriz geopolimérica não foi afetada pela adição da solução de RCMP em pequenas proporções.

Nas Figuras 46 (b) e 47 (c) é possível observar regiões na forma de um gel como se uma parte da estrutura fosse interrompida antes da fase final.

Figura 46 - Micrografias da amostra GCMP com a adição de 1ml de RCMP ativada com 8 M de KOH: a) e b) superfície da amostra e c) gráfico e tabela da composição semi-quantitativa dos elementos químicos de acordo com a técnica de EDS.

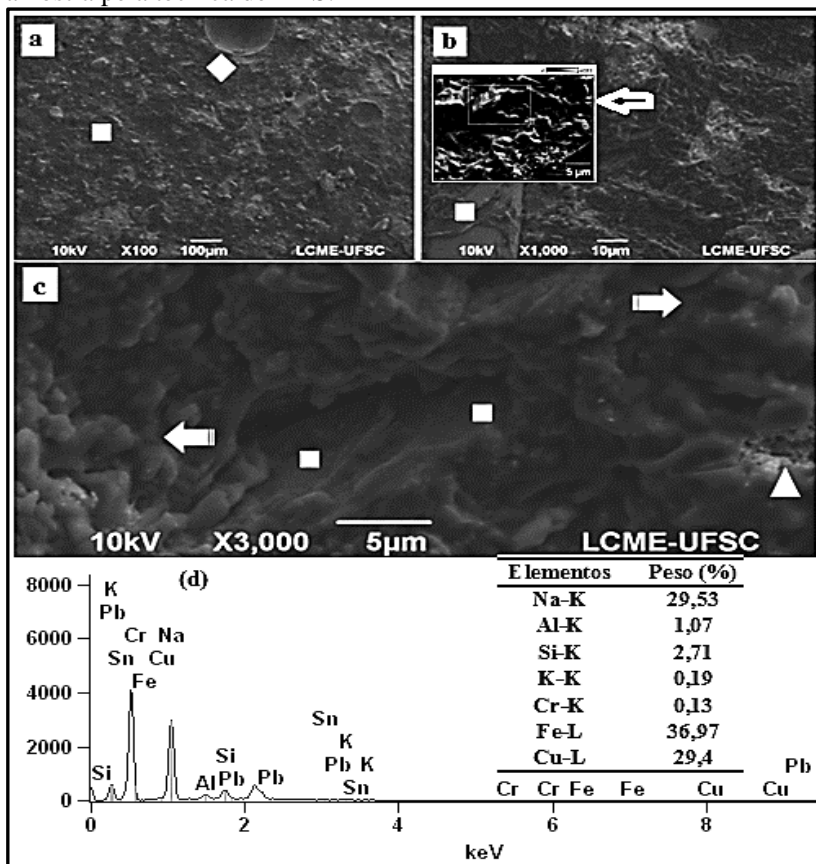


Fonte: a autora.

Através da técnica de EDS realizada na região fraturada da amostra micrografada da Figura 47 (b) é possível visualizar a presença

de grandes proporções de Fe e Cu. O Cr também foi detectado, porém, em pequenas proporções. Os elementos Si e Al aparecem em baixas proporções e o oxigênio não foi detectado. No entanto, no gráfico e tabela da Figura 48, obtido no campo inteiro da amostra 48 (a), observa-se alterações nas proporções dos elementos citados e o aparecimento do oxigênio. Aparentemente os metais estão formando uma cobertura pontual na região analisada da matriz geopolimérica.

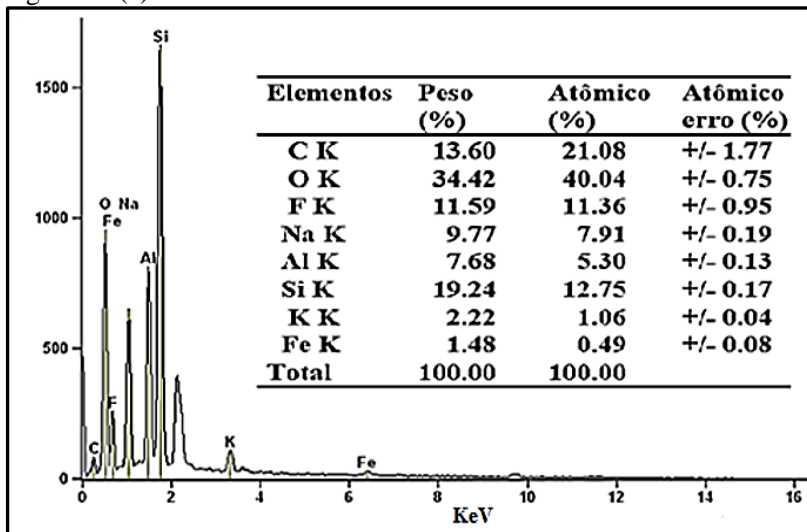
Figura 47 -Micrografias da amostra GCMP com a adição de 10 ml de RCMP ativada com 12 M de NaOH: a) superfície da amostra; b); c) amostra fraturada; e d) gráfico e tabela obtidos na região demarcada da amostra pela técnica de EDS.



Fonte: a autora. Simbologia conforme a Figura 37.



Figura 48 – Análise de EDS obtido no campo inteiro da amostra da Figura 47 (a).

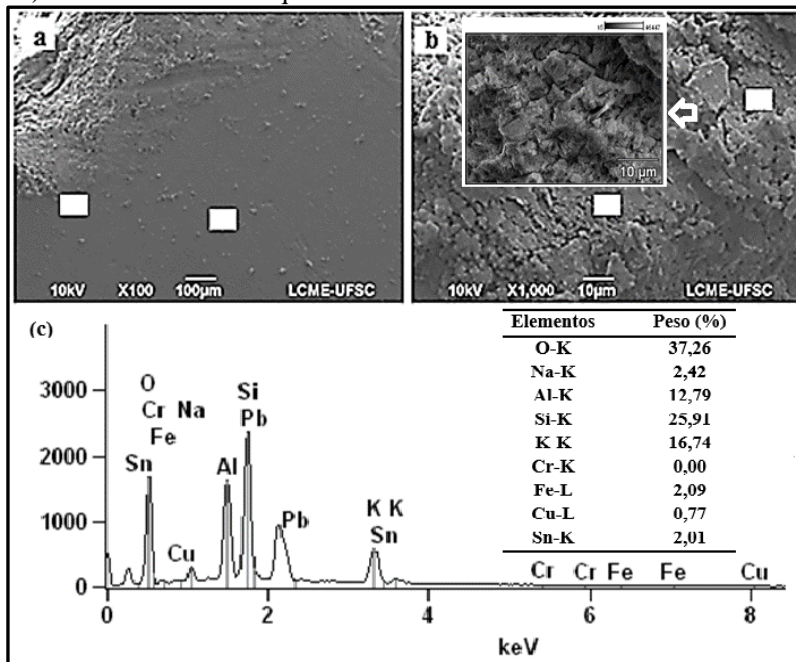


Fonte: a autora.

Na região analisada pela técnica de EDS na Figura 48 (b) é possível observar no gráfico e tabela da Figura 48 (c) o aparecimento proporções de Cu provindos da solução RCMP adicionada na amostra geopolimérica. Pequenas proporções de Sn foram detectadas nas micrografias das Figuras 49 e 50.

Nas micrografias das Figuras 49, 50 e 51 a estrutura da pasta é mais densa e homogênea. O tipo e molaridade do ativador pode estar relacionado com as diferenças estruturais observadas, pois as proporções da adição de metais pesadas foram de 10 ml nas quatro amostras. Portanto, os aspectos observados não podem ser relacionados com a presença de metais pesados na estrutura.

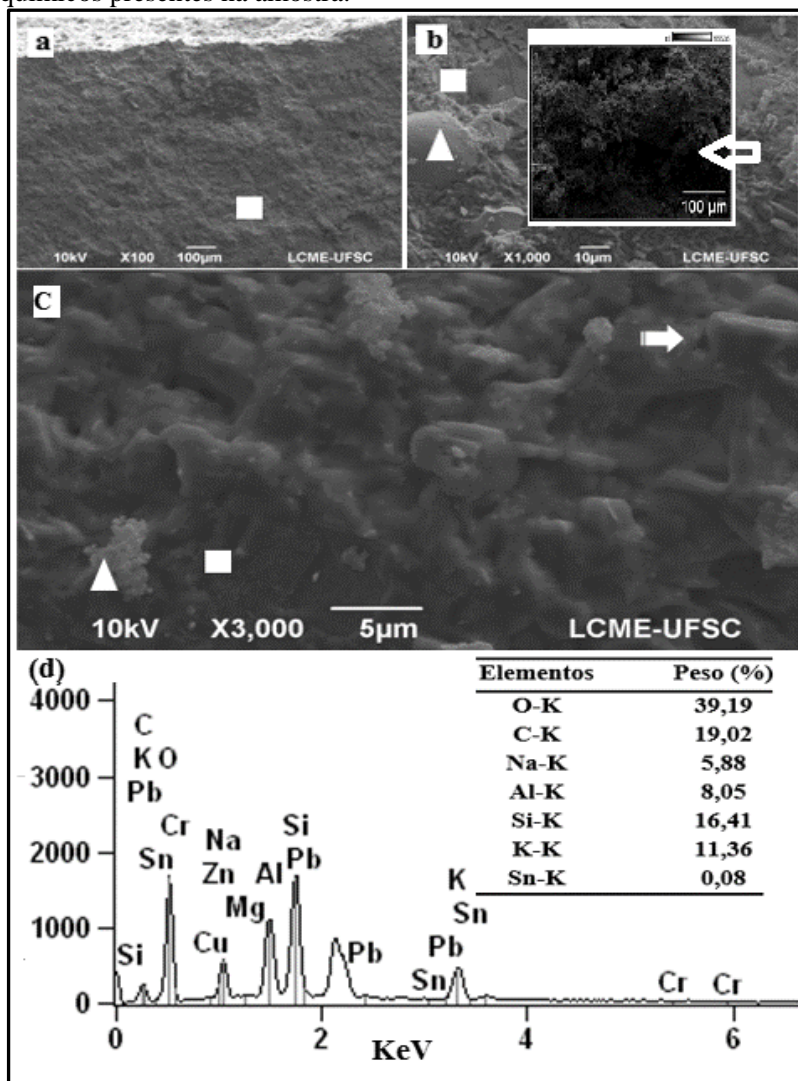
Figura 49 - Micrografias da amostra GCMP com a adição de 10 ml de RCMP e ativada com 8 M de NaOH: a) superfície; b) amostra fraturada e c) EDS dos elementos químicos.



Fonte: a autora.

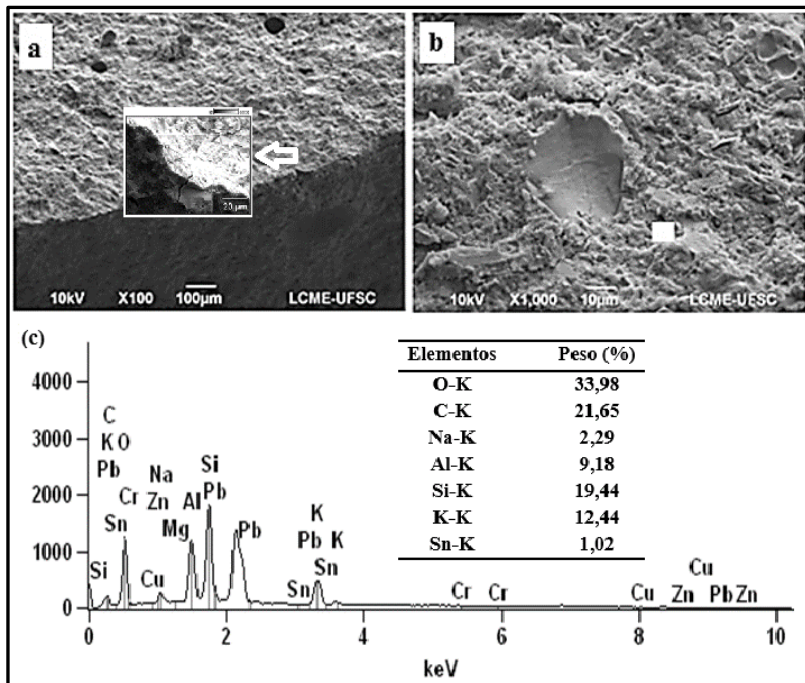


Figura 50 - Micrografias GCMP com a adição de 10 ml de RCMP e com 12 M de KOH: a); b); c) amostra fraturada; e d) EDS dos elementos químicos presentes na amostra.



Fonte: a autora. Simbologia conforme descrito na Figura 37.

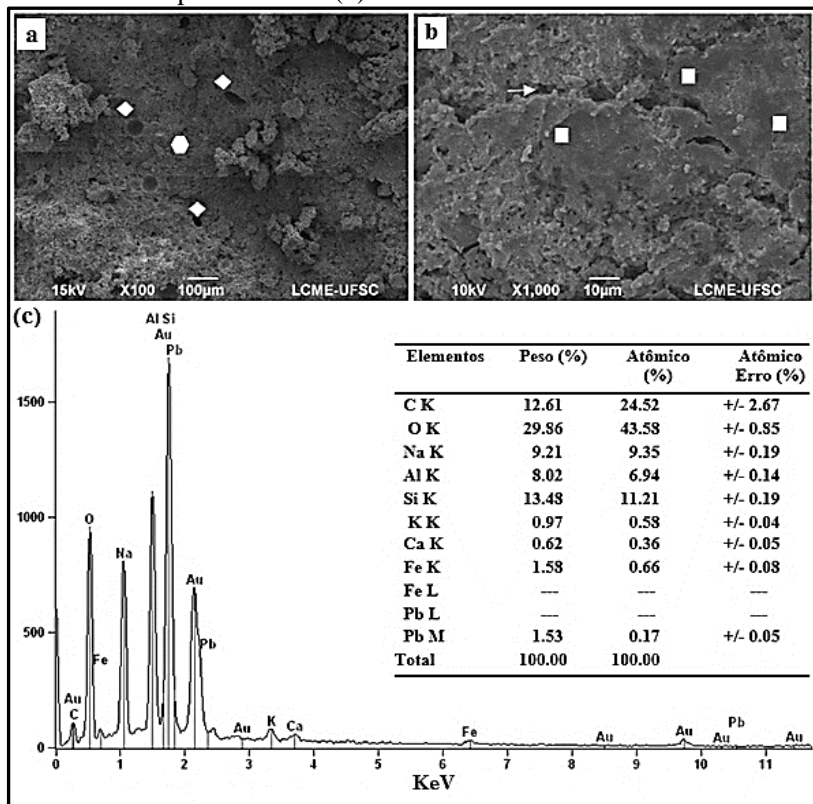
Figura 51 - Micrografias da amostra GCMP sintetizada com a adição de 10 ml de RCMP e ativada com 8 M de KOH: a) e b) amostra fraturada; e c) gráfico e tabela obtidos na região demarcada da amostra pela técnica de EDS.



Fonte: a autora.

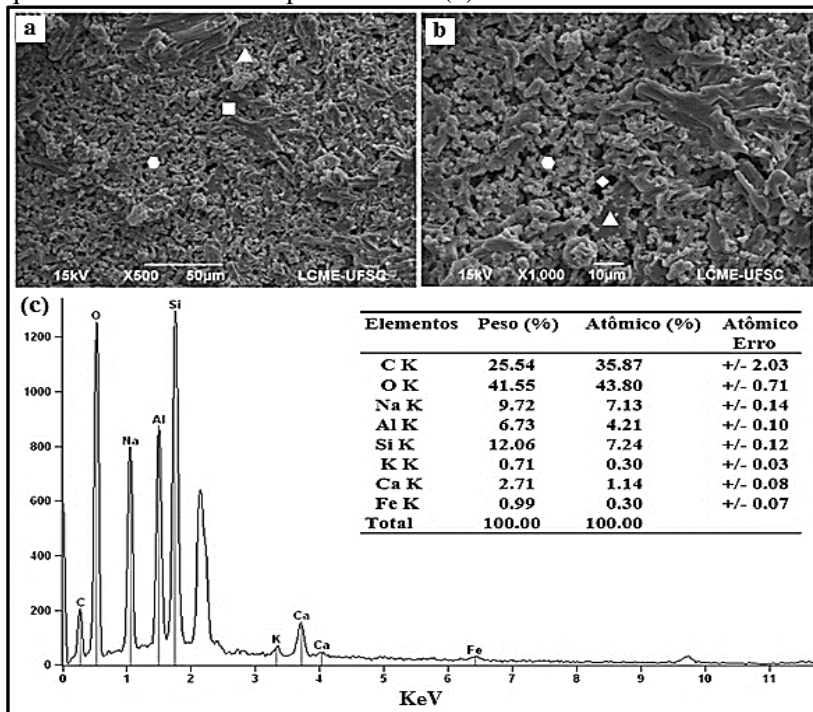
A Figura 52 referente a amostra sintetizada com 12 mol/L de NaOH e com 15 ml da solução RCMP apresenta uma estrutura compacta indicando alto grau de geopolimerização. No entanto, as imagens observadas nas micrografias das Figuras 53 e 54 demonstram que as partículas dissolvidas reagiram, formando a fase gel. Porém, não houve compactação total de estrutura. As partículas, cresceram até certo ponto, porém a geopolimerização foi interrompida. Entre os fatores sugeridos para uma possível explicação destas características, estão: o excesso de água no meio reacional; ativador com diminuição da concentração devido ao excesso de água no sistema; pouca disponibilidade de partículas dissolvidas para reagir; aumento da adição de metais pesados, entre outras variáveis. Resultados semelhantes são observados nas Figuras 57, 59 e 62.

Figura 52- Micrografias dos GCMP com 15 ml de RCMP ativada com 12 M de NaOH: a) e b) amostra fraturada e c) EDS dos elementos obtidos no campo inteiro em (b).



Fonte: a autora. Simbologia conforme a Figura 37.

Figura 53 - Micrografias dos GCMP com 15 ml de RCMP, ativada com 8 M de NaOH: a) e b) amostra fraturada e c) EDS dos elementos químicos obtidos no campo inteiro em (b).

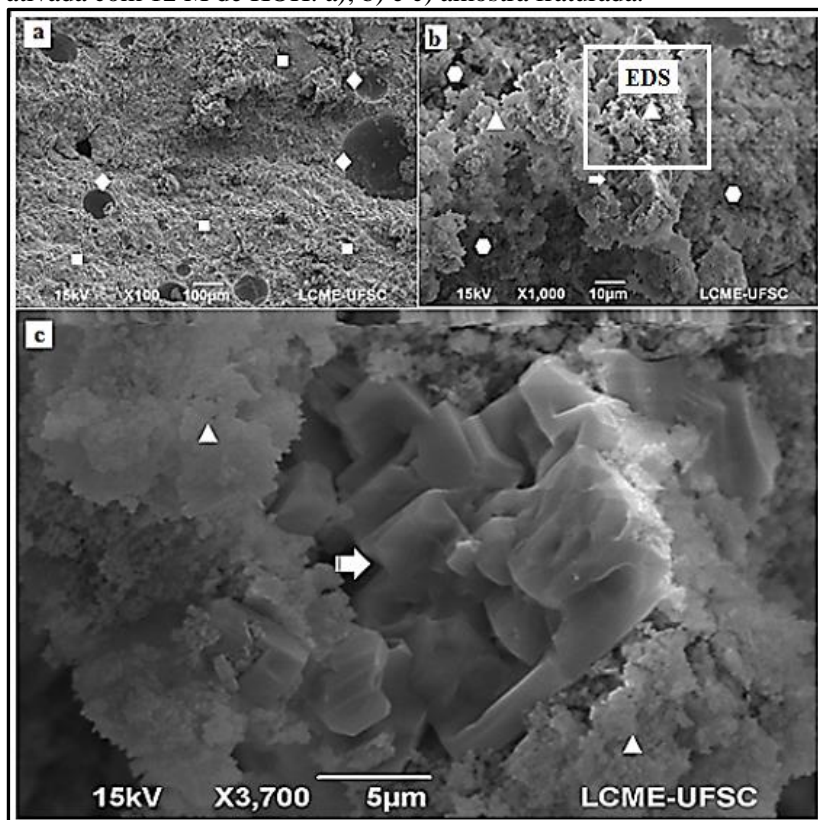


Fonte: a autora. Simbologia conforme a Figura 37.

Na micrografia da Figura 54 (a), é possível observar a formação da estrutura característica da matriz geopolimérica. Na mesma amostra, conforme visualizado nas imagens obtidas em MEV nas letras (b) e (c), foi detectada uma região característica da formação de Zeólita A cercada por material amorfo, provavelmente o metacaulim que não reagiu. A formação de zeólitas do tipo A e/ou sodalita foi detectada nos estudos de Ozer e Uzun (2015). Os pesquisadores relatam que as matrizes que apresentaram morfologias com a presença de materiais zeolíticos eram quebradiças e obtiveram resistência à compressão de apenas 1 MPa. Estes relatam estão de acordo com os dados apresentados neste estudo, pois as amostras que apresentaram maior porção de cristais na microestrutura foram as amostras com menor ganho de resistência à compressão.

Nos trabalhos de Ozer e Uzun (2015), as amostras que apresentaram maiores proporções de materiais zeolíticos foram as amostras sintetizadas com razões menores entre Si/Al. O relato dos pesquisadores pode fortalecer a hipótese da formação de ligações químicas durante a S/I de metais, pois ao formar novas moléculas, como, por exemplo, o silicato de chumbo ( $Pb_3SiO_5$ ), ocorre a diminuição do silício disponível para a reação, diminuindo, conseqüentemente, as razões entre Si/Al. Portanto, razões maiores entre Si/Al parece ser a chave para otimizar os processos de geopolimerização (OZER e UZUN, 2015), especialmente em amostras que forem sintetizadas para S/I de metais pesados.

Figura 54 - Micrografias da amostra GCMP com 15 ml de RCMP, ativada com 12 M de KOH: a); b) e c) amostra fraturada.

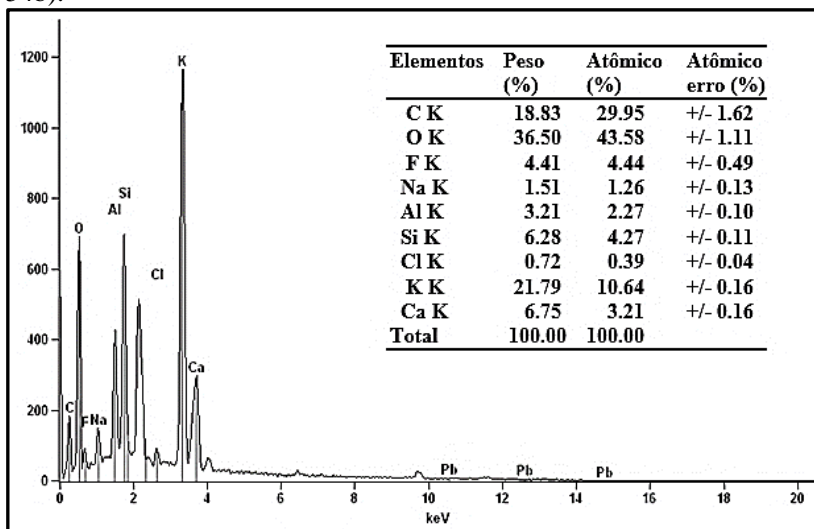


Fonte: a autora. Simbologia conforme a Figura 37.



Aparentemente, a formação de cristais é favorecida em estruturas onde foram adicionadas as maiores proporções de metais pesados e também em amostras menos compactas, onde o grau de geopolimerização foi menor. Não foi possível definir precisamente quais os mecanismos que levaram a formação de cristais, no entanto, as amostras citadas foram as amostras que tiveram atraso no tempo de cura e que receberam as maiores proporções de água devido a elevada adição da solução contendo metais pesados.

Figura 55 - EDS dos elementos presentes na amostra GCMP (Figura 54b).



Fonte: a autora.

Muitos vezes em casos onde a geopolimerização não foi completa pode ocorrer a formação de cristais na superfície das amostras, principalmente devido ao excesso de reagente (SILVA; CRENSTIL, 2009). Neste caso, os cristais crescem na forma tubular (hastes) como pode ser observado na Figura 56.

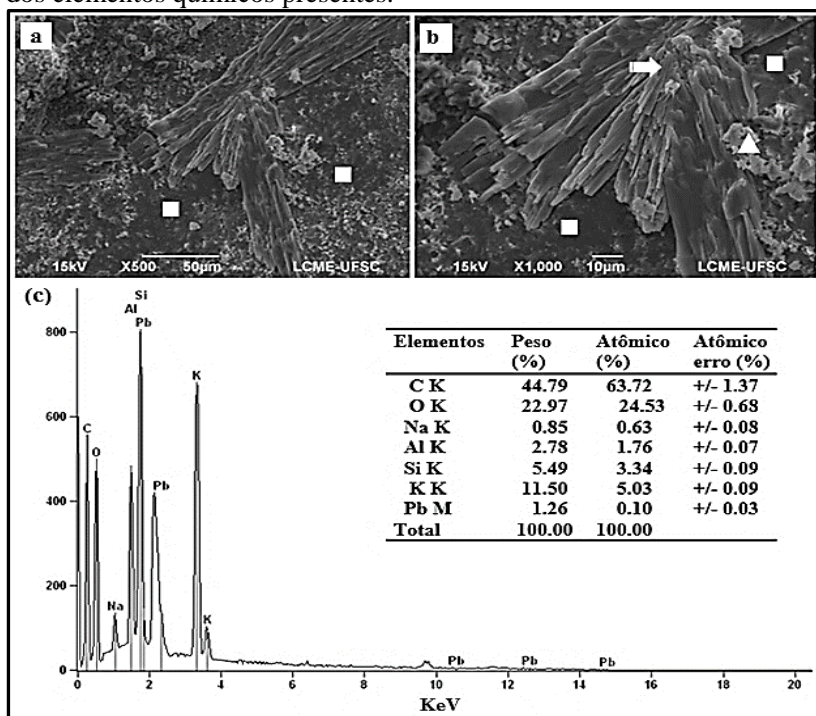
As micrografias das Figuras 46 e 56 apresentam algumas características semelhantes aos dados relatados por Zhang et al. (2012). Segundo os pesquisadores, normalmente quando uma fonte altamente alcalina é adicionada nos aluminossilicatos, algumas partícula são convertidas em um gel poroso, misturado com partículas que não reagiram distribuídas pelas extremidades e superfície. A morfologia

demonstrada nas amostras após a ativação são estruturas distribuídas como placas e podem ocorrer em alguns sistemas hidrotermais (ZHANG et al., 2012).

Os cristais formados na micrografia da Figura 56 é semelhante a etringite que se forma nos cimentos do tipo Portland.

Nas Figuras 56 e 58 foi detectado pela técnica de EDS a presença de Pb na amostra, conforme pode ser observado no gráfico e na tabela dos elementos em proporções semi-quantitativas. As proporções foram detectadas no campo inteiro da amostra. O Pb também foi detectado nas amostras representadas na Figura 52, conforme é possível observar pela técnica de EDS no gráfico e na tabela da Figura 52 (c).

Figura 56 - Micrografias da amostra GCMP com a adição de 15 ml de RCMP, ativada com 8 M de KOH: a) e b) amostra fraturada e c) EDS dos elementos químicos presentes.



Fonte: a autora. Simbologia conforme a Figura 37.

Observou-se, através das micrografias que nas amostras onde foram adicionadas as maiores proporções de metais, como por exemplo, nas amostras das Figuras 57, 59 e 62 houve aumento na porosidade. Isto está de acordo com os estudos de Nikolić et al. (2014), que relatam haver aumento na porosidade e no volume dos poros com o aumento das proporções de Pb nas amostras. Porém, é difícil afirmar precisamente se o aumento na porosidade, conforme pode ser observado nas microscopias, foi devido ao aumento da adição de metais ou pelo aumento no teor de água, pois o mesmo autor cita que amostras com maior teor de água tem a porosidade aumentada.

Segundo os pesquisadores Fang e Kayali (2013), as partículas formadas como retículos ligados por placas hexagonais entre cavidades tem relação com a água que não sofre evaporação porque está combinada com elementos na estrutura dos materiais. O pesquisador afirma que, aproximadamente, 11% da água inserida no processo não sofre evaporação porque faz parte da reação combinada com os produtos formados.

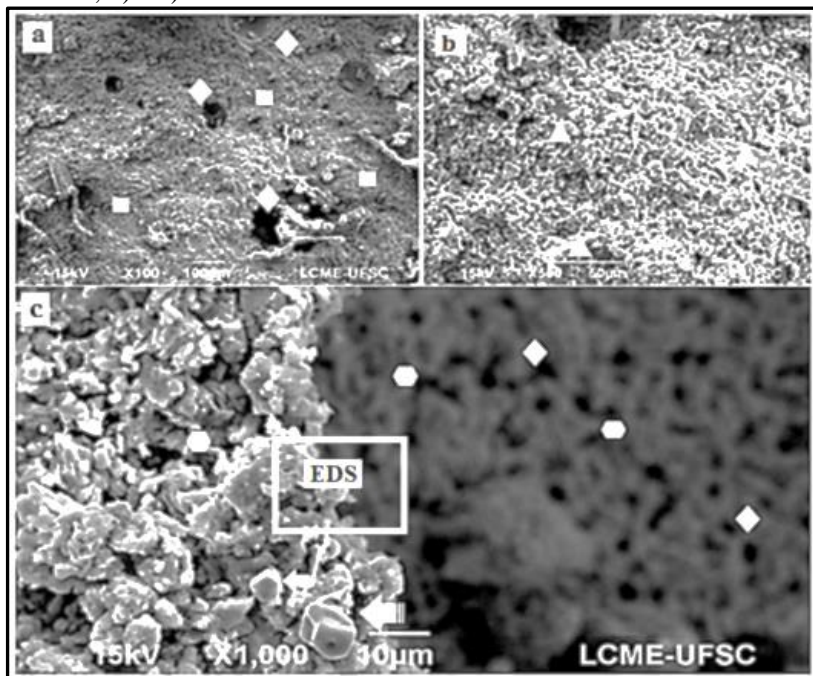
Em trabalhos realizados por alguns precursores da arte geopolimérica, os pesquisadores relatam que a água não fazia parte da reação. Porém, para Fang e Kayali (2013) o fato da matriz conter água que não evapora, em temperaturas superiores a 1000 °C, favorece a resistência do material ao fogo (FANG; KAYALI, 2013).

O RCMP foi adicionado nas amostras sem tratamento prévio. Ou seja, com as proporções de água. É importante relatar que a porosidade em amostras de geopolímeros pode estar presente devido a dois processos distintos, entre os quais: poros formados do próprio gel e poros devido a presença da água nos capilares que não são preenchidos pela reação de geopolimerização (NIKOLIĆ et al., 2014).

Nos ensaios realizados pela técnica de EDS na região demarcada da Figura 57 foi detectado proporções Cu na estrutura conforme se pode ser visualizado no gráfico e tabela da Figura 58.



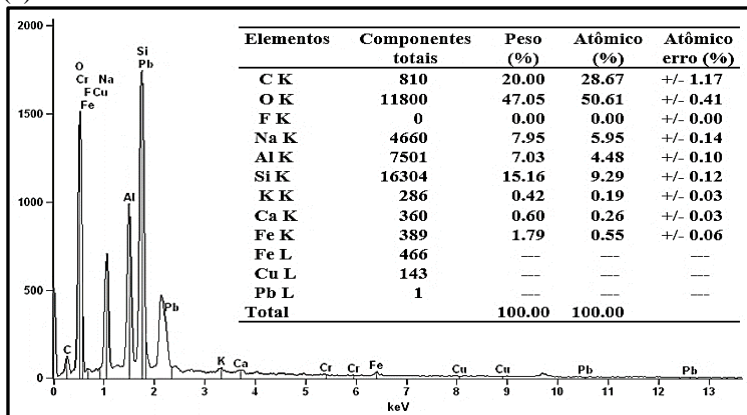
Figura 57 - Micrografias obtidas com MEV da amostra GCMP com a adição de 30 ml de RCMP ativada com 12 M de NaOH: a) superfície da amostra; b) e c) amostra fraturada.



Fonte: a autora. Simbologia de acordo com a Figura 37.

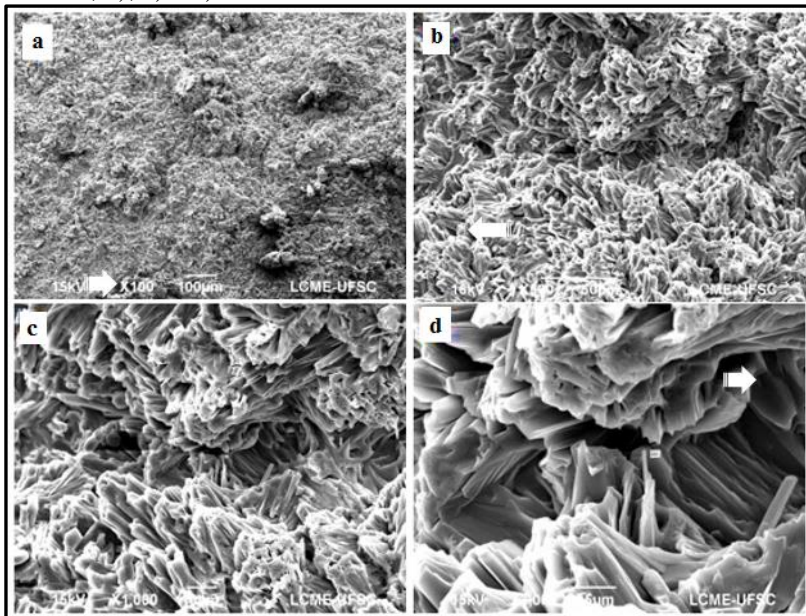
Os resultados obtidos pela técnica de EDS das amostras 56, 59, 61 e 62 foram obtidos no campo inteiro das amostras.

Figura 58 – EDS dos elementos presentes na amostra GCMP da Figura 57(c).



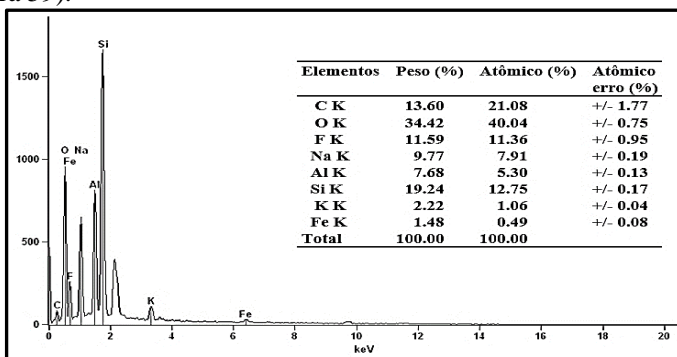
Fonte: a autora.

Figura 59 - Micrografias obtidas com MEV da amostra GCMP com a adição de 30 ml de RCMP ativada com 8 M de NaOH: a) superfície da amostra; b); c) e d) amostra fraturada.



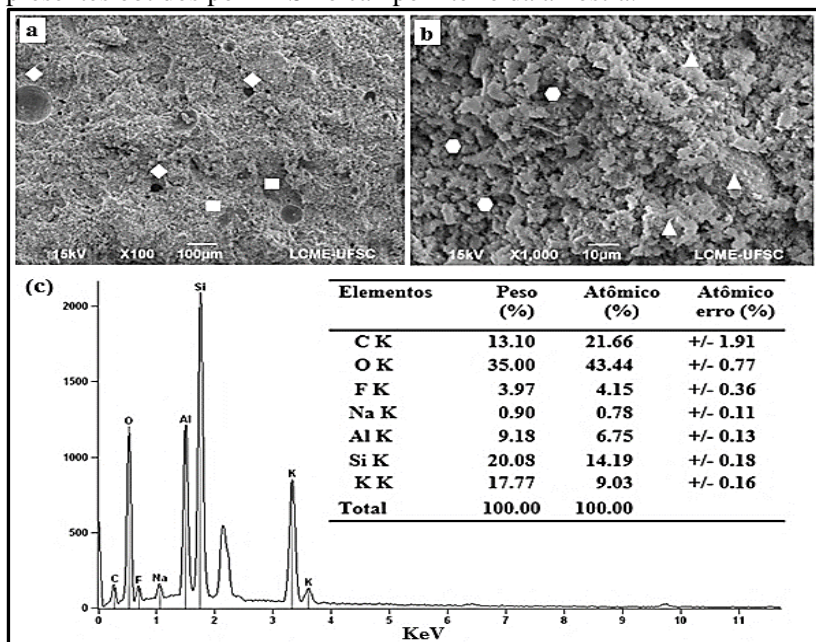
Fonte: a autora.

Figura 60 - EDS dos elementos presentes no campo inteiro da amostra GCMP com a adição de 30 ml de RCMP ativada com 8 M de NaOH (Figura 59).



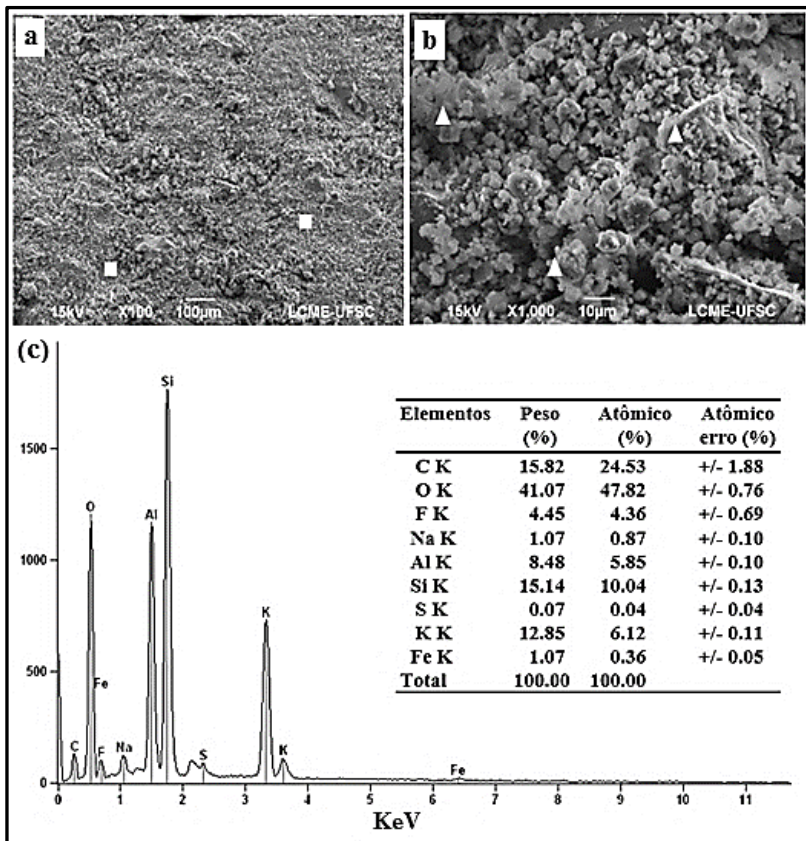
Fonte: a autora.

Figura 61 - Micrografias da amostra GCMP com a adição de 30 ml de RCMP, ativada com 12 M de KOH: a) superfície da amostra; b) região da amostra fraturada e c) gráfico e tabela dos elementos químicos presentes obtidos por EDS no campo inteiro da amostra.



Fonte: a autora. Simbologia conforme a Figura 37.

Figura 62 - Micrografias obtidas da amostra GCMP sintetizada com a adição de 30 ml de RCMP ativada com 8 M de KOH: a) região da superfície da amostra; b) amostra fraturada e c) gráfico e tabela dos elementos químicos presentes obtidos por EDS no campo inteiro da amostra.



Fonte: a autora. Simbologia de acordo com a Figura 37.

Algumas diferenças foram observadas na morfologia das amostras dependendo do ativador e da concentração utilizada. De forma geral os melhores resultados obtidos foram nas amostras com maior compactação e estrutura geopolimérica bem formada. De acordo com as micrografias a inserção de maiores proporções de metais pesados favoreceu o crescimento de cristais e a porosidade das matrizes geopoliméricas.

Os resultados obtidos nos pontos marcados para realização da técnica de EDS indicaram que os principais elementos presentes nas amostras GSMP envolvidos na fase gel foram O, Na, Al, Si e proporções de Fe provindos, principalmente, das impurezas da cinza pesada. Em alguns pontos analisados das amostras GCMP foram detectadas proporções de metais pesados como Pb, Cr, Cu e Sn. A identificação pontual pode indicar regiões onde os metais se encontram encapsulados na matriz dos geopolímeros.

A formação de ligações químicas na estrutura dos polímeros inorgânicos também pode estar envolvida. No entanto, acredita-se que, neste caso, os metais estão distribuídos de forma mais homogênea no interior da amostra. Porém, a maior reatividade de alguns elementos também pode favorecer o aglomerado de ligações em determinadas regiões, principalmente os elementos que estão em menores proporções. Sendo assim, a compreensão da forma como os metais estão dispostos no interior das amostras geopoliméricas não foi totalmente compreendidas com as técnicas de análises realizadas.



## 5 CONCLUSÃO

A produção de amostras de geopolímeros a partir da ativação alcalina de CP/M, com a adição da solução RCMP, permitiu a obtenção de muitas informações a respeito das características envolvidas na solidificação/imobilização de diferentes metais pesados provindos de resíduos industriais da produção de placas de circuito impresso. Sendo assim:

- através da caracterização das cinzas pesadas pela técnica de FRX, observou-se altas proporções de Si e Al presentes na microestrutura do material, além da presença de 7,5 % de óxido de ferro;
- os dados obtidos nas amostras geopoliméricas pela técnica de DRX revelaram diferenças estruturais características das matrizes geopoliméricas. Porém, tais diferenças mostraram-se em menores proporções nas amostras ativadas com 8 mols/L de NaOH e nas amostras onde foram adicionadas 15 e 30 ml da solução RCMP;
- em algumas amostras submetidas à técnica de DRX foi possível observar a formação de picos cristalinos, que podem estar envolvidos com a formação de silicato de chumbo ( $Pb_3SiO_5$ ) e de cromato de sódio tetra hidratado ( $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ );
- mudanças nos comprimentos de onda, indicando maior ou menor grau de geopolimerização, foram observados através dos espectros de FTIR;
- a resistência à compressão do material, após 28 dias de cura em temperatura ambiente, indicou que com o aumento da adição da solução RCMP houve uma redução na resistência mecânica do material;
- as análises de ICP-MS permitiram definir as melhores proporções de resíduos de metais pesados que podem ser suportadas pela matriz geopolimérica para uma solidificação/imobilização eficiente;
- a partir das micrografias obtidas com MEV foi possível identificar as diferenças estruturais fundamentais nas amostras sintetizadas. Matrizes densas e compactas foram obtidas sem a incorporação de metais pesados e com a incorporação de 1 e 10 ml da solução RCMP. No entanto, materiais mais porosos e com cristais zeolíticos foram

observados nas amostras sintetizadas com a adição de 15 e 30 ml da solução RCMP na pasta geopolimérica;

- os resultados obtidos através das diferentes técnicas de caracterização utilizados indicaram que S/I nas condições de processamentos foram mais eficientes em matrizes sintetizadas com KOH;

O estudo sobre o efeito da adição de metais pesados em geopolímeros demonstrou que é possível a S/I de metais pesados em matrizes ativadas com NaOH e KOH a partir de CP/M. No entanto, não foi possível comprovar a forma como os metais ficam aderidos na estrutura do material. Não é possível afirmar, também, se a baixa S/I nas amostras ativadas com maiores proporções da solução RCMP ocorreu em função da atividade dos metais pesados ou devido ao teor de água contida na solução RCMP.

Através dos resultados das análises realizadas nos geopolímeros testados foi possível concluir que as amostras sintetizadas com 8 mols/L de KOH e com a adição de 10 ml da solução RCMP foram as que atenderam as especificações das normas brasileiras para lixívia e solubilidade de resíduos perigosos. No entanto, a maioria das amostras submetidas a ensaios de lixívia e solubilidade apresentaram e analisadas pela técnica de ICP-MS apresentaram mais de 99% de S/I dos metais adicionados na matriz das amostras de geopolímeros.

Mais estudos são necessários para garantir o êxito e elucidar os mecanismos envolvidos no processo de síntese de geopolímeros a partir de altas proporções de cinzas pesadas para S/I de resíduos contendo metais pesados.

No entanto, em uma simulação de cálculo simples é possível verificar a elevada proporção do método de imobilização de metais em matrizes geopoliméricas. Sendo assim, pode-se estimar que, ao se implementar a tecnologia geopolimérica em grande escala, será possível garantir a contenção de grande parte dos resíduos tóxicos que não podem ser recuperados e que devem receber cuidados especiais para não contaminar o ambiente.

### 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Para melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na S/I de metais pesados em matrizes de cimentos geopoliméricos, sugere-se o estudo de novas técnicas de caracterização, que permitam identificar



como os elementos estão ligados na estrutura dos materiais geopoliméricos.

Diferentes molaridades do ativador alcalino e diferentes proporções entre as bases e o silicato de sódio podem ser testadas

Neste trabalho, foi utilizado uma mistura entre a cinza pesada e o metacaulim, para trabalhos futuros testes de S/I de metais em matrizes sintetizadas com 100% de cinzas pesadas pode ser uma alternativa econômica e ambientalmente favorável.

Testes com outros tipos de resíduos também podem ser sugeridos para melhorar as possibilidades de contenção de resíduos tóxicos.



## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLLAHNEJAD, Z.; TORGAL, P.; FÉLIX, TAHRI, W.; AGUIAR, J. B.. Mix design, properties and cost analysis of fly ash-based geopolymer foam. **Construction and Building Materials**, Volume 80, 1 April 2015, Pages 18-30

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - (ANEL). Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas\\_par3\\_cap9.pdf](http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap9.pdf)>. Acesso em: 18 outubro de 2014.

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R., BALDO, J. B., BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X**. *Cerâmica*, v. 48, p. 305, 2002.

AL-ZBOON, K., AL-HARAHSEH, M. S., HANI, F.B.. Fly Ash-Based Geopolymer for Pb Removal From Aqueous Solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, p. 414–421, 2011.

ARAÚJO, L.P.O. Carvão Mineral, DNPM/RS. Sumário Mundial 2014. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/carvao-mineral-sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 18 fev. 2015.

ARIOZ, E., ARIOZ, O, KOCKARA, O. M.. Leaching of F-type Fly Ash Based Geopolymers. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1114 – 1120, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). ABNT NBR 10004:2004. Resíduos sólidos – Classificação. Disponível em: <<http://analiticaqmc.paginas.ufsc.br/files/2013/07/residuos-nbr10004.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). ABNT NBR 10005:2004. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Disponível em: <<http://wp.ufpel.edu.br/residuos/files/2014/04/ABNT-NBR-10005-Lixiviacao-de-Residuos.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). ABNT NBR 10006:2004. Procedimento para obtenção de extrato

solubilizado de resíduos sólidos. Disponível em: <  
<http://www.ecosystem.com.br/wp-content/uploads/2014/03/NBR-10006.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT).  
ABNT NBR 7215:1996.

Disponível:<<http://professor.pucgoias.edu.br/SiteDocente/admin/arquivosUpload/17827/material/NBR%207215%20-.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND.

Disponível em: < <http://www.abcp.org.br/>>. Acesso em: 16 nov. 2014.

BANKOWSKI A., P., ZOUA, L., HODGESB, R..Reduction of Metal Leaching in Brown Coal Fly Ash Using Geopolymers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, p. 59–67, 2004.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D..Synthesis and Thermal Behaviour of Potassium Sialate Geopolymers. **Cement and Concrete Research**, Science Direct, Elsevier, v. 57, p. 1477 – 1482, 2005.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; TRAUMATURGO, C.. Synthesis and Characterization of Sodium Polysialate Inorganic Polymer Based on Alumina and Silica. Second International Conference Geopolymère’99, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France and I.N.S.S.E.T. Université de Picardie, Saint-Quentin, France, v. 4, p. 65-78, 1999

BARBIERI, L.; LANCELLOTTI, I.; MICHELAZZI, M..Inertização de Resíduos Industriais Através de Processos de Geopolimerização. Cerâmica Informação – Tecnologia e Inovação Cerâmica, Faenza Editrice do Brasil Ltda, Ed. Julho/Agosto, Ano 12, v. 71, p. 26-29, 2010.

BAKHAREVA, T., SANJAYANA, J.G., CHENG, Y.-B.. Resistance of Alkali-Activated Slag Concrete to Acid Attack. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1607– 1611, 2003.

BOCA SANTA, R.A.A.. Desenvolvimento de Geopolímeros Apartir de Cinzas Pesadas Oriundas da Queima do Carvão Mineral e Metacaulim Sintetizado A partir de Resíduo da Indústria de Papel. Florianópolis, 2012. 135 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa

Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Disponível em:  
<<https://pergamum.ufsc.br/pergamum/biblioteca/index.php>>. Acesso em: 18 fev. 2015.

BOCA SANTA, R. A. A., BERNARDIN, A. M., RIELLA, H. G., KUHNEN, N. C.. Geopolymer Synthetized from Bottom Coal Ash and Calcined Paper Sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 57, p. 302-307, 2013.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política nacional de resíduos sólidos. 2. ed. – Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, p.73 – Série legislação; n. 81, 2012. Disponível em:  
<[http://fld.com.br/catadores/pdf/politica\\_residuos\\_solidos.pdf](http://fld.com.br/catadores/pdf/politica_residuos_solidos.pdf)>. Acesso em: 24 mar. 2015.

BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M.. Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools. Proceedings of the **2nd Int. Symposium of Non-tradition Cement and Concrete**, ed. by Bilek and Kersner, p.25-35, 2005.  
CARVÃO MINERAL. Disponível em:  
<<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/carvao.html>>. Acesso em: 18 fev. 2015.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D.. **Análise Instrumental**. Editora Interciência Ltda, Rio de Janeiro – RJ, 2000.

CEPA- CENTRO DE ENSINO E PESQUISA APLICADA. Carvão Mineral. Disponível em:  
<<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/carvao.html>>. Acesso: 10 nov. 2015.

CHENG, T.W., LEE, M.L., KO, M.S., UENG, T.H., YANG, S.F..The Heavy Metal Adsorption Characteristics on Metakaolin-Based Geopolymer. **Applied Clay Science**, v.56, p. 90–96, 2012.

CHINDAPRASIRT P., CHAI J., RATTANASAK U., Comparative Study on the Characteristics of Fly Ash and Bottom ash Geopolymers. **Minerals Engineering**, ELSEVIER, v. 29, 2009.

CIMENTO.ORG. Cimento Mundo. Disponível em: [www.cimento.org](http://www.cimento.org). Acesso: 21/11/2011.

CILLA, M. S., MORELLI, M.R., COLOMBO, P.. Open Cell Geopolymer Foams by a Novel Saponification/Peroxide/Gelcasting Combined Route. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 3133–3137, 2014.

CRIADO, M., PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.. Alkali Activation of Fly Ashes. Part 1: Effect of Curing Conditions on the Carbonation of the Reaction Products. **Fuel**, v. 84, p. 2048–2054, 2005.

CRIADO, M., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PALOMO, A.. Alkali Activation of Fly Ash. Part III: Effect of Curing Conditions on Reaction and its Graphical Description. **Fuel**, v. 89, p. 3185–3192, 2010.

CRISTELO, N.; GLENDINNING, S.; FERNANDES, L.; PINTO, A.T.. Effect of calcium content on soil stabilisation with alkaline activation. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 167–174, 2012.

COUNTRYMETERS. População Mundial de 1960-2015. Disponível em: <http://countrymeters.info/pt/World>. Acesso em: 09 de fevereiro de 2015.

DAVIDOVITS, J.. Early High Strength Mineral Polymer, US Patent 45009985, 1985.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M.. Geopolymer: Ultra-high Temperature Tooling material for the Manufacture of Advanced Composites. *Geopolymer Tooling Material*, v. 2, p. 1939-1949, SAMPE 1991.

DAVIDOVITS, J., Properties of Geopolymer Cements. Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, p. 131-149, 1994.

DAVIDOVITS, J.. Chemistry of Geopolymeric of Systems, Terminology. Second International Conference Geopolymère'99, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France and I.N.S.S.E.T. Université de Picardie, Saint-Quentin, France, v. 1, p. 9-40, 1999.

DAVIDOVITS, J.. Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications. Geopolymer Conference, 2002a. Disponível em: <<http://www.geopolymer.org/library/technical-papers/16-environmentally-driven-geopolymer-cement-applications>>. Acesso em: 16 dez. 2013.

DAVIDOVITS J.. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. Keynote Conference on Geopolymer Conference Melbourne, Australia, 2002b. Disponível em: <[http://www.geopolymer.org/fichiers\\_pdf/30YearsGEOP.pdf](http://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/30YearsGEOP.pdf)>. Acesso em: 27 abr. 2014.

DAVIDOVITS, J., 2005. Geopolymer Chemistry and Sustainable Development. The Poly (sialate) Terminology: a Very Useful and Simple Model for the Promotion and Understanding of Green-Chemistry. In: Davidovits, J. (Ed.), Proceedings of the World Congress Geopolymer, 28 June–1 July, p. 9–15, Saint Quentin, France, 2005.

DAVIDOVITS, J.. Geopolymer Chemistry e Application. Institute Geopolymere, 2 edição, Cap. 1, p. 9, 2008. Disponível em: <[www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org)>. Acesso em: 12 out. 2013.

DAVIDOVITS, J. Application of Ca-based Geopolymer With Blast Furnace Slag, a Review. Geopolymer Institute. 2nd International Slag Valorisation Symposium. Saint-Quentin, França, 2011. Disponível em: <[http://www.slag-valorisation-symposium.eu/images/papers/s1\\_1\\_davidovits.pdf](http://www.slag-valorisation-symposium.eu/images/papers/s1_1_davidovits.pdf)>. Acesso em: 28 mai. 2014.

DIAZ, E.I., ALLOUCHE, E.N., EKLUND, S.. Factors Affecting the Suitability of Fly Ash as Source Material for Geopolymers. **Fuel**, v. 89, 992–996, 2010.

DEJA, J.. Immobilization of Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in Alkali-Activated Slag Binders. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p.1971–1979, 2002.

DUFFUS, J. H.. **Heavy Metals – A Meaningless Term?** *Pure Appl. Chem.*, v.74, No. 5, p. 793–807, 2002.

DUXSON, P. et al. Geopolymer Technology: the Current State of the Art. **ADVANCES IN GEOPOLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY**, Springer Science+Business, 2007.

FANG, Y.; KAYALI, O.. The fate of water in fly ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 39, p. 89–94, 2013.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M.. Microstructure Development of Alkali-Activated Fly Ash Cement: a Descriptive Model. **Cement And Concrete Research, Madrid**, n. , p.1204-1209, 2004.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.. Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder: Effect of the Activator. **Cement And Concrete Research**, Madrid, n. , p.1204-1209, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. M., LACHOWSKI, E. E., PALOMO, A. MACPHEE, D. E.. Microstructural Characterisation of Alkali-activated PFA Matrices for Waste Immobilisation. **Cement & Concrete Composites**, v. 26, p. 1001–1006, 2004.

FERNÁNDEZ, J.M., NAVARRO-BLASCO, I., DURAN, A., SIRERA, R., ALVAREZ, J.I. Treatment of Toxic Metal Aqueous Solutions: Encapsulation in a Phosphate-Calcium Aluminate Matrix. **Journal of Environmental Management**, v. 140, p. 1-13, 2014.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., LA TORRE, A. G., PALOMO, A., G., LÓPEZ-OLMO, G., ALONSO, M.M., ARANDA, M.A.G., Quantitative Determination of Phases in the Alkaline Activation of Fly Ash. Part II: Degree of Reaction. **Fuel**, v. 85, p. 1960–1969, 2006.

FORSGRÉN, J.; PEDERSEN, C.; STROMME, M.; ENGQVIST, H.. Synthetic Geopolymers for Controlled Delivery of Oxycodone: Adjustable and Nanostructured Porosity Enables Tunable and Sustained Drug Release. **PLoS ONE** 6(3): e17759. doi:10.1371/journal.pone.0017759, 2011.



FROST, K., KAMINSKI, D., KIRWAN, G., LASCARIS, E., SHANKS, R.. Crystallinity and Structure of Starch Using Wide Angle X-ray Scattering. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 543–548, 2009.

FUNGARO, D. A., SILVA, M. V.. Utilization of Water Treatment Plant Sludge and Coal Fly Ash in Brick Manufacturing. **American Journal of Environmental Protection**, v. 2, No. 5, p.83-88, 2014.

GLASSER, F.P.. Fundamental Aspects of Cement Solidification and Stabilisation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, p. 1- 170, 1997.

HAQ, E.; PADMANABHAN, S. K.; LICCIULLI, A.. Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers – A comparative study. **Ceramics International**, 40, 2965–2971, 2014.

HAJIMOHAMMADI, A.; PROVIS, J. L.; DEVENTER, J.S.J..Time-resolved and spatially-resolved infrared spectroscopic observation of seeded nucleation controlling geopolymer gel formation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, p. 384–392, 2011.

HANJITSUWAN, S., CHINDAPRASIRT, P., PINRAKSA, K.. Electrical conductivity and dielectric property of fly ash geopolymer pastes. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 18, N.1.94, 2011.

HARDJITO, D.; STEENIE, E. W.; DODY. M. J. S.; RANGAN, B. V..On the Development of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. **ACI Materials Journal Technical Paper**, 2004.

HARDJITO, D.; RANGAN, B.V.. Development of Fly Ash-based Geopolymer Concrete: Progress and Research Needs. **2 nd Asian Concrete Federation Conference**, Bale, 2006.

HARDJITO, D..The Use of Fly Ash to Reduce the Environmental Impact of Concrete.**1 st Engineering Conference on Energy & Environment**. Kuching, Sarawak, Malaysia, 2007.

HARDJITO, D.; FUNG, S. S..Parametric Study on the Properties of Geopolymer Mortar Incorporating Bottom Ash. **Concrete Research Letters**, v. 1(3), 2010.

HARDJITO, D., TSEN, M.Z..Strength and Termal Stability of Fly Ash-Based Geopolymer Mortar. The 3rd International Conference-ACF/VCA, 2008.

HE, P.J., XIAO, Z., SHAO, L. M., YU, J. Y., LEE, D. J.. In situ Distributions and Characteristics of Heavy Metals in Full-Scale Landfill Layers. **Journal of Hazardous Materials**, B 137, v. 1385–1394, 2006.

HEAH, C.Y., KAMARUDIN, H., MUSTAFA AL BAKRI, A.M., BNHUSSAIN, M., LUQMAN M., KHAIRUL NIZAR, I., RUZAIDI, C.M., LIEW, Y.M., Study on Solids-to-liquid and Alkaline Activator Ratios on Kaolin-Based Geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 912–922, 2012.

HINRICHS, Roger A.; KLEINBACH, Merlin; REIS, Lineu Belico dos. **Energia e Meio Ambiente**. São Paulo: Cengage Learning, c 2011. xx, 708 p. ISBN 8522103372.

ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Gmchin-Intitut fur Anorganische Chemie and Fachinformationzentrum FIZ. Karlsruhe, Germany, 1995.

JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, USA., 1981.

KAMSEU, E., ZÉNABAU, N.M., ALI, B. N., ZEKENG, S., MELO, U.C., ROSSIGNOL, S., LEONELLI C.. Cumulative Pore Volume, Pore Size Distribution and Phases percolation in Porous Inorganic Polymer Composites: Relation Microstructure and Effective Thermal Conductivity. **Energy and Buildings**, v. 88, p. 45–56, 2015.

KAMHANGRITTIRONG, P., SUWANVITAYA, P., SUWANVITAYA, P., CHINDAPRASIRT, P.. Green Binder Technology Development Using Fly Ash Based Geopolymer. Disponível em:

<[http://ncts.upd.edu.ph/jsps/pdf\\_files/full\\_paper/group4/Parames\\_Kamhangrittirong-GreenBinderTechnology.pdf](http://ncts.upd.edu.ph/jsps/pdf_files/full_paper/group4/Parames_Kamhangrittirong-GreenBinderTechnology.pdf)>. Acesso: 09 mar. 2015.

KEN, P. W., RAMLI, M., BAN, C. C.. An Overview on the Influence of Various Factors on the Properties of Geopolymer Concrete Derived

from Industrial by-products. **Construction and Building Materials**, v. 77, p. 370–395, 2015.

KNISS, C. T.. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais Cerâmicos com Adição de Cinzas Pesadas de Carvão Mineral. Tese de Doutorado Departamento de Engenharia Mecânica - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 279, 2005.

KOMNITSAS, K., ZAHARAKI D., Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry. **Minerals Engineering**, v. 20, p. 261–1277, 2007.

KOMNITSAS, K. A., Potential of Geopolymer Technology Towards Green Buildings. International Conference on Green Buildings and Sustainable Cities. **Procedia Engineering**, v. 21, p. 1023 – 1032, 2011.

KOMNITSAS, K., ZAHARAKI, D., BARTZAS, G.. Effect of Sulphate and Nitrate Anions on Heavy Metal Immobilisation in Ferronickel Slag Geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 73, p. 103–109, 2013.

KREUZ, A. L.. Utilização de cinzas pesadas de termoelétricas na substituição de cimento e areia na confecção de concretos. Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

LANCELLOTTI, I., CATAURO, M., PONZONI, C., BOLLINO, F., LEONELLI.. Inorganic Polymers from Alkali Activation of Metakaolin: Effect of Setting and Curing on Structure. **Journal of Solid State Chemistry**, 2013.

LEE, S., HYONG-TAE, J., VAN RIESSEN, A., RICKARD, W.D.A., CHON, C.M., KANG, N.H.. Three-dimensional Quantification of Pore Structure in Coal Ash-Based Geopolymer Using Conventional Electron Tomography. **Construction and Building Materials**, V. 52, 221–226, 2014.

LEE, W.K.W., VAN DEVENTER, J.S.J.. Structural Reorganisation of Class F Fly Ash in Alkaline Silicate Solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 211, p. 49-66, 2002.

LEE, S.; RIESSEN, A. V.; CHON, C.M.; KANG, N.H.; JOU, H.T.; KIM, Y.J.. Impact of activator type on the immobilisation of lead in fly ash-based geopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 305, p. 59–66, 2016.

LI, Z., DING, Z., ZHANG, Y.. Development of Sustainable Cementitious Materials. International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology, 2004.

LIEW, Y.M., KAMARUDIN, H., BAKRI, A.M.M., LUQMAN, M., NIZAR, I.K., RUZAIDI, C.M., HEAH, C.Y.. Processing and Characterization of Calcined kaolin Cement Powder. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 794–802, 2012.

MALOLEPSY, J., DEJA, JK.. Effect of Heavy Metals Immobilization on the Properties of Alkali Activated Slag Mortars. **American Concrete Institute**, v. 153, p. 1087-1102, 1993.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M.; CARMONA F. A.. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo: PINI, p.573, 1994.

MELCHERT, M. B. M.. Solidificação e estabilização de resíduos de catalizadores contendo níquel e alumínio em cimentos Portland. Tese de doutorado, departamento de engenharia química, São Paulo, 2012.

Disponível em:

<[www.teses.usp.br/teses/.../3/.../Tese\\_MauraBergerMaltezMelchert.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/.../3/.../Tese_MauraBergerMaltezMelchert.pdf)>. Acesso em: 18 dez. 2014.

MENDONÇA, C. M. D.. Ativação Alcalina de Resíduos Industriais. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 116p, 2007. Disponível em: <<http://ria.ua.pt/bitstream/10773/2252/1/2008001186.pdf>>. Acesso em: 09 dez. 2012.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Consulta Pública Rio+20- Relatório Final. Disponível em: <<http://www.rio20.gov.br/>>. Acesso em: 20 mai. 2013.

MILESTONE, N. B.. Reactions in Cement Encapsulated Nuclear Wastes: Need for Toolbox of Different Cement Types. **Advances in Applied Ceramics**, v. 105, N.1, 2006.

MIRANDA, J.M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; GONZÁLEZ, J.A.; PALOMO, A.. Corrosion Resistance in Activated Fly Ash Mortars. **Cement and Concrete Research**, v.35, p. 1210– 1217, 2005.

NAÇÕES UNIDAS DO BRASIL (ONUBR). Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP-21). Disponível em: <https://nacoesunidas.org/cop21/>. Acesso em: dezembro de 2015.

NATH, P., SARKER, P. K.. Effect of GGBFS on Setting, Workability and Early Strength Properties of Fly Ash Geopolymer Concrete Cured in Ambient Condition. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 163–171, 2014.

NAZARI, A.. Compressive Strength of Geopolymers Produced by Ordinary Portland Cement: Application of Genetic Programming for Design. **Materials and Design**, v. 43, p. 356–366, 2013.

NAZARI, A., SANJAYAN, J. G.. Compressive Strength of Functionally Graded Geopolymers: Role of Position of Layers. **Construction and Building Materials**, v. 75, p. 31–34, 2015.

NEMATOLLAHI, B., SANJAYAN, J.. Effect of Different Superplasticizers and Activator Combinations on Workability and Strength of Fly Ash Based Geopolymer. **Materials and Design**, v. 57, p. 667–672, 2014.

NURUDDIN, M .f.; QAZI, S.; SHAFIQ, N.; KUSBIANTORO, A.. Polymeric Concrete: Complete Elimination of Cement for Sustainable Futures. ICSBI KL Conference, 2010. Disponível em: <[http://eprints.utp.edu.my/2548/1/Polymeric\\_Concrete\\_Complete\\_Elimination\\_of\\_Cement\\_for\\_Sustainable\\_Futures.pdf](http://eprints.utp.edu.my/2548/1/Polymeric_Concrete_Complete_Elimination_of_Cement_for_Sustainable_Futures.pdf)>. Acesso em: 19 abr. 2012.

NIKOLIĆ, V.; KOMLJENović, M.; MARJANOVIĆ, N.; BAŠČAREVIĆ, Z.; PETROVIĆ, R.. Lead immobilization by geopolymers based on mechanically activated fly ash. V.40, p. 8479–8488, 2014.

NITA, C.. Utilização de Pozolanas em Compósitos de Cimento Reforçados com Fibra de Celulose e PVA. Dissertação de Mestrado da

Escola Politécnica de São Paulo – SP, 128p., 2006. Disponível em: <[www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/.../MestradoNitaClovis.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/.../MestradoNitaClovis.pdf)>. Acesso em: 06 de dez. 2011.

NUGTEREN, H. W.; et al. High Strength Geopolymers from Fractionated and Pulverized Fly Ash. World of Coal Ash (WOCA) Conference -Lexington, KY, USA, 2009.

NUNES, Eduardo da Costa. Caracterização Físico-Química do Amido e Cultura de Células e Tecidos Vegetais como Ferramentas Biotecnológicas à Seleção e Conservação de Germoplasma de Mandioca de Mesa (*Manihot Esculenta* Crantz). 2013. 167 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Biológicas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Bociências, Florianópolis, 2013.

OJAVAN, M.I., LEE, W.E. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation. Science direct, Cap. 1, 2005, p. 201–212, 2005.

OGUNDIRAN, M.B., NUGTEREN, H.W., WITKAMP, G. J.. Immobilisation of Lead Smelting Slag Within Spent Aluminate—Fly Ash Based Geopolymers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248–249, p. 29– 36, 2013.

OGUNDIRAN M. B.; KUMAR, S. Synthesis and characterisation of geopolymer from Nigerian Clay. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 173–181, 2015.

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H.. Water Penetrability of Low Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete. **Conference on Constitution and Building Technol International**, 2008.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.w.; BLANCO, M.t.. Alkali-Activated Fly Ashes a Cement for the Future. **Cement and Concreto**, Elsevier Science Ltd, p. 1323-1329, 1999.

PALOMO, A., PALACIOS, M.. Alkali-Activated Cementitious Materials: Alternative Matrices for the Immobilisation of Hazardous Wastes Part II. Stabilisation of Chromium and Lead. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 289–295, 2003.

PALOMO, A., MACIAS, A., BLANCO, M.T., PUERTAS, F.. Physical, Chemical and Mechanical Characterisation of Geopolymers.

**Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement**, p. 505-511, 1992.

PALOMO, A., KRIVENKO, P., GARCIA-LODEIRO, I., KAVALEROKA, E., MALTEVA, O., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.. A Review on Alkaline Activation: New Analytical Perspectives, v. 64, No 315, **Mater. Construcc.**, 2014.

PACHECO-TORGAL, F., LABRINCHA, J. A., The Future of Construction Materials Research and the Seventh UN Millennium Development Goal: A Few Insights. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 729–737, 2013.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P.. Development of Inorganic Polymeric Materials Based on Fired Coal Fly Ash. **Acta Metallurgica Slovaca**, v. 12, p. 321 - 327, 2006.

PANAGIOTOPOULOU, Ch., KONTORI, E., PERRAKI, Th., KAKALI, G.. Dissolution of Aluminosilicate Minerals and By-Products in Alkaline Media. **Advances in Geopolymer Science & Technology**, v. 42, p. 2967–2973, 2007.

PHAIR, J.W., VAN DEVENTER, J.S.J.. Effect of the Silicate Activator pH on the Microstructural Characteristics of Waste-Based Geopolymers. **Int. J. Miner. Process**, v. 66, p. 121 – 143, 2002.

PHAIR, J.W.; DEVENTER, J.S.J.; SNITH, J.D.. Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based “geopolymers”, v.19, Issue 3, p. 423–434, 2004.

PHOO-NGERNKHAM, T., CHINDAPRASIRT, P., SATA, V., HANJITSUWAN, S., HATANAKA, S.. The Effect of Adding Nano-SiO<sub>2</sub> and Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Properties of high Calcium Fly Ash Geopolymer Cured at Ambient Temperature. **Materials and Design**, v. 55, p. 58–65, 2014.

PINTO T. A., Novos Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina. Construção Magazine. Tese de Doutorado da Universidade de Minho, Portugal 2004.

PROVIS, J. L.. Modeling the Formation of Geopolymers. Thesis of the Department of Chemical and Biomolecular Engineering, the University of Melbourne, 2006.

PROVIS, L., LUKEY, G. C., VAN DEVENTER J.S.J.. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. **Chem. Mater**, v. 17, p. 3075-3085, 2005.

QIAN, G., SUNB, D. D, TAY, J. H.. Immobilization of Mercury and Zinc in na Alkali-activated Slag Matrix. **Journal of Hazardous Materials**, B101, p. 65–77, 2003.

RATTANASAK, U., CHINDAPRASIRT, P.T., Influence of NaOH Solution on the Synthesis of Fly Ash Geopolymer. **Minerals Engineering**, v. 22, No. 12, 2009.

RAZAK, R.A.; ABDULLAH, M. M. A. B.; HUSSIN, K.; ISMAIL, K. H.K.N.; HARDJITO, D.; YAHYA, Z.. Optimization of NaOH Molarity, LUSI Mud/Alkaline Activator, and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH Ratio to Produce Lightweight Aggregate-Based Geopolymer. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 16, p. 11629-11647, 2015.

REES, C.; LUKEY, G.C.; VAN DEVENTER, J. S. J.. The Role of Solid Silicates on the Formation of Geopolymers Derived From Coal Ash. **International Symposium of Research Students on Material Science and Engineering**, Chennai, India, p. 20-22, 2004.

RICKARD, W.D.A.; TEMUJIN, J.; RIESSEN, A.. Thermal analysis of geopolymer pastes synthesised from five fly ashes of variable composition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, p. 1830–1839, 2012.

RICKARD, W.; VAN RIESSEN, A.; WALLS, P.. Thermal Character of Geopolymers Synthesised from Class F Fly Ash Containing High Concentrations of Iron and \_ Quartz. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, Ceramic Product Development and Comercialization, ID.ACT-0532, 2008.



- RIELLA, H. G.. **Cerâmica dos Minerais à Porcelana**. 1 ed., Editora Tecart, São Paulo, 2010.
- RODRÍGUEZ, E., GUTIÉRREZ, R.M., BERNAL, S., GORDILLO, M.. Síntesis Y Caracterización de Polímeros Inorgánicos Obtenidos a Partir de la Activación Alcalina de um Metacaolin de Elevada Pureza. **Metalurgia y Materiales**, S1 (2): p. 595-600, 2009.
- ROY, D. M., Alkali-activated cements opportunities and challenges. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 249–254, 1999.
- RUSSELL, John Blair. **Química geral**.2. ed. São Paulo: Pearson, 2 v. ISBN 9788534601924 (v. 1), 1994.
- SALMORIA, G. V., AHRENS, C. H., VILLAMIZAR, A. Y., NETTO, A. C. S.. Influência do Desempenho Térmico de Moldes Fabricados com Compósito Epóxi/Alumínio nas Propriedades de PP Moldado por Injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 3, p. 262-269, 2008.
- SATHONSAOWAPHAK, A.; CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K.. Workability and Strength of Lignite Bottom Ash Geopolymer Mortar. **Journal Of Hazardous Materials**, Thailand, n., p.44-50, 2009.
- SARKAR, M.; DANA, K.; DAS, S.. Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers. **Journal of Molecular Structure**, v. 1098, p. 110 e 118, 2015.
- SHI, C., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.. Stabilization/Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes With Alkali-activated Cements. **Journal of Hazardous Materials**, B137, p. 1656–1663, 2006.
- SHI, C., KRIVENKO, P.V., ROY, D.M.. Alkali-Activated Cements and Concretes. **Taylor & Francis E-LIBRARY**, p. 376, 2006.
- SHI, C., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 750–763, 2011.

SKOOG – WEST- HOLLER – CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**, tradução da 8<sup>o</sup> edição norte-americana, editora Thomson, 2006.

SIMONSEN, E., SØGAARD, E. G..ESI-MS investigation of the polymerization of inorganic polymers. V. 285, Issues 1–2, p. 78–85, 2009.

SILVA, F. J.; THOMAZ, E. C.; DIAS, D. P.; OLIVEIRA, M.C.; THAUMATURGO, C.. Cimento Polimérico Inorgânico para Aplicações Civas. Instituto Militar de Engenharia – IME. Disponível em:< <http://www.geopolymer.com.br/PDF/09.pdf>>. Acesso em: 27 setembro 2010.

SILVA, P., CRENSTIL, K. S.. The Role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O on the Amorphous → Crystalline Phase Transformation in Geopolymer Systems. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 45[1], 63-71, 2009.

SIMERAL – Sindicato da Industrias Minerais do Estado do Pará. Caulim. Disponível em: <http://www.siminer.org.br/arquivos/EconomiaMineraldoBrasil2009CaulimDNPM.pdf>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2015.

SIQUEIRA, L.V.M., Laboratório de Materiais de Construção – 1a Parte – Cimento. Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville-SC, 2008.

SPERINCK, S., RAITERI, P., MARKS, N., WRIGHT, K.. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin — a molecular dynamics study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, 2118–2125, 2011.

SOMNA, K.; JATURAPITAKKUL, C.; KAJITVICHYANUKUL, P.; CHINDAPRASIRT, P.. Immobilization of Heavy Metals by Fly Ash-Based Geopolymer.12th International Conference on Integrated Diffuse Pollution Management (IWA DIPCON 2008), Research Center for Environmental and Hazardous Substance Management (EHSM), 2008.

SOMNA, K.; JATURAPITAKKUL, C.; KAJITVICHYANUKUL, P.; CHINDAPRASIRT. NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. **Fuel**, v. 90, p. 2118–2124, 2011.

THAKUR, R. N.; GHOSH, S.. Effect of Mix Composition on Compressive Strength and Microstructure of Fly Ash Based Geopolymer Composites. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**. Asian Research Publishing Network (ARPN), v. 4, NO. 4, 2009.

TORGAL, F. P.; GOMES, J. C.; JALALI, S.. Alkali-Activated Binders: A Review Part 1. Historical Background, Terminology, Reaction Mechanisms and Hydration Products. **Construction and Building Materials**, p. 1305–1314, 2008.

TORGAL, F. P.; GOMES, J. P. C.; JALALI, S.. Argamassas Antigas: Reação Pozolânica ou Ativação Alcalina? Disponível em: <[http://www.apfac.pt/congresso2007/comunicacoes/Paper%2002\\_07.pdf](http://www.apfac.pt/congresso2007/comunicacoes/Paper%2002_07.pdf)>. Acesso em: 30 set. 2013.

TORGAL, F. P.; GOMES, J. P. C.; JALALI, S.. Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders. V. 37, Issue 6, p. 933–941, 2007.

TORGAL F. P.; JALALI, S.. Dossier Eco-Eficiência. Materiais de Construção. Disponível em: <[http://www.apcmc.pt/newsletter/newsletter\\_n178/imagens/dossier\\_ecoeficiencia.pdf](http://www.apcmc.pt/newsletter/newsletter_n178/imagens/dossier_ecoeficiencia.pdf)>. Acesso em: 25 mai. 2014.

TORGAL F. P.; JALALI S.. Cimento Portland Normal Versus Ligantes Geopoliméricos: Durabilidade e Desempenho Ambiental. Teoria e Prática na Engenharia Civil, n.15, p.1-9, 2010.

TORGAL, P. F., GOMES, J.C., JALALI, S.. Alkali-Activated Binders: A Review. Part 2.About Materials and Binders Manufacture. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 1315–1322, 2008.

TURNER, K. L., COLLINS, G. F., Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 125–130, 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF).História do cimento. Disponível em: <

[http://www.uff.br/matconst/historia\\_do\\_cimento1.htm](http://www.uff.br/matconst/historia_do_cimento1.htm)>. Acesso em: 09 nov. 2014.

WORD COAL INSTITUTE. Disponível em:  
<<https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity>>. Acesso em: 15 jan. 2016.

VANDERLEY, John M.; ON The Sustainability of the Concrete. *Journal Industry and Environment, Industry and Environment*, 2003. Disponível em: <<http://vmjohn.pcc.usp.br/20Concrete.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2015.

VAN DEVENTER, J.S.J., PROVIS, J.L., DUZSON, P., LUKEY, G.C.. Reaction Mechanisms in the Geopolymeric Conversion of Inorganic Waste to Useful Products. **Journal of Hazardous Materials A**, v.139, p. 506–513, 2007.

VAN DEVENTER, J. S. J., PROVIS, L.J., DUXSON, P.. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v.29, p. 89–104, 2012.

VAN JAARSVELD, J.G.S., VAN DEVENTER, J.S.J., LORENZENI, L.. The Potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilise Toxic Metals: Part I. Theory and Application. **Minerals Engineering**, v. 10, No. 7, p. 659-669, 1997.

VAN JAARSVELD, J.G.S., VAN DEVENTER, J.S.J.. The Effect of Metal Contaminants on the Formation and Properties of Waste-Based Geopolymers. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1189–1200, 1999.

VARGAS, A. S.; DALMOLIN, D. C. C.; VILELA, A. C. F.; JALILI, S.; GOMES, J. P. C.. Ativação Alcalina de Cinzas Volantes Utilizando Solução Combinada de NaOH E Ca(OH)<sub>2</sub>. 61º CONGRESSO ANUAL DA ABM, Rio de Janeiro – RJ, 2006. Disponível em: <[http://www.cmade.ubi.pt/pdf/a\\_national\\_conferences/ARTIGO\\_ABM\\_33.pdf](http://www.cmade.ubi.pt/pdf/a_national_conferences/ARTIGO_ABM_33.pdf)>. Acesso em: 23 mar. 2015.

XIANGKE, J., YIMIN, Z., TIEJUN, C., SHENXU, B., TAL, L., JING, H.. Geopolymerisation of a Silica-rich Tailing. **Minerals Engineering**, v. 24, p. 1710–1712, 2011.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J.. O geopolymerisation de minerais de alumino-silicato. V. 59, Issue 3, p. 247-266, 2000.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J.. Geopolymerisation of Multiple Minerals. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 1131–1139, 2002.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J.. The Effect of Alkali Metals on the Formation of Geopolymeric Gels from Alkali-feldspars. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 216, p. 27-44, 2003.

XU, H., DEVENTER, J. S. J. V., Effect of Source Materials on Geopolymerization. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 1698-1706, 2003.

YAN, S., SAGOE-CRENTSIL, K.. Properties of Wastepaper Sludge in Geopolymer Mortars for Masonry Applications. **Journal of Environmental Management**, v. 112, 27-32, 2007.

YUNSHENG, Z., WEI, S., QIANLI, C., LIN, C.. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 206–213, 2007.

ZAHARAKI, D.; KOMNITSAS K.. Role of Alkali Metals on the Synthesis of low Ca Ferronickel Slag-Based Inorganic Polymers. 3rd AMIREG International Conference: Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management, Athens, Greece, 2009.

ZHENG, L., WANG, W., SHI, Y.. The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer. **Chemosphere**, v. 79, p. 665–671, 2010.

ZHANG, J., PROVIS, J., FENG, D., VAN DEVENTER, S.J.. Geopolymers for Immobilization of Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 587–598, 2008.

ZHANG, M.; EL-KORCHIA, T.; ZHANG, G.; LIANG, J.; TAO, M.. Synthesis factors affecting mechanical properties, microstructure, and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers. **Fuel**, v. 134, p. 315–325, 2014.