



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA

Andresa Rodrigues da Silveira

**Desenvolvimento de materiais compósitos geopolímero-zeólita derivados de
resíduos industriais para adsorção de CO₂**

Florianópolis

2021

Andresa Rodrigues da Silveira

**Desenvolvimento de materiais compósitos geopolímero-zeólita derivados de
resíduos industriais para adsorção de CO₂**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Agenor de Noni Junior

Coorientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador: Profa. Dra. Regina Peralta Muniz
Moreira

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, por meio do Programa Automático da
Biblioteca Universitária da UFSC

Silveira, Andresa Rodrigues da
Desenvolvimento de materiais compósitos geopolímero
zeólita derivado de resíduos industriais para adsorção de CO₂
/ Andresa Rodrigues da Silveira ; orientador, Agenor De
Noni Junior, coorientador, Dachamir Hotza, coorientador,
Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, 2021.
99 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Geopolímero. 3. Zeólitas. 4.
Resíduos. 5. Captura de CO₂. I. Junior, Agenor De Noni. II.
Hotza, Dachamir . III. Moreira, Regina de Fátima Peralta
Muniz IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Andresa Rodrigues da Silveira

Desenvolvimento de materiais compósitos geopolímero-zeólita derivados de resíduos industriais para adsorção de CO₂

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Michael Peterson, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. Sérgio Yesid Gomez Gonzalez, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. Agenor de Noni Junior
Orientador

Florianópolis, 2021.

Este trabalho é dedicado aos meus amados pais, Esio e Marinez, e minhas irmãs, Márcia e Juliana, que são sempre os meus maiores incentivadores.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me guiado durante toda essa jornada, me concedendo saúde, forças para não me deixar desistir perante as batalhas e sabedoria para agradecer as conquistas.

A meu orientador, Dr. Agenor de Noni Junior, por toda ajuda, dedicação e ensinamentos transmitidos durante a realização deste trabalho. Aos meus coorientadores, Dachamir Hotza e Regina Peralta Muniz Moreira, pela ajuda na construção deste estudo.

Aos membros da banca examinadora pela disponibilidade e contribuição para melhoria deste estudo.

Ao Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) e a operadora do equipamento Letícia, pela análise de MEV. Aos técnicos do laboratório do ensaio de resistência a compressão, Alisson e Maicon, pela ajuda na realização desta análise. Ao técnico do Laboratório de Valoração de Resíduos (LabValora), Fábio, pelas análises de adsorção de CO₂ realizadas no DTA/TG.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Esio da Silveira e Marinez Rodrigues da Silveira, por todo amor, dedicação, paciência e apoio em todos os momentos. Eu amo muito vocês.

As minhas irmãs, Márcia Rodrigues da Silveira e Juliana Rodrigues da Silveira, por todo o apoio e paciência durante esse processo. Desejo que realizem todos os seus sonhos.

Aos meus avós, Emília Monteiro Rodrigues, Osvaldo Machado Rodrigues, Ilda Paganini da Silveira, Antônio José da Silveira (em memória) e a todos familiares, pelas orações, conselhos e apoio.

Aos colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) e Laboratório de Valoração de Resíduos (LabValora), que me auxiliaram e aconselharam de diversas maneiras, na realização deste trabalho.

A todos os meus amigos, pelos momentos alegres, pela ajuda e apoio. Vocês foram fundamentais.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para realização deste estudo e me deram apoio para a concretização de meus objetivos.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo da síntese de compósitos de geopolímero-zeólita. Com o uso de lama vermelha (LV), cinza volante (CV) e metacaulim (MK) como materiais de base juntamente com NaOH e silicato de sódio como ativadores alcalinos. No qual foi avaliado a capacidade de adsorção de dióxido de carbono (CO₂), um dos principais gases do efeito estufa. Os materiais de base foram caracterizados por FRX, MEV, DTA/TG, DRX e distribuição do tamanho de partículas. Para a síntese dos geopolímeros foram produzidas misturas binárias de lama vermelha e cinza volante e metacaulim e cinza volante. Fez-se o uso de uma solução alcalina de hidróxido de sódio e silicato de sódio. Os geopolímeros foram submetidos a cura de 65 °C por 48h e submetidos a diferentes processos de envelhecimento. O envelhecimento 1 as amostras foram submetidas a temperatura de 25 °C e 95 °C por 120 h e o envelhecimento 2 ocorreu após o 1 e as amostras foram submetidas ao ar e em água por 120 h. Os geopolímeros foram caracterizados por ensaio de resistência a compressão, DRX, MEV e área superficial. Os geopolímeros foram submetidos ao processo de adsorção de CO₂ com condições pré-estabelecidas de temperatura e pressão (35 °C e 1 bar). Os geopolímeros que continham metacaulim e cinza volante em sua composição, onde o envelhecimento ocorreu com temperatura elevada (95 °C) e submerso em água apresentaram o melhor resultado de capacidade de adsorção de CO₂ no valor de 2,32 mmol · g⁻¹. Os geopolímeros que foram submetidos ao envelhecimento submerso apresentaram uma maior formação de fases zeolíticas, que fragilizam a matriz geopolimérica. Como os resultados confirmam, os materiais envelhecidos a 25 °C e 95 °C, ambos submersos em água, o valor de resistência a compressão foi de 7,5 e 7,6 MPa respectivamente. Para os geopolímeros ambos envelhecidos ao ar nas temperaturas de 25 °C e 95 °C, os valores de resistência a compressão foram de 11,8 e 6,7 MPa, respectivamente. Os geopolímeros que em sua composição continham lama vermelha e cinza volante em que o envelhecimento ocorreu em temperatura ambiente (25 °C) e submerso em água apresentaram o melhor resultado de capacidade de adsorção de CO₂ no valor de 0,39 mmol · g⁻¹. Neste caso o envelhecimento submerso favoreceu o resultado de capacidade de adsorção de CO₂ por haver formação de fases zeólitas que favorecem este processo. Para a lama vermelha e cinza volante o envelhecimento em temperatura elevada não é favorável para o processo de adsorção de CO₂, pois os geopolímeros não obtiveram rigidez suficiente para realização do ensaio de compressão e apresentam baixo valor de área superficial. O metacaulim e a cinza volante como materiais de base, submetidos ao envelhecimento em temperatura elevada (95 °C) e submersos em água são os mais adequados para o processo de adsorção de dióxido de carbono (CO₂).

Palavras-chave: Resíduos. Geopolímero. Captura de CO₂.

ABSTRACT

In this work, the study of the synthesis of geopolymer-zeolite composites was carried out. Using red mud (RM), fly ash (FA) and metakaolin (MK) as base materials together with NaOH and sodium silicate as alkali activators. In which the adsorption capacity of carbon dioxide (CO₂), one of the main greenhouse gases, was evaluated. Base materials were characterized by XRF, SEM, DTA/TG, XRD and particle size distribution. For the synthesis of geopolymers, binary mixtures of red mud and fly ash and metakaolin and fly ash were produced. Use was made of an alkaline solution of sodium hydroxide and sodium silicate. The geopolymers were cured at 65 °C for 48 hours and subjected to different aging processes. Aging 1 samples were subjected to temperatures of 25 °C and 95 °C for 120 h and aging 2 occurred after 1 and the samples were submitted to air and water for 120 h. The geopolymers were characterized by compressive strength, XRD, SEM and surface area tests. The geopolymers were submitted to the adsorption process of CO₂ with pre-established conditions of temperature and pressure (35 °C and 1 bar). The geopolymers that contained metakaolin and fly ash in their composition, where aging occurred at high temperature (95 °C) and submerged in water, presented the best result of adsorption capacity of CO₂ in the value of 2, 32 mmol · g⁻¹. The geopolymers that were submitted to submerged aging showed a greater formation of zeolitic phases, which weaken the geopolymer matrix. As the results confirm, the materials aged at 25 °C and 95 °C, both submerged in water, the compressive strength value was 7.5 and 7.6 MPa respectively. For geopolymers both aged in air at temperatures of 25 °C and 95 °C, the compressive strength values were 11.8 and 6.7 MPa, respectively. The geopolymers which in their composition contained red mud and fly ash in which the aging occurred at room temperature (25 °C) and submerged in water presented the best result of adsorption capacity of CO₂ in the value of 0.39 mmol · g⁻¹. In this case, submerged aging favored the result of adsorption capacity of CO₂ due to the formation of zeolite phases that favor this process. For red and fly ash slurry, aging at high temperature is not favorable for the adsorption process of CO₂, as the geopolymers did not obtain sufficient stiffness to perform the compression test and have a low area value superficial. Metakaolin and fly ash as base materials, subjected to aging at high temperature (95 °C) and submerged in water are the most suitable for the carbon dioxide adsorption process (CO₂).

Keywords: Waste. Geopolymer. CO₂ capture.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Reação de desidroxilação do caulim para obter metacaulim.	38
Equação 2 - Fórmula empírica dos geopolímeros.....	43
Equação 3 - Cálculo para obtenção da massa em mmol/g.	66
Equação 4 - Decomposição da gibbsita em boemita	69
Equação 5 - Decomposição da boemita em alumina.	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comportamento térmico do metacaulim.	38
Figura 2 - Esquema das etapas do processo de geopolimerização.	46
Figura 3 - Fluxograma da metodologia aplicada neste estudo.	56
Figura 4 - Diagrama ternário para obtenção do percentual de massa dos geopolímeros.	61
Figura 5 - Fluxograma da preparação do geopolímero.	62
Figura 6 - Distribuição cumulativa do tamanho de partículas dos materiais de base.	67
Figura 7 - Análise termogravimétrica do caulim.	69
Figura 8 - Análise termogravimétrica da lama vermelha (in natura).	70
Figura 9 - Difractogramas da LVIN, LV800, metacaulim e cinza volante. (Q; Quartzo; H: Hematita; C: Calcita; G: Gibbsita; A: Anátase; S: Sodalita; M: Mulita).	73
Figura 10- Micrografias do (A) metacaulim, (B) cinza volante e (C) LV800.	75
Figura 11 - Difractogramas dos geopolímeros de metacaulim e cinza volante.	76
Figura 12 - Difractogramas dos geopolímeros de lama vermelha e cinza volante.	77
Figura 13 - Imagens de MEV dos geopolímeros (A) MK-25-Ar; (B) MK-25-Água; (C) MK-95-Ar; (D) MK-95-Água; (E) LV-25-Ar; (F) LV-25-Água; (G) LV-95-Ar e (H) LV-95-Água.	79
Figura 14 -Curva do ensaio de adsorção de CO ₂	99

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos polissialatos	42
Quadro 2 - Razões molares apresentadas por Davidovits, Joseph; Davidovics, Michel; Davidovits, Nicolas, (1994).....	43
Quadro 3 - Aplicações de geopoliméricos em função da razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estado da arte dos geopolímeros.....	52
Tabela 2 - Adsorção de CO ₂ em geopolímeros.	55
Tabela 3 - Composição em relação aos óxidos.....	59
Tabela 4 - Valores em percentual de massa dos materiais utilizados na geopolimerização.....	60
Tabela 5 - Dados do processo de cura dos geopolímeros.	63
Tabela 6 - Programação para o ensaio de adsorção de CO ₂	65
Tabela 7 - Grandezas granulométricas dos materiais.	68
Tabela 8 - Composição dos óxidos totais dos materiais de base.....	71
Tabela 9 - Dados da área superficial dos materiais de base.....	74
Tabela 10 - Resistência a compressão após o processo de cura.	81
Tabela 11 - Condutividade elétrica dos geopolímeros submersos em água.	83
Tabela 12 - Íons lixiviados para água na submersão dos geopolímeros.	84
Tabela 13 - Área superficial dos geopolímeros.	84
Tabela 14 - Dados do ensaio de adsorção de CO ₂ dos materiais de base.	86
Tabela 15 - Dados do ensaio de adsorção de CO ₂ nos geopolímeros deste estudo.	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviação	Definição
BET	Braunauer-Emmet-Teller
CV	Cinza volante
DRX	Difração de raios X
EAA	Espectroscopia de absorção atômica
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
LV	Lama vermelha
LVIN	Lama vermelha in natura
LV800	Lama vermelha calcinada 800 °C
MPa	Megapascal
MK	Metacaulim
ppm	Partes por milhão
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	30
2	OBJETIVOS	33
2.1	OBJETIVO GERAL.....	33
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
3.1	CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂).....	34
3.2	ZEÓLITA	35
3.3	CINZA VOLANTE	36
3.4	METACAULIM	37
3.5	LAMA VERMELHA.....	39
3.6	GEOPOLÍMERO.....	41
3.6.1	Geopolimerização.....	45
3.6.2	Ativadores alcalinos.....	48
3.7	CURA	49
3.8	LAMA VERMELHA E CAPTURA DE GÁS CARBÔNICO (CO ₂).....	53
3.9	GEOPOLÍMERO E CAPTURA DE GÁS CARBÔNICO (CO ₂)	54
4	METODOLOGIA	56
4.1	MATERIAIS	57
4.2	PRÉ-TRATAMENTOS DOS MATERIAIS.....	57
4.3	CARACTERIZAÇÃO MATERIAL DE BASE	58
4.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	58
4.5	SÍNTESE DO GEOPOLÍMERO	62
4.6	CARACTERIZAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CO ₂ NAS AMOSTRAS	64
4.7	OBTENÇÃO DOS RESULTADOS DE ADSORÇÃO DE CO ₂	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE BASE	67

5.1.1	Distribuição do tamanho de partículas	67
5.1.2	Comportamento térmico	68
5.1.3	Composição química	70
5.1.4	Composição mineralógica e a quantificação de fases.....	72
5.1.5	Área superficial.....	73
5.1.6	Morfologia	74
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS.....	75
5.2.1	Composição mineralógica e a quantificação de fases.....	75
5.2.2	Morfologia	78
5.2.3	Ensaio de resistência a compressão.....	80
5.2.4	Condutividade elétrica e lixiviação de sódio e silício	82
5.2.5	Área superficial.....	84
5.3	ENSAIO DE ADSORÇÃO DE CO ₂	85
5.3.1	Ensaio de adsorção de CO ₂ nos materiais de base	85
5.3.2	Ensaio de adsorção de CO ₂ nos geopolímeros	86
6	CONCLUSÃO	89
7	REFERÊNCIAS.....	91
8	APÊNDICE I.....	99

1 INTRODUÇÃO

Um crescimento drástico na emissão dos gases do efeito estufa (GEE) e dentre eles estão metano, ozônio e dióxido de carbono (AZMI; AZIZ, 2019; FREIRE et al., 2020; YU; HUANG; TAN, 2012) vem causando preocupações com as mudanças climáticas decorrentes do aquecimento global. Pois o aquecimento global e as mudanças climáticas estão diretamente ligados aos níveis de CO₂ na atmosfera. No ano de 2019 os dados da concentração de dióxido de carbono CO₂ na atmosfera aumentaram cerca de 409,9 partes por milhão e das emissões de dióxido de carbono CO₂ ficaram em 37 bilhões de toneladas (LINDSEY, 2020; ROSER; MAX, 2020). Como forma de mitigar a emissão destes gases a Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, COP21, estabeleceu por limitar o aumento da temperatura média global entre 1,5 e 2 °C. (KOYTSOUMPA; BERGINS; KAKARAS, 2018a; SIFAT; HASELI, 2019). Existem duas alternativas principais reduzir as emissões: 1) substituição de fontes fósseis de energia por combustíveis renováveis; e 2) captura de CO₂ da atmosfera. Ultimamente o foco de pesquisas sobre materiais adsorventes eficazes para o processo de adsorção de CO₂ vem crescendo.

Dentre os materiais as zeólitas ganham destaque pois possuem estrutura cristalina e microporosa, elevada área superficial de 398,6 m²·g⁻¹, estabilidade térmica e seletividade de adsorção a 10% de CO₂ (AZMI; AZIZ, 2019). Suas propriedades de adsorção são afetadas pela alcalinidade, porosidade e intensidade do campo de elétrons (NIE et al., 2018a; WANG et al., 2011). Para síntese das zeólitas sintéticas podem ser utilizados aluminossilicatos ou resíduos sólidos industriais, como cinzas volantes, casca de arroz e cinzas de carvão (KUROKI et al., 2019; YAO et al., 2018). Mas a aplicação de resíduos industriais como material de base, diminui a eficiência das zeólitas pois nem todo o aluminossilicato está disponível para reação (KUROKI et al., 2019).

Sabendo que a indústria de extração de alumínio produz atualmente cerca de 120 milhões de toneladas ao ano do resíduo denominado lama vermelha (DENG et al., 2020; LIU et al., 2018). Este material tem em sua composição óxidos metálicos insolúveis e característica altamente alcalina com valor de pH que varia de 10 a 13. Os impactos ambientais negativos e a necessidade da realização de descarte

adequado tem se apresentado como um grande desafio para a indústria do alumínio (CUSACK et al., 2018; HU et al., 2019; PASCUAL; CORPAS; ARTIAGA, 2009; SINGH; ASWATH; RANGANATH, 2018). A lama vermelha é uma opção interessante como material de base na produção de geopolímeros e para o armazenamento deste resíduo, pois apresenta em sua composição alumina/sílica (HAJJAJI et al., 2013). Diversos estudos apresentam diferentes materiais de base na síntese dos geopolímeros como metacaulim, escória de alto forno, cinzas volantes, mistura de cinza volante e caulinita, mistura de cinza volante e metacaulim, mistura de lama vermelha e cinza volante, entre outros. Partindo desse pressuposto geopolímeros que são obtidos a partir de resíduos se tornam ainda mais atrativos, apesar de sua preparação ser mais dificultosa do que em materiais de base puros (CHEN et al., 2019; RASAKI et al., 2019).

Os geopolímeros são classificados como materiais poliméricos inorgânicos e no seu processo de obtenção não é necessário o uso de altas temperaturas. Sendo assim, baixas emissões de dióxido de carbono (CO_2) são geradas (FREIRE et al., 2020). Os materiais geopoliméricos possuem diversas aplicações como adsorventes de metais pesados e corantes (CHEN et al., 2019; RASAKI et al., 2019), adsorventes em tratamento de águas ou águas residuais e agentes estabilizantes em pavimentos (FREIRE et al., 2020). Este fato pode ser explicado pelos geopolímeros apresentarem estrutura porosa e presença de cargas negativas nos tetraedros de alumínio, o que resulta em capacidade de adsorção ($\cong 0,6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), estabilidade mecânica, eficiência elevada ($\cong 97\%$ de conversão) e custo-benefício (FREIRE et al., 2020; MINELLI et al., 2016). A aplicação de geopolímeros com a intenção de uso na captura de CO_2 tem sido relatado em literatura científica (FREIRE et al., 2020; MINELLI et al., 2016). Com base nas características gerais de área de superfície elevada de $50\text{-}100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, boas propriedades mecânicas no intervalo de $20\text{-}90 \text{ MPa}$ e mesoporosidade intrínseca, os geopolímeros se tornaram uma potencial opção como adsorvente sólido para o processo industrial (MINELLI et al., 2016).

Portanto o objetivo do presente trabalho é desenvolver compósitos de geopolímero-zeólita a partir de lama vermelha (LV), cinza volante (CV) e metacaulim (MK) e demonstrar os resultados obtidos. A composição e as rotas de cura que foram empregadas a fim de avaliar os seus efeitos acerca da capacidade de adsorção de

CO₂ por sítios de zeólitas buscando manter ao mesmo tempo aumento nas propriedades mecânicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Desenvolver materiais compósitos geopolímero-zeólita obtidos a partir de resíduos sólidos industriais e metacaulim e avaliar o desempenho de na captura de CO₂.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar o compósito geopolímero-zeólita utilizando os resíduos de lama vermelha e de cinza volante como fontes de alumínio-silicato;
- Avaliar o efeito de diferentes rotas de envelhecimento na cristalização de sítios zeolíticos dispersos na matriz geopolimérica;
- Caracterizar os materiais obtidos a fim de comprovação quanto a formação das fases desejadas;
- Caracterizar os materiais obtidos e comparar com a literatura frente a capacidade de adsorção de CO₂;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

Com início na revolução industrial o aquecimento global vem se intensificando cada vez mais e conseqüentemente ocorrendo aumento na emissão de gases do efeito estufa, dentre eles está o dióxido de carbono (CO₂). Onde sua concentração em 2015 aumentou cerca de 400 partículas por milhão (ppm). Diversas indústrias como siderúrgicas, fábrica de cimento e empresa de geração de eletricidade são algumas das responsáveis pela emissão de CO₂ que ocorre pois ele é um dos principais constituintes do gás de combustão, que por sua vez é liberado para o meio ambiente por chaminés após o processo de combustão.

Abu-khader, (2007) cita diversos métodos que são aplicados para a captura de CO₂, como o uso de produtos químicos e físicos, adsorção em sólidos, membrana, sistema criogênico/condensação. A utilização de adsorventes sólidos são uma opção viável por adsorver uma quantidade relevante de CO₂ e apresentar uma melhor propensão a regeneração comparado com as técnicas de absorção química. O CO₂ recuperado desse processo dispõe de diversas aplicabilidades como estabilização de resíduos de cimento, cura em produtos de concreto, na indústria alimentícia e de papel de celulose, setor químico, de petróleo e energia, indústria siderúrgica, setor farmacêutico, entre outros (CHAN et al., 2017; KOYTSOUMPA; BERGINS; KAKARAS, 2018b). O CO₂ por ser componente do gás natural, gás de combustão e gás de aterro sua captura se torna tão relevante para o meio ambiente (QIANG et al., 2019a).

A tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS) surge como um meio de auxílio. Trata-se do processo de capturar o CO₂ gerado e armazená-lo em um local seguro de forma a não prejudicar o meio ambiente. O obstáculo principal para a implementação do CCS é o elevado custo envolvido, que está diretamente ligado com o aumento da eletricidade. A estimativa atual de captura de CO₂ com uma tecnologia especificada é de aproximadamente \$ 60/t CO₂. Este valor alto, em relação a energia elétrica utilizada no processo, faz com que o CCS não se torne atraente comercialmente (BOBICKI et al., 2012; SIFAT; HASELI, 2019).

A adsorção é o processo de remoção de componentes de uma mistura usando uma superfície sólida. Ao contrário do processo de absorção, a formação de ligações físicas ou químicas ocorre entre a superfície do adsorvente de fase sólida e o CO₂. Para a adsorção a força motriz é a força intermolecular entre a superfície sólida e o gás. De acordo com o tamanho dos poros, temperatura, pressão e resistência superficial do adsorvente, ele pode absorver uma única camada ou várias camadas de gás. O processo de adsorção se torna o mais favorável por diversos fatores como alta capacidade de adsorção em pressão e temperatura normais, baixo custo de regeneração, alta taxa de adsorção, estabilidade de longo prazo e menor demanda de energia (ABU-KHADER, 2007; AZMI; AZIZ, 2019; CHAN et al., 2017; SIFAT; HASELI, 2019).

O foco de pesquisas sobre esse processo é para encontrar um sorvente pertinente para a separação do CO₂ do fluxo de gás. Diversos materiais têm sido estudados, como zeólitas, carvão ativado, peneiras moleculares, materiais estruturais orgânicos metálicos, sílica porosa e hidrocalcita. Para adsorção em altas temperaturas os materiais a base em hidrocalcita são mais apropriados. Devido a sua abundância e custo-benefício, os resíduos são uma boa opção para serem usados como adsorvente de CO₂ (AZMI; AZIZ, 2019; CHAN et al., 2017; KOYTSOUMPA; BERGINS; KAKARAS, 2018b; NIE et al., 2018b; SIFAT; HASELI, 2019).

3.2 ZEÓLITA

As zeólitas são materiais cristalinos constituídos por tetraedros tridimensionais de TO₄ (o T significa o átomo tetraédrico, são eles Si ou Al). Sua estrutura é consequência da conexão espacial de uma rede tridimensional entre os tetraedros de SiO₄ e Al₂O₄ que formam um sistema de poros interconectados (BELVISO et al., 2017; QIANG et al., 2019b; SIVALINGAM; SEN, 2019; YAO et al., 2018). As zeólitas são materiais altamente estáveis, *ecofriendly*, pois há baixa emissão de CO₂ em seu processo, e a presença de poros interconectados em sua estrutura torna esse material uma alternativa viável para aplicações industriais, como: catalisadores, material de troca iônica, peneira molecular, membranas e adsorvente (BELVISO et al., 2017; QIANG et al., 2019b; SIVALINGAM; SEN, 2019; YAO et al., 2018). Um exemplo de aplicação é a zeólita X que é formada por um sistema cúbico, com uma

razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 2,2 a 3 e apresenta também uma estrutura cristalina singular fazendo com que esse material tenha uma alta capacidade de adsorção e boa seletividade. Alguns trabalhos reportados na literatura abordam o uso de zeólita X no processo de adsorção do CO_2 e os resultados obtidos de área superficial ($571 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e capacidade de adsorção máxima de $6,4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ foram considerados satisfatórios. O mesmo ocorre com a zeólita 13X, produzida a partir da bentonita, que apresentou alto desempenho quando aplicada na captura de CO_2 com valor de área superficial de $688 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e capacidade de captura de CO_2 de $211 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (CHEN; PARK; AHN, 2014; QIANG et al., 2019b).

Atualmente, o consumo de energia, consumo de carbono e os custos de produção, como de energia elétrica e matéria-prima, tem causado preocupação atraindo assim atenção para aplicação de matérias-primas mais baratas na síntese de zeólitas (SU; MA; CHUAN, 2016). Alguns estudos abordam a utilização de minerais naturais de aluminossilicato e resíduos industriais sólidos, como cinza volante, metacaulim, ganja de carvão, casca de arroz e diatomita como fontes de matéria-prima na síntese das zeólitas (QIANG et al., 2019b; SU; MA; CHUAN, 2016; YAO et al., 2018).

Outra forma de obtenção da zeólita é através da síntese de geopolímeros. Este material é formado na matriz geopolimérica, em uma reação paralela à geopolimerização. Esse processo é notável, pois é uma maneira mais sustentável de se obter a zeólita. Tendo em vista que o processo de síntese dos geopolímeros depende menos tempo e energia quando comparado com a síntese convencional das zeólitas, que se faz necessário o uso de reator hidrotérmico (ROŽEK; KRÓL; MOZGAWA, 2019).

3.3 CINZA VOLANTE

As cinzas volantes são um subproduto oriundo de indústrias que utilizam como fonte a combustão do carvão para produção de energia elétrica, por exemplo (RASAKI et al., 2019; TONIOLO; BOCCACCINI, 2017), sua produção mundial é estimada em 780 milhões de toneladas anuais (KOSHY et al., 2019). Considerando que este resíduo apresenta diversas ameaças ambientais é necessário que este

resíduo tenha um destino adequado, pois dados recentes de 2018 apresentam que apenas 16% da cinza volante mundial é utilizada, o que acaba acarretando um rápido acúmulo de grande quantidade deste material (YANG et al., 2019). A utilização deste material na produção de geopolímeros pode ser um método efetivo para agregar valor e redirecionar este resíduo excedente.

A cinza volante consiste de um pó fino e vítreo, que é composta principalmente por sílica amorfa e alumina que possuem geometria em forma de esfera o que propicia uma melhor trabalhabilidade e faz com que este material seja adequado para produção de geopolímeros (RASAKI et al., 2019; TONIOLO; BOCCACCINI, 2017; ZHU et al., 2019).

Dependendo da origem do carvão, as cinzas volantes apresentam variação em sua composição, mas de modo geral são compostas por dióxido de silício (SiO_2), óxido de cálcio (CaO), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Para a síntese de geopolímero é conveniente conhecer dois tipos de classificação das cinzas, Classe C e Classe F. A Classe C é classificada por ter em sua composição a presença de aproximadamente 20% de cal (CaO) e para a classe F contém < 7% de cal. (RASAKI et al., 2019).

A utilização de cinza volante como material de base para produção de geopolímeros faz com que: (i) aumente sua resistência à compressão, (ii) área de superfície e (iii) sítios catalíticos. E os geopolímeros de cinza volante apresentam as propriedades físicas a seguir: (i) quanto maior a proporção da solução alcalina, solução de silicato de sódio para solução de hidróxido de sódio (em massa), maior será a resistência a compressão do geopolímero e (ii) quanto maior a concentração alcalina, melhor a resistência à compressão do geopolímero (RASAKI et al., 2019).

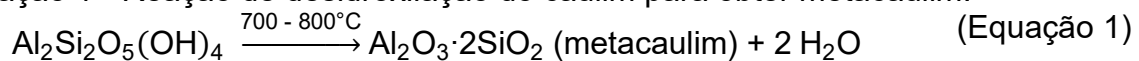
3.4 METACAULIM

A partir do processo de ativação térmica na faixa de temperatura de 600 °C a 850 °C e moagem de argilas caulínitas e caulins é obtido o metacaulim, um material pozolânico amorfo (ARAÚJO, 2016; BRITO, 2018; KAYA; SOYER-UZUN, 2016; MARQUES, 2017). Quando essas matérias-primas são submetidas a tratamento térmico existem alterações químicas e físicas, onde há transformação do composto que é predominante: o silicato de alumínio hidratado $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$. Que por sua

vez perde íons hidroxilas da sua estrutura cristalina devido a calcinação, transformando-se em metacaulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) (BRITO, 2018; MARQUES, 2017).

O termo caulim é utilizado para denominar um grupo de silicatos de alumínio hidratados, incluindo os minerais caulinita e haloisita, e compostos secundários como humpisita, dicita anátase e quartzo (BRITO, 2018; FREIRE, 2019). O prefixo “meta” indica mudança, algo que ocorre após um estado final. Devido ao aquecimento a um determinado tempo, ocorre a passagem de um estado hidratado para um desidratado através da desidroxilação da molécula. Para o metacaulim, ocorre a desidroxilação derivada da calcinação por um período que se define conforme o material que se deseja obter (BRITO, 2018; MARQUES, 2017). A reação de desidroxilação é apresentada na Equação 1.

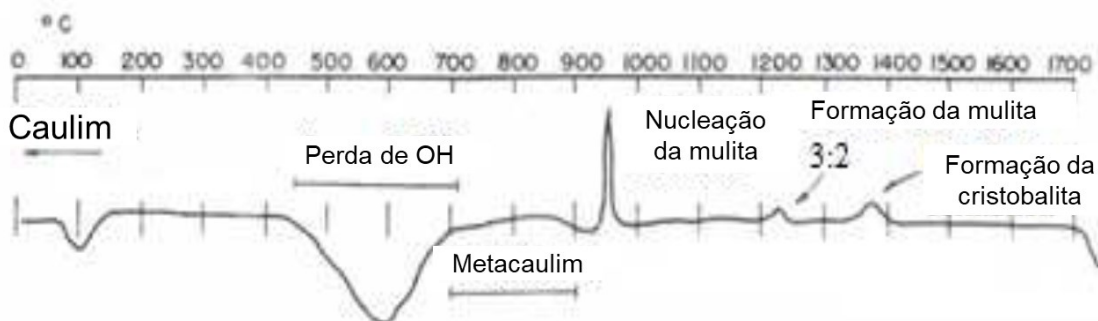
Equação 1 - Reação de desidroxilação do caulim para obter metacaulim.



Na Figura 1 é apresentado o comportamento térmico do caulim, onde (ARAÚJO, 2016; FREIRE, 2019; MARQUES, 2017):

- A 100 °C ocorre a perda de água;
- 430 – 700 °C onde ocorre a remoção dos grupos OH (hidroxilas);
- 700 entre 900 °C é a fase de transição de caulim para metacaulim;
- A partir de 950 ° a fase endotérmica aponta a reorganização cristalina da estrutura.

Figura 1 - Comportamento térmico do metacaulim.



Fonte: Adaptado de Freire, 2019.

A ativação térmica do caulim produz um material com características amorfa, altamente reativo e desordenado. Isso ocorre pela transformação da folha octaédrica, que tinha uma estrutura hexacoordenada e torne-se penta e tetracoordenada, ou seja, a coordenação do alumínio passa de octaédrica (Al^{VI}) para pentaédrica (Al^V) tetraédrica (Al^{IV}). Devido a isso o metacaulim se torna reativo. Sob essas circunstâncias, o alumínio e o silício ficam mais livres para reagir (ARAÚJO, 2016; FREIRE, 2019; KUENZEL et al., 2013).

O metacaulim é uma matéria-prima de maior utilização no processo de geopolimerização, pois devido a sua reatividade pozolânica e partículas finas pode melhorar as propriedades mecânicas dos ligantes geopoliméricos (FREIRE, 2019; GE et al., 2020; YE et al., 2016). Pois na reação de polimerização é necessário que haja na estrutura uma quantidade suficiente de íons lixiviados de silício e alumínio. Como o metacaulim possui uma grande quantidade de aluminossilicato amorfo sua adição é de grande importância como matéria-prima (BRITO, 2018; KAYA; SOYER-UZUN, 2016).

3.5 LAMA VERMELHA

Durante o processo de extração da alumina da bauxita, pelo processo Bayer, é gerado o resíduo inorgânico denominado lama vermelha (SINGH; ASWATH; RANGANATH, 2018). Para esse processo é necessária uma solução de concentração elevada de hidróxido de sódio (NaOH) para que seja realizada a digestão do minério em temperatura de no máximo 240 °C e pressão de 1 a 6 atm. (LEMOUGNA et al., 2017a). A geração de lama vermelha por tonelada de alumínio fabricada tem uma variação de 1,9 a 3,6 toneladas, estes dados variam conforme o tipo de minério de bauxita que está sendo explorada. Em 2007 foi relatado que o montante deste resíduo mundial atingiu 2,7 bilhões. Atualmente apresenta uma média de geração mundial de 120 milhões de toneladas por ano (DENG et al., 2020; LIU et al., 2018).

A lama vermelha geralmente apresenta uma maior quantidade de quatro óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 e em menor quantidade de TiO_2 , CaO , K_2O e MgO (CUSACK et al., 2018; HU et al., 2019; SINGH; ASWATH; RANGANATH, 2018). Por sua característica altamente alcalina com valores que variam de 9,7 – 12,8 e

composições complexas, faz com que o tratamento ou reutilização deste resíduo seja mais complicado (HU et al., 2019; PASCUAL; CORPAS; ARTIAGA, 2009).

Devido às características da lama vermelha existe a necessidade de um descarte adequado por causa dos seus potenciais danos ao meio ambiente, bem como é proibido o seu descarte sem nenhum tratamento prévio; por exemplo a presença de Fe_2O_3 diminui a eficiência na ingestão de fósforo nas plantas (CUSACK et al., 2018, 2019; SINGH; ASWATH; RANGANATH, 2018).

Na composição mineralógica da lama vermelha destacam-se as seguintes fases: goethita [$\alpha\text{-FeOOH}$], hematita [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$], boemita [$\gamma\text{-AlOOH}$], magnetita [Fe_2O_4], gibbsita [Al(OH)_3], quartzo [SiO_2], calcita [CaCO_3], sodalita [$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}$] e anatase [TiO_2] (GUPTA et al., 2019). Pode-se dizer que é um material rico em ferro, granulometria muito fina (90% < 75 μm) e uma área superficial que varia de 10 a 30 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (ANTUNES et al., 2012; ANTUNES; NAVARRO, 2011; KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019; SUN et al., 2019).

O tratamento atual que ocorre com a lama vermelha é o armazenamento de longo prazo em lagoas de represamento de resíduos e empilhamento a seco. Esse resíduo percorre pelo filtro prensa e ocorre o espessamento da lama vermelha antes do seu transporte para a área a armazenamento. Após esse processo o resíduo de lama vermelha possui menor teor de água com hidróxido de sódio comprado com a lama vermelha bruta. Fazendo com que a lama vermelha filtrada se torne mais segura para o armazenamento, transporte e na utilização industrial. Novos métodos de descartes ou aproveitamento desse resíduo precisam ser estudados, pois mediante a problemática de geração de resíduos da lama vermelha o atual método de descarte apresenta iminente risco ao meio ambiente, como a saúde da comunidade e da mesma forma não é considerado sustentável (CUSACK et al., 2019; HE et al., 2013b; HU et al., 2018; KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019; LIAO; ZENG; SHIH, 2015).

A lama vermelha possui potencial para aplicações diversas como no uso agrícola em solos ácidos, mas existe a necessidade de correções devido ao caráter altamente alcalino do material. Existe também a possibilidade de sua aplicação como uma matéria-prima adicional no setor cerâmico, pois em sua composição pode haver a presença de metais pesados e de maneira geral eles podem ser estabilizados em uma matriz cerâmica (PASCUAL; CORPAS; ARTIAGA, 2009). Há também estudos

preliminares sobre a reutilização da lama vermelha como matéria-prima para a indústria cimenteira, sua incorporação como argila no ramo cerâmico. Existem estudos em sua aplicação e eficácia relacionados a tratamentos ambientais como potencial coagulante, adsorvente ou catalisador e também como neutralizador de resíduos ácidos (KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019; LIAO; ZENG; SHIH, 2015; LIU et al., 2018; WANG et al., 2019, 2018).

A lama vermelha é uma atraente alternativa na geração de geopolímeros e de armazenamento para esse resíduo, também apresenta em sua composição alumina-sílica que combinada hidróxidos de alumínio (hidrargilita, boemita, diásporo e a taxas mais baixas como corindo), sílica livre (cristalino e principalmente amorfo) e vários aluminossilicatos (HAJJAJI et al., 2013).

3.6 GEOPOLÍMERO



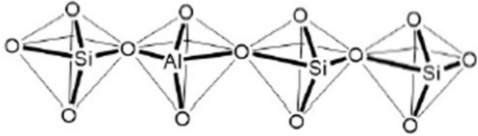
Davidovits (2017) começou a desenvolver materiais, polímeros, que possuem uma estrutura amorfa e semicristalina, o qual nomeou de geopolímero (polímeros minerais resultantes de geoquímica ou geossíntese). Foi utilizado este nome, pois o material é formado principalmente por óxidos de alumínio e de silício, que por sua vez são os principais constituintes da crosta terrestre, dando-lhe assim origem ao termo “geo” que remete a semelhança a materiais geológicos e “polímero” tem origem na polimerização, processo ocorrido no material durante a sua síntese. (DAVIDOVITS, 2017, 2008).

Os geopolímeros são uma classe de materiais poliméricos inorgânicos que nas últimas décadas tem atraído a atenção devido suas características física, estrutural e térmica (LEMOUGNA et al., 2017b). Considerando que eles são um sistema de dois componentes inorgânicos, sendo uma fonte sólida reativa de SiO_2 e Al_2O_3 e uma (ou mais) solução(ões) de ativação alcalina. Por esta razão os geopolímeros são geralmente conhecidos como aluminossilicatos ativados em álcalis (ROŽEK; KRÓL; MOZGAWA, 2019).

Os geopolímeros também podem ser denominados de polissialato que significa uma grande cadeia molecular composta de silício, oxigênio e alumínio. E o termo sialato é uma abreviação para sílico-óxido-aluminato. Desse modo, três estruturas

poliméricas diferentes podem ser obtidas (DAVIDOVITS, 1994) e são apresentadas no Quadro 1.

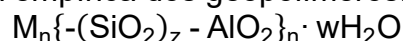
Quadro 1 - Classificação dos polissialatos.

Razão Si/Al	Monômero	Estrutura 3D
1:1	Polissialato (-Si-O-Al-O-)	
2:1	Polissialato-siloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-)	
3:1	Polissialato-disiloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)	

Fonte: Adaptado de Davidovits, (2002).

No processo de geopolimerização para formar os íons livres de SiO_4^- e AlO_4^- , o material contendo silício e alumínio é ativado e dissolvido em uma solução alcalina. Os geopolímeros possuem uma estrutura polimérica formada por Si-O-Al, uma rede que é composta por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 que são ligados alternadamente por compartilhar átomos de oxigênio. Para gerar uma estrutura eletricamente neutra os íons positivos (por exemplo Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2} , NH_4^+ e H_3O^+) devem estar presentes nas cavidades da estrutura para equilibrar a carga elétrica negativa do Al^{+3} na coordenação IV. Para a determinação do processo de geopolimerização e propriedades estruturais do geopolímero final, um dos parâmetros úteis é a razão de $[\text{SiO}_4]_4^-$ e $[\text{AlO}_4]_5^-$. Os geopolímeros não possuem uma relação estequiométrica clara, mas podem ser representados por meio de uma fórmula empírica, apresentada na Equação 2 (DAVIDOVITS, 1994, 2008; HU et al., 2019; RASAKI et al., 2019).

Equação 2 - Fórmula empírica dos geopolímeros.



(Equação 2)

Onde:

M é o cátion monovalente (sódio ou potássio);

n indica o grau de policondensação;

w é a quantidade de moléculas de água associadas.

z é fator de quantificação de unidades de monômero SiO_2 , que pode ser 1, 2 ou 3.

Davidovits, Joseph; Davidovics, Michel; Davidovits, Nicolas, (1994) propuseram razões molares ideais para os geopolímeros, essas razões são entres os óxidos de silício, alumínio e sódio (SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O), e também entre sódio e água. As relações citadas, são apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 - Razões molares apresentadas por Davidovits, Joseph; Davidovics, Michel; Davidovits, Nicolas, (1994).

Na_2O/SiO_2	0,2 - 0,48
Na_2O/Al_2O_3	0,8 - 1,6
SiO_2/Al_2O_3	3,3 - 4,5
H_2O/Na_2O	10 - 25

Fonte: A autora (2021).

Vários parâmetros afetam as propriedades mecânicas e a microestrutura dos geopolímeros, entre eles estão a composição química e a reatividade dos materiais, a concentração do ativador alcalino e o processo de cura. Materiais que dispõem de quantidades significativas de alumina e sílica reativas podem ser utilizadas como material de base em processo de geopolimerização. Yuan et al., (2016) relata que diversos estudos comprovam que o tipo de ativador alcalino e a razão de Si/Al apresentam efeitos significativos nas propriedades mecânicas e na microestrutura do geopolímero. A partir da razão de SiO_2/Al_2O_3 é possível obter diversas aplicações para materiais geopoliméricos, o Quadro 3 evidencia as utilizações possíveis (DAVIDOVITS; JOSEPH, 2002; YUAN et al., 2016).

Há diversos minerais e subprodutos industriais que podem ser aplicados como matéria-prima para a síntese dos geopolímeros, por exemplo a pozzolana, metacaulim, escória de alto forno, cinzas volantes, mistura de cinza volante e caulinita, mistura de cinza volante e metacaulim, mistura de lama vermelha e cinza volante, entre outros. Nas reações do geopolímero as matérias-primas desempenham um papel fundamental e afetam as propriedades mecânicas e a microestrutura do produto geopolimérico final (HE et al., 2013b).

Quadro 3 - Aplicações de geopoliméricos em função da razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Razão Si/Al	Aplicações
1:1	Tijolos Cerâmica Proteção ao fogo
2:1	Cimentos e concretos com baixa emissão de gás carbônico Encapsulamento de resíduos tóxicos e radiotavos Compósitos com fibras para proteção ao fogo
3:1	Equipamento de fundição Compósitos resistentes ao calor 200 a 1000 °C Ferramenta para aeronáutica
> 3:1	Selantes para indústria de 200 a 600 °C Ferramenta para aeronáutica
20 - 30	Compósitos com fibra resistentes ao calor e ao fogo

Fonte: Adaptado de Davidovits, (2002).

A lama vermelha possui em sua constituição a alumina (Al_2O_3), dióxido de silício (SiO_2) e hidróxido de sódio o que a faz um bom material de base para os geopolímeros, que por sua vez através de seu processo promove a estabilização de materiais tóxicos e não permite a lixiviação de metais da lama vermelha (BONET-MARTÍNEZ et al., 2018; KUMAR; KUMAR, 2013). Estudos apresentam que para obter boas propriedades estruturais, para geopolímeros composto de lama vermelha, com aplicação na construção civil é necessário que haja uma adição de outro aluminossilicato. Pois apenas a lama vermelha in natura apresenta dificuldade de obter propriedades estruturais adequadas (LEMOUGNA et al., 2017a).

Assim, em diversos casos a lama vermelha vem sendo usada juntamente com outros materiais de fonte de aluminossilicato, dentre eles estão o metacaulim e a cinza volante. Da mesma forma que a lama vermelha a cinza volante é um subproduto de grande quantidade disponível. Sua utilização no processo de geopolimerização já está bem definida e apresentam boa resistência mecânica e durabilidade. Utilizar a combinação de lama vermelha e cinza volante é interessante pelos seguintes pontos:

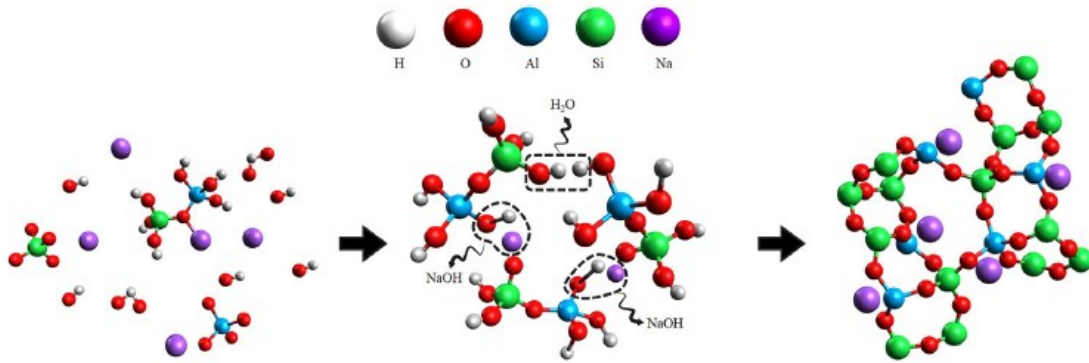
a cinza volante complementar \acute{a} SiO_2 e Al_2O_3 na geopolimeriza \acute{c} o quando necess \acute{a} rio e o uso dos \acute{a} lcalis, SiO_2 e Al_2O_3 , da lama vermelha como material adicional (KUMAR; KUMAR, 2013).

3.6.1 Geopolimeriza \acute{c} o

A geopolimeriza \acute{c} o envolve a dissolu \acute{c} o dos \acute{a} tomos de sil \acute{c} io e al \acute{u} m \acute{n} io do material de base juntamente com uma solu \acute{c} o alcalina e tem como elemento principal de sua estrutura geopolim \acute{e} rica as liga \acute{c} o \acute{e} s polim \acute{e} ricas de Si–O–Al–O. Desse modo os c \acute{a} tions Si^{4+} e Al^{3+} na estrutura dos ligantes de geopol \acute{i} meros disp \acute{o} em de coordena \acute{c} o tetra \acute{e} drica e s \acute{a} o ligados pelo compartilhamento de \acute{a} tomos de oxig \acute{e} nio (HE et al., 2013b; RO \acute{Z} EK; KR \acute{O} L; MOZGAWA, 2019). Dependendo da propor \acute{c} o de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no material de base utilizado, como por exemplo, utilizar outras fontes de SiO_2 (como silicato de s \acute{o} dio) com o NaOH/KOH produzir \acute{a} uma estrutura de poli(sialato-siloxo), concomitantemente NaOH/KOH puro produz uma estrutura de poli(sialato) (RASAKI et al., 2019).

O processo de geopolimeriza \acute{c} o pode ser dividido em algumas etapas: (I) as fases amorfas s \acute{a} o dissolvidas pela solu \acute{c} o alcalina; (II) orienta \acute{c} o e transporte; (III) policondensa \acute{c} o e polimeriza \acute{c} o de mon \acute{o} meros em pol \acute{i} meros de aluminossilicato amorfo a semicristalino (HE et al., 2013b). Na Figura 2 s \acute{a} o apresentadas as etapas de dissolu \acute{c} o e reorganiza \acute{c} o do aluminossilicato onde s \acute{a} o formados v \acute{a} rios tipos de olig \acute{o} meros. Esses olig \acute{o} meros se conectam e formam grandes cadeias de pol \acute{i} meros. Assim que os olig \acute{o} meros se conectam, os grupos OH presentes no final da cadeia se encontram e liberam \acute{a} gua compartilhando um \acute{a} tomo de oxig \acute{e} nio (SINGH; MIDDENDORF, 2020).

Figura 2 - Esquema das etapas do processo de geopolimerização.



Fonte: Adaptado Singh; Middendorf, (2020).

(I) Destruição-coagulação

Na primeira etapa o sólido é dissolvido e os íons OH^- oriundos do ativador alcalino iniciam a reação rompendo as ligações Si-O-Si do material de base. Pois como há uma redistribuição de densidade de elétrons em torno dos átomos de silício, faz com que a ligação Si-O-Si se torne mais propensa a ruptura. A presença de cátions de metais alcalinos (Na^+/K^+) neutraliza a carga negativa. Promovendo assim a formação de ligações Si-O- Na^+ (ou Si-O- K^+), transformando a reação em irreversível impedindo o retorno das ligações Si-O-Si. O que por consequência beneficia o desenvolvimento da estrutura coagulada. Para as ligações Si-O-Al os grupos hidroxila (OH^-) possuem o mesmo efeito, onde as espécies de alumínio que estão na solução alcalina formam complexos como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ou $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, dependendo do pH do meio (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011; SILVA, 2019).

(II) Coagulação-condensação

Na segunda etapa, a aglomeração de materiais desagregados aumenta promovendo um maior contato entre eles, dando forma a uma estrutura coagulada onde ocorre a policondensação. Os monômeros de sílica reagem entre si, que reagem com outros monômeros formando polímeros. O grupo hidroxila (OH^-) é o catalisador desta fase. Os agrupamentos formados pela polimerização do ácido silícico começam a crescer em todas as direções, produzindo colóides. Os aluminatos também

participam da reação de polimerização, substituindo igualmente os tetraedros de silício. Embora o metal alcalino catalise a reação na primeira etapa, ele atua como um componente estrutural na segunda. A taxa de policondensação é determinada pelo estado dos íons dissolvidos e pela existência de condições propícias a precipitação do gel, como por exemplo o pH do meio (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011; SILVA, 2019).

(III) Condensação-cristalização

Nesta última etapa, a presença de partículas da fase sólida inicial e o aparecimento de micropartículas decorrentes da condensação promovem a precipitação do produto. As condições de cura, concentração do ativador alcalino e a composição mineralógica da fase inicial (fase amorfa, reatividade, tamanho de partícula e partículas inertes) são responsáveis pelas propriedades do geopolímero. Submeter o material polimérico a uma temperatura ligeiramente mais elevada que temperatura ambiente resultará em uma estrutura mais sólida e estável para o geopolímero (DUXSON et al., 2007; RASAKI et al., 2019; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011; SILVA, 2019).

A concentração de íons OH^- na pasta deve atender aos requisitos mínimos da reação de geopolimerização. No entanto, se a concentração de íon OH^- for alta ou estiver sob alta alcalinidade, ela pode inibir a reação de geopolimerização. O excesso de íons OH^- causará precipitação prematura do gel aluminossilicato, impossibilitando assim o contato e a reação entre as partículas do material de base e do ativador alcalino, afetando dessa forma a reação, incluindo a difusão de grupos iônicos e o rearranjo da microestrutura (SILVA, 2019).

O concreto produzido a partir de cimentos geopoliméricos possuem boas propriedades para aplicações na engenharia e apresenta ser uma boa alternativa ao concreto utilizado atualmente. As vantagens desse tipo de concreto geopolimérico é que pode ter uma produção escalável, ser *ecofriendly* e ecológico trazendo diversos benefícios ambientais. Em sua fabricação podem ser usados resíduos sólidos e economizar recursos e reduzir a emissão de CO_2 . Isso pode solucionar os problemas recorrentes das indústrias de cimento referente a poluição ambiental (RASAKI et al., 2019; SINGH; MIDDENDORF, 2020).

3.6.2 Ativadores alcalinos

A ativação alcalina é imprescindível na obtenção dos geopolímeros, que refere-se a dissolução do aluminossilicato e a estabilidade iônica (YU et al., 2016). Há dois caminhos pelos quais os ativadores alcalinos podem ser produzidos que são: o sistema de mistura de uma parte (*one-part-mix*), onde o pó seco é misturado com água ou um sistema de mistura de duas partes (*two-part-mix*) que consiste no ativador já líquido. Diversos cátions alcalinos podem ser empregados no processo de geopolimerização, os mais comumente utilizados são os de sódio (Na^+) e potássio (K^+). Que podem ser utilizadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) tanto quanto combinações com silicato de sódio (Na_2SiO_3) ou silicato de potássio (K_2SiO_3) (FREIRE, 2019; PROVIS, 2018).

O grau de policondensação é afetado de diferentes maneiras pelos cátions de sódio (Na^+) e potássio (K^+), pois ocorrem reações de dissolução e ionização em taxas diferentes onde a diferença no tamanho do íon é uma condição determinante que explica a maior dissolução dos minerais aluminossilicato que acontece na presença de NaOH ao invés da base mais forte que é KOH (LEMOUGNA et al., 2016). A ionicidade relativamente alta associada aos geopolímeros está relacionada a diferença na eletronegatividade entre os cátions (Al e Si) e o ânion (O) (RASAKI et al., 2019).

No processo de síntese, a escolha do ativador alcalino exerce um papel importante, pois o cátion (Na^+/K^+) da solução alcalina é responsável por atingir o equilíbrio de carga do $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e nos poros da pasta geopolimérica (RASAKI et al., 2019). A partir do cátion utilizado e baseado em seu mecanismo de ação são apresentadas características diferentes como a microestrutura e as propriedades finais dos geopolímeros. O hidróxido de sódio (NaOH) favorece uma maior quantidade de monômeros de silicato, uma reação mais rápida e com maior dissolução dos aluminossilicatos sólidos. Já o hidróxido de potássio (KOH) produz matrizes mais fortes pois atua no grau de policondensação. O cátion de sódio (Na^+) por dispor de uma maior densidade de carga e seu tamanho menor (raio iônico de 0,98 Å) comparado ao cátion potássio (K^+) com valor de raio iônico de 1,33 Å, promovendo

uma melhor reação de geopolimerização, pois sua migração na rede do gel úmido é facilitada. O potássio por possuir raio iônico maior tem menor penetração nos poros o que resulta em uma grande quantidade de fase não reagida. Como a reação está ocorrendo na superfície do material é provável que o geopolímero final se solidifique rapidamente. No entanto, em comparação com sistemas contendo íons Na^+ , podem ocorrer trincas internas e severas, porosidade menor e menor resistência a compressão (FREIRE, 2019; LEMOUGNA et al., 2016; RASAKI et al., 2019).

Uma elevada concentração de ativador alcalino tende a reduzir ou manter constante a porcentagem de aluminossilicato lixiviado, se por outro lado, o ativador alcalino estiver em excesso, o processo de policondensação é afetado, resultando na diminuição da resistência mecânica. Outro fator negativo relacionado com elevadas altas concentrações do ativador alcalino é a eflorescência (FREIRE, 2019).

A eflorescência é causada pelo contato da água com os álcalis livres lixiviados que estão presentes na estrutura dos poros. Que por sua vez reagem com o ácido carbônico, produto da dissolução do dióxido de carbono na atmosfera, e formam sais alcalinos que cristalizam na superfície do geopolímero. Este é um problema importante que ocorre durante o processo de cura do geopolímero e prejudica principalmente a resistência mecânica e a estabilidade das amostras (FREIRE, 2019; LONGHI et al., 2020).

Dentre alguns fatores causadores da eflorescência estão alta dosagem do ativador (excesso de Na_2O), grau de reatividade do material de base (que resulta na presença de álcalis em excesso), condição de cura (temperatura, tempo e umidade) e da quantidade de álcalis e silicato que estão solúveis no ativador (FREIRE, 2019; LONGHI et al., 2020).

3.7 CURA

Os geopolímeros são uma classe de materiais sensíveis a forma como são curados. Apesar das condições não serem complicadas devem garantir a otimização dos resultados e evitar que as reações fiquem incompletas (PACHECO TORRAL; JALALI, 2010). Algumas condições de cura têm como parâmetro a temperatura, a umidade e o tempo de envelhecimento do geopolímero, que possuem um efeito

significativo sobre as características microestrutural e de resistência mecânica dos geopolímeros (LEMOUGNA et al., 2016; PALOMO, 2007).

Diversos estudos apontam que a temperatura de cura e a resistência mecânica são grandezas proporcionais, conforme uma aumenta a outra também aumenta. A cura pode ser acelerada conforme se aumenta a temperatura, mas existe um certo limite para esse valor de temperatura de cura quando atinge valores acima de 60 a 70 °C, afeta negativamente a resistência mecânica. Temperaturas mais elevadas, podem ser aplicados em geopolímeros com base em cinzas volantes, cinzas vulcânicas, não podendo ultrapassar 100 °C. Além do controle de temperatura, deve-se levar em conta a taxa de cura para que não haja uma perda rápida de umidade podendo ocasionar em propagação de microfissuras (LEMOUGNA et al., 2016; PINTO, 2004).

As condições de cura a temperatura ambiente possuem suas desvantagens como a presença de fissuras por causa da evaporação da água que está presente nas camadas mais externas do geopolímero. Que por meio do fenômeno da capilaridade promove a sucção da água presente no interior do material levando-a até a superfície. A água que é levada até a superfície traz consigo sais que dão lugar a formação de eflorescência cristalina, que a maioria das vezes são indicativos de reações que combinam cátions Na^+ com o CO_2 atmosférico, formando assim o carbonato de sódio (PINTO, 2004).

Pinto; A. T., (2004) apresenta que a cura com presença de umidade e temperatura controlada não é uma alternativa viável, pois os corpos de prova não endurecem, o que ocasiona na diminuição da resistência mecânica. Os geopolímeros são porosos e talvez por essa razão a cura em úmido propicia de forma negativa a substituição da água que vai se incorporando na reação e assim os geopolímeros não secam de forma adequada, tanto no interior do material quanto no exterior.

Geopolímeros a base de metacaulim foram desenvolvidos por Mo et al., (2014), onde diversas condições de cura foram analisadas e concluiu-se que com os materiais submetidos a temperatura de 60 °C obtiveram os melhores resultados de propriedade mecânica. Para geopolímeros a base de lama vermelha e cinza volante Singh; Aswath; Ranganath, (2018), Lemougna et al., (2017b) e Hu et al., (2018) apresentaram condição de cura térmica a 60 °C, onde os resultados de propriedade mecânica foram satisfatórios. Conforme apresentado na Tabela 1 diversos parâmetros

como material de base, ativador alcalino, razão molar, condição de cura, afetam de modo direto as propriedades finais dos geopolímeros, como a resistência a compressão.

Tabela 1 - Estado da arte dos geopolímeros.

Aluminossilicato	Ativador alcalino	Razão molar	Cura	Força	Referência
Metacaulim	Hidróxido de sódio/ silicato de sódio	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,3$	7 dias por 60 °C	97,95 MPa	MO et al., 2014
Metacaulim	Hidróxido de sódio/ silicato de sódio	Si/Al = 2,0	2 dias em 25 54 dias em 25 °C	8 MPa	KUENZEL et al., 2013
Metacaulim e lama vermelha	Hidróxido de sódio/ silicato de sódio	Si/Al = 2,0	60 °C por 24 h 8 semanas a 25 °C	14,2 MPa	KAYA; SOYER- UZUN, 2016
Lama vermelha e cinza de casca de arroz	Hidróxido de sódio	Si/Al = 2,8	60 dias a 25 °C	20,5 Mpa	HE et al., 2013b
Lama vermelha e cinza volante	Hidróxido de sódio/ trissilicato de sódio	Si/Al = 2,0	3 dias a 25 °C (100% umidade relativa)	10,5 MPa	ZHANG et al., 2014
Lama vermelha e cinza volante	Hidróxido de sódio/ trissilicato de sódio	Si/Al = 2,0	3 dias a 25 °C (100% umidade relativa)	10,5 MPa	ZHANG et al., 2014
Cinza volante	Hidróxido de sódio/ silicato de sódio	-	40 °C por 24 h 7 dias a 25 °C	56 MPa	HANJITSUWAN et al., 2014

Fonte: A autora (2021)

3.8 LAMA VERMELHA E CAPTURA DE GÁS CARBÔNICO (CO₂)

A lama vermelha é altamente alcalina e em sua composição química há presença de óxidos, por esse motivo o armazenamento da lama vermelha é um problema ambiental. O CO₂ pode ser utilizado para neutralizar a lama vermelha. Com o processo de carbonatação na lama vermelha sua toxicidade diminui, reduz o tempo associado ao armazenamento deste material alcalino e captura de CO₂, apesar da capacidade de captura ser limitada. A carbonatação do material alcalino é um processo barato, por utilizar materiais de baixo custo, e que forma produtos estáveis, tendo em vista isso a carbonatação da lama vermelha pode ser vantajosa por este motivo, além de dar uma finalidade a este resíduo e a emissão desse gás que é o responsável pelo aquecimento global. Esta lama vermelha carbonatada possui várias finalidades como correção de solo, aplicação na produção de cimento, aditivo e fertilizante em solos, na fabricação de tijolos e telhas, como enchimento em plásticos e atua em efluente de esgoto para remoção de nitrogênio e fósforo (BOBICKI et al., 2012; BONENFANT et al., 2008; YADAV et al., 2010). Yadav et al., (2010) apresenta em seu estudo que lama vermelha pode ser utilizada na captura de gás carbônico (CO₂) e a capacidade de absorção obtida foi de 0,05 kg de CO₂/kg de lama vermelha. A partir da captação de 5% de CO₂, a lama vermelha pode armazenar 3,5 Mt de CO₂ por ano, ou 0,01% das emissões globais de CO₂ produzidas pela queima de combustível (BOBICKI et al., 2012).

Por em sua composição conter alumina e sílica, elementos semelhantes ao de zeólitas, a lama vermelha pode ser empregada para sintetização desse material. Qiang et al., (2019) utilizou a lama vermelha para obter zeólita X e aplicou em processos cíclicos de adsorção/dessorção de gás carbônico (CO₂) em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos da adsorção CO₂ para as quatro temperaturas de 273 K, 293 K, 298 K e 303 K foram respectivamente 7,3, 6,6, 6,4 e 6,1 mmol·g⁻¹ apresentando valores satisfatórios para essa aplicação indicando que o material é um ótimo adsorvente de CO₂.

3.9 GEOPOLÍMERO E CAPTURA DE GÁS CARBÔNICO (CO₂)

A adsorção é um processo de transferência no qual um ou mais componentes de uma mistura fluida (adsorvato) permanecem confinados na superfície de um sólido (adsorvente). Esse processo é dividido em quimissorção e fisissorção, isso depende se a adsorção formará ou não uma ligação química. Uma vez que a interação de Van der Waal envolvida seja fraca, faz com que a adsorção seja favorável e oferece uma fácil regeneração no processo de adsorção por fisissorção. Baseado nos fatores citados acima e em sua porosidade, o geopolímero a base de metacaulim possivelmente cumprirá a todas as propriedades para a operação de adsorção (LESSA, 2012; RASAKI et al., 2019).

No entanto, não há literatura suficiente sobre a capacidade de adsorção e seletividade de geopolímeros para gases (especialmente para CO₂). A este respeito, a mesoporosidade intrínseca, área de superfície elevada (50-100 m² · g⁻¹) e elevada resistência à compressão (20-90 MPa) faz com que o geopolímero seja um potencial candidato para o processo industrial, como adsorventes sólidos (MINELLI et al., 2016).

A preparação de geopolímeros para novas aplicações pode ser mais dificultado utilizando matérias-primas resultante de resíduos, do que utilizar materiais puros. Isso ocorre devido a presença de impurezas nos materiais de base, como a cinza volante e a lama vermelha. Portanto, esclarecer o método químico de formação de geopolímeros a partir de subprodutos industriais é um desafio. Os geopolímeros podem ser utilizados como adsorvente de metais pesados e corantes (CHEN et al., 2019; RASAKI et al., 2019), como agentes estabilizantes em aplicações de pavimentos e adsorvente em tratamento de água ou água residuais (FREIRE et al., 2020). Esta capacidade de adsorção dos geopolímero essa associado à sua estrutura porosa e à presença de cargas negativas nos tetraedros de alumínio, bem como sua estabilidade mecânica, custo benéfico e eficiência elevada (FREIRE et al., 2020).

A utilização de geopolímeros como material adsorvente na captura de CO₂ é recente. O estudo desenvolvido por Minelli et al., 2016, apresenta a aplicação de geopolímeros no processo de captura de CO₂ e alcançaram uma capacidade de adsorção de 0,62 mmol · g⁻¹ como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Adsorção de CO₂ em geopolímeros.

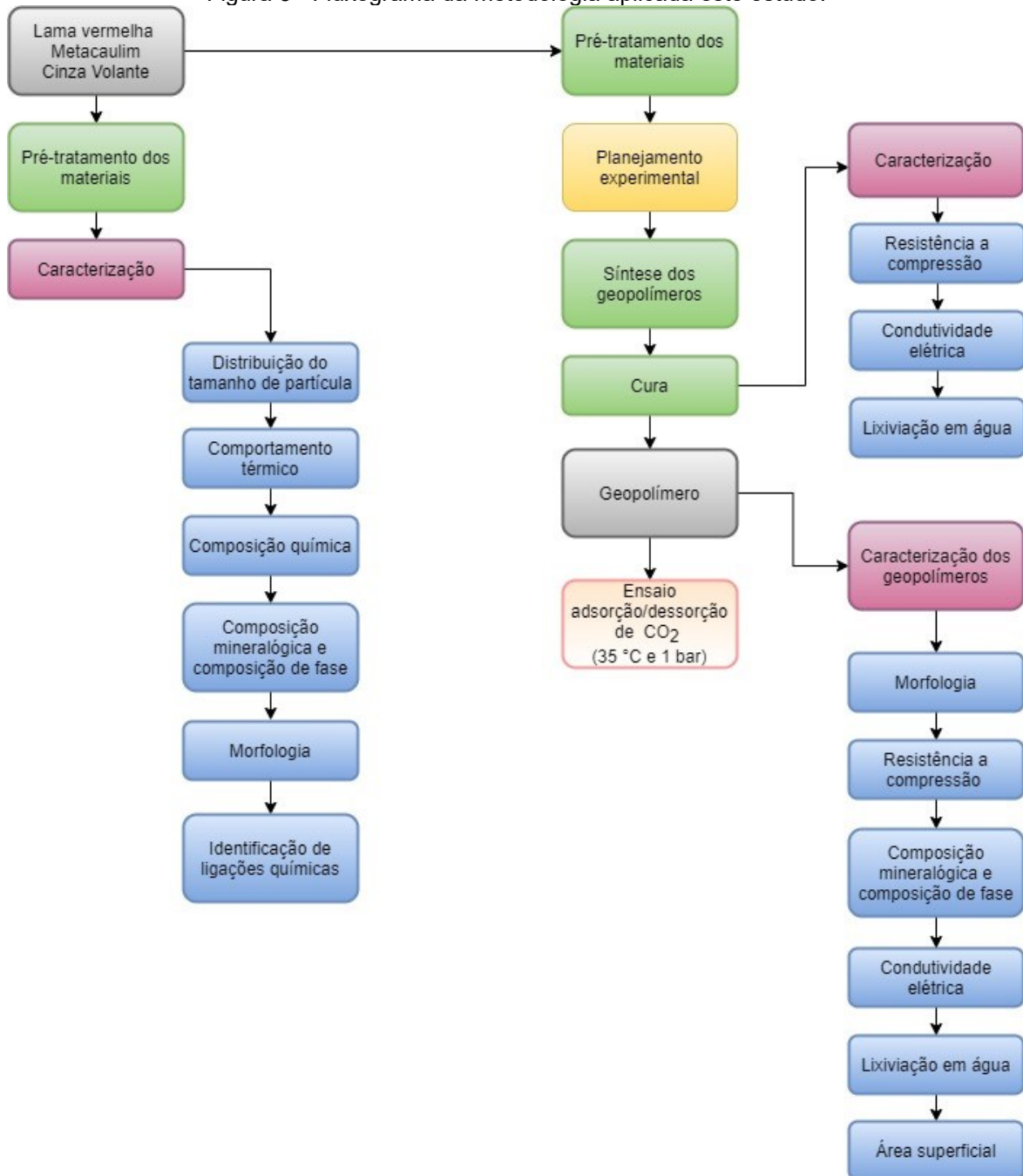
Material adsorvente	Captura de CO₂ (mmol · g⁻¹) 35 °C - 1 bar	Material precursor	Referência
G10	0,62	Metacaulim	Minelli et al., 2016
G13	0,58	Metacaulim	
G23	0,57	Metacaulim	
MCR-1	0,80	Metacaulim/Cinza de casca de arroz calcinada	Freire et al., 2020
MF-1	0,78	Metacaulim/Cinza volante	
MR-1	0,69	Metacaulim/Cinza de casca de arroz	Freire et al., 2020
MFR-1	0,68	Metacaulim/Cinza volante/Cinza de casca de arroz	
MF-2	0,64	Metacaulim/Cinza volante	Freire et al., 2020
MFCR-1	0,63	Metacaulim/Cinza volante/Cinza de casca de arroz calcinada	

Fonte: A autora (2021).

4 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados neste estudo, como a síntese do geopolímero, as técnicas de caracterização utilizadas e a metodologia aplicada no processo da captura de CO₂. Na Figura 3 é apresentado as metodologias aplicadas.

Figura 3 - Fluxograma da metodologia aplicada este estudo.



Fonte: A autora (2021).

4.1 MATERIAIS

Para produção do geopolímero deste estudo foi utilizado como material de base a lama vermelha fornecida pela empresa Alunorte (Barcarena, PA, Brasil), caulim lavado fornecido pela empresa Torrecid do Brasil Fritas Esmaltes e Corantes (Içara, SC, Brasil) e a cinza volante, resíduo da queima de carvão, fornecida pela empresa termoelétrica Jorge Lacerda (Tubarão, SC, Brasil). Como ativador alcalino foi utilizado uma mistura de silicato de sódio e uma solução de hidróxido de sódio, o silicato de sódio utilizado possui uma razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2,2 comercializado pela empresa Oregon Química e o hidróxido de sódio P.A. (NaOH) em pérolas, comercializado pela empresa Fmaia.

4.2 PRÉ-TRATAMENTOS DOS MATERIAIS

O tratamento térmico em materiais com presença de aluminossilicatos propicia alterações na sua estrutura interna, dado que a maioria das fases cristalinas nos materiais de base sofrem alteração na estrutura tornando-as amorfa após calcinação em altas temperaturas (HE et al., 2012a; PACHECO TORREAL; JALALI, 2010; YE et al., 2014a). Para o processo de geopolimerização é de extrema importância que os materiais de base tenham uma estrutura amorfa, pois é partir delas que ocorre o desenvolvimento das etapas essenciais dos geopolímeros (DAVIDOVITS, 2017; HE et al., 2012a, 2013a).

A lama vermelha foi seca e calcinada em atmosfera de ar a uma temperatura de 800 °C, utilizando o forno de queima rápida (Fortlab 982014) a uma taxa de 10°C/min e um tempo de permanência de 20 minutos na temperatura máxima, sendo codificada como LV800.

O caulim foi seco e calcinado em atmosfera de ar para obtenção do metacaulim utilizando o forno de queima rápida (Fortlab 982014) a uma temperatura de 800 °C, a uma taxa de 10°C/min e um tempo de permanência de 20 minutos na temperatura máxima.

Com um imã foi realizado a retirada de íons da cinza volante, após esse procedimento o material foi submetido a secagem em estufa a temperatura de 110 °C por 24 horas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MATERIAL DE BASE

Os materiais de base deste estudo foram caracterizados em relação a sua composição química através da espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) que permite identificar os óxidos presentes na amostra, fornecendo uma proporção qualitativa desses componentes. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do Senai-Criciúma. O equipamento utilizado foi o Panalytical-AXIOS Max.

Para conhecer o tipo de estrutura cristalina do material utiliza-se da técnica de difração de raios X (DRX), que permite a realização de uma análise qualitativa da estrutura do arranjo atômico dos materiais em determinada fase cristalinas presente. As condições experimentais foram: radiação incidente $K\alpha$ (25 kV/25 mA), varredura de 2θ de 3° a 80° e velocidade de $1^\circ/\text{min}$. A análise foi realizada no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (Linden) da UFSC-Florianópolis, a amostra precisou ser peneirada em malha 200 mesh e o equipamento utilizado foi o Rigaku (MiniFlex600).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi utilizado para avaliar a microestrutura do material e o equipamento utilizado foi HITACHI (TM3030).

A distribuição do tamanho de partículas foi realizada no Instituto de Engenharia de Tecnologia - UNESC, a amostra precisou ser peneirada em malha 200 mesh e o equipamento utilizado foi o CILAS-1064 em meio líquido o material teve que ser peneirado.

A área superficial foi obtida através das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, as amostras foram peneiradas na malha 200 mesh e realizadas no Instituto de Engenharia de Tecnologia – UNESC, utilizando o equipamento Quantachrome, (Nova1200e). O processo de desgaseificação foi realizado sob vácuo a 300°C por 3 horas.

As análises termogravimétrica e térmica diferencial (TGA e DTA) foram realizadas no Instituto de Engenharia de Tecnologia – UNESC, utilizando o equipamento Netzsch (STA-449 F3).

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para este estudo os materiais utilizados para a síntese do geopolímero foram a lama vermelha (LV), o metacaulim (MK), a cinza volante (CV) e como ativador alcalino foram utilizados a hidróxido de sódio (NaOH) e o silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O}_2,3\text{SiO}_2$). Inicialmente foi traçado um diagrama ternário contendo os principais óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O) e nele são apresentados os limites ótimos sugeridos por Davidovits, Joseph; Davidovics, Michel; Davidovits, Nicolas, (1994), sendo a região de interseção destas linhas representada por um polígono de quatro lados e assim uma composição estequiométrica foi definida para o este estudo. Pode-se observar que a composição estequiométrica planejada está próxima a região proposta para geopolímeros. Observa-se que a composição estequiométrica do geopolímero deste estudo não está dentro dos limites sugeridos. Este deslocamento na direção de maior quantidade de Na_2O foi realizada a fim de alterar o equilíbrio da reação no sentido de formação de estruturas zeolíticas incorporadas na matriz geopolimérica.

Na Figura 4 é apresentado o diagrama ternário, na base dos óxidos reativos, onde é possível observar os materiais utilizados na síntese, os limites sugeridos por Davidovits, Joseph; Davidovics, Michel; Davidovits, Nicolas, (1994) e a composição estequiométrica do estudo para os geopolímeros (losango). Na Tabela 3 é apresentada composição em relação aos óxidos reativos para os geopolímeros.

Tabela 3 - Composição em relação aos óxidos.

Óxidos reativos				
Geopolímero	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	H_2O
Fração mássica	0,535	0,224	0,241	0,589*
Fração molar	0,595	0,146	0,259	0,462**
				2,19*
				1,71**
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$
Proporção	0,43	4,1	1,8	8,4*
Molar				6,6**

*Geopolímeros de MK+CV. **Geopolímeros de LV+CV.

Fonte: A autora (2021).

As amostras para os geopolímeros de lama vermelha e cinza volante (LV+CV) foram codificados da seguinte maneira: LV-25-Ar, LV-25-Água, LV-95- Ar e LV-95-

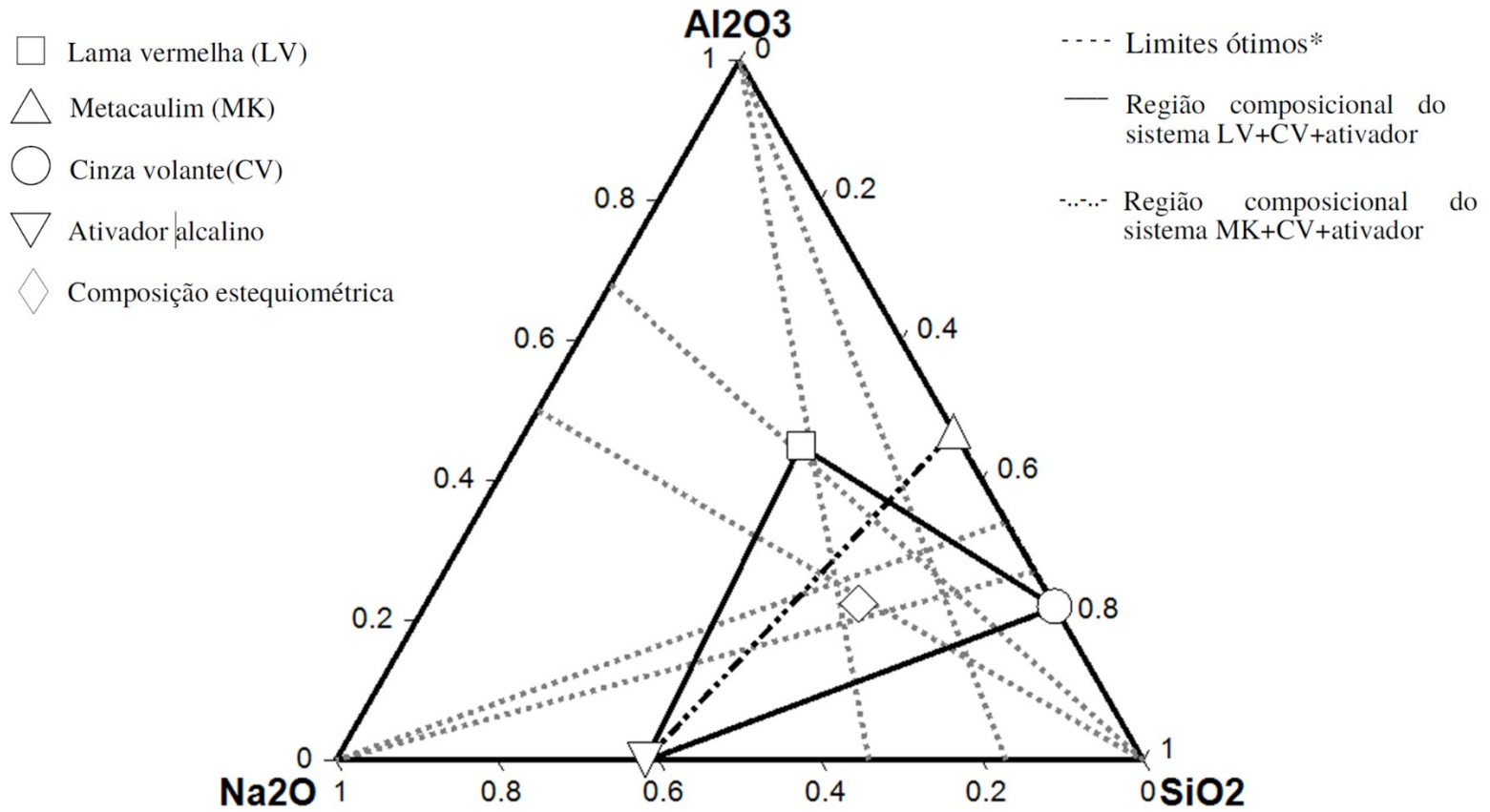
Água e para os geopolímeros de metacaulim e cinza volante (MK+CV) foram codificados da seguinte maneira: MK-25-Ar, MK-25- Água, MK-95-Ar e MK-95- Água. A nomenclatura foi definida a partir do processo de cura pelo qual o geopolímero foi aplicado. A partir dos dados retirados do diagrama ternário foi elaborado um planejamento experimental, de onde foi possível obter os dados de massa para cada componente baseado nos óxidos reativos, o *software* Excel foi a ferramenta utilizada. O processo de cura submersa faz com todos os sólidos que não reagiram sejam removidos da superfície sólida, a fim de evitar a sua interferência no processo de adsorção (FREIRE et al., 2020; ZHANG et al., 2014b). Na Tabela 4 são mostrados os dados de massa utilizados para síntese do geopolímero.

Tabela 4 - Valores em percentual de massa dos materiais utilizados na geopolimerização.

Matéria prima	LV/MK	CV	NaOH_{aq}	SS_{aq}
MK+CV	28,7	23,5	32,4	15,4
LV+CV	36,1	34,9	19,6	9,4

Fonte: A autora (2021).

Figura 4 - Diagrama ternário para obtenção do percentual de massa dos geopolímeros.



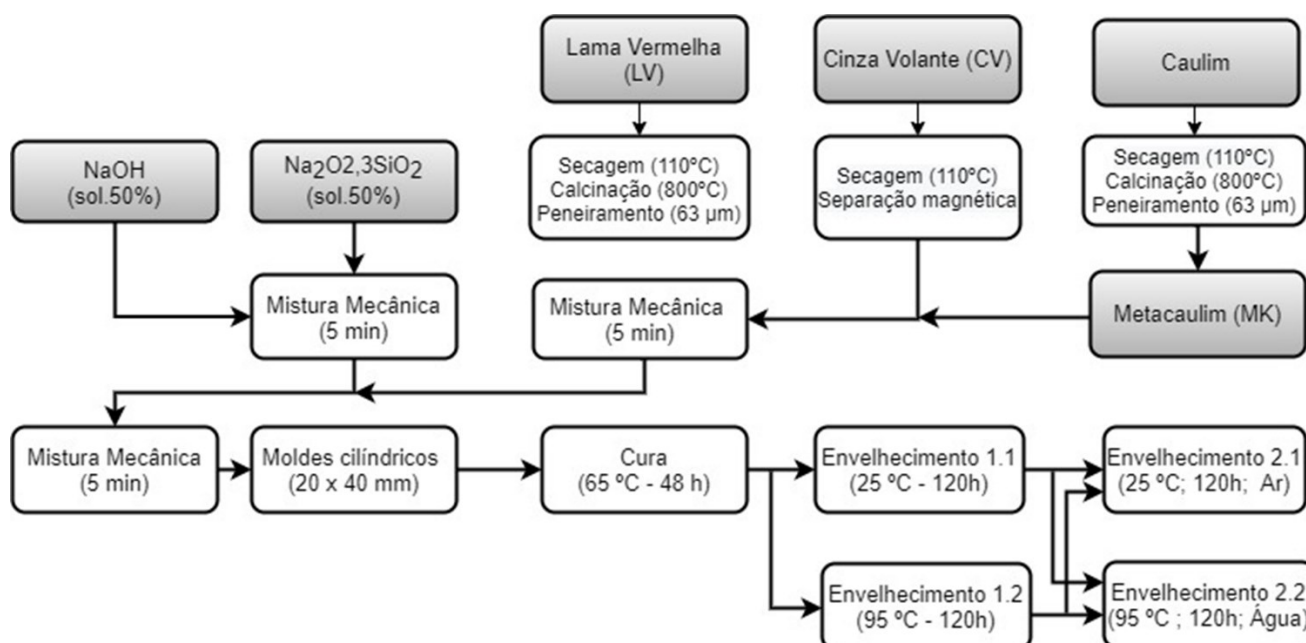
* Davidovits, Joseph; Davidovics, Michel; Davidovits, Nicolas, (1994).
Fonte: A autora (2021).

4.5 SÍNTESE DO GEOPOLÍMERO

Os materiais sólidos foram homogeneizados por 5 minutos em agitação manual e o ativador alcalino também foi misturado separadamente por 5 minutos em agitação manual.

O processo de preparação do geopolímero ocorreu da seguinte forma: as suspensões foram obtidas misturando mecanicamente o ativador alcalino, materiais sólidos e água por 5 min., apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma da preparação do geopolímero.



Fonte: A autora (2021).

As pastas foram transferidas para moldes cilíndricos (20 mm x 40 mm) e selados com papel filme. Passado o tempo de cura, as amostras foram desmoldadas, arrefecidas a temperatura ambiente e novamente seladas por papel filme para a etapa de envelhecimento 1. O papel filme utilizado no envelhecimento 1 foi removido para o envelhecimento 2. Todas as etapas experimentais citadas e nomenclaturas estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados do processo de cura dos geopolímeros.

Nomenclatura	Composição	Cura	Envelhecimento 1		Envelhecimento 2	
		65 °C	25°C	95 °C	Ar	H ₂ O
		48 h	120 h	120 h	120 h	120 h
MK-25-Ar	MK+CV	x	x		x	
MK-25-Água	MK+CV	x	x			x
MK-95-Ar	MK+CV	x		x	x	
MK-95- Água	MK+CV	x		x		x
LV-25-Ar	LV+CV	x	x		x	
LV-25-Água	LV+CV	x	x			x
LV-95-Ar	LV+CV	x		x	x	
LV--95- Água	LV+CV	x		x		x

Fonte: A autora (2021).

CARACTERIZAÇÃO DO GEOPOLÍMERO

Os geopolímeros foram caracterizados por difração de raios-x (DRX), a fim de conhecer as fases cristalinas presentes do material. A análise foi realizada no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (Linden) da UFSC-Florianópolis, a amostra precisou ser peneirada em malha 200 mesh e o equipamento utilizado foi o Rigaku (MiniFlex60). As condições experimentais foram: radiação incidente Cu K α (25 kV/25 mA), varredura de 2 θ de 3° a 80° e velocidade de 1°/min.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi utilizado para avaliar a microestrutura do material, o equipamento utilizado foi HITACHI (TM3030). As amostras foram recobertas em ouro, para que tenha uma maior condutividade e permitindo uma melhor análise.

O ensaio de resistência à compressão foi realizado no Instituto de Engenharia de Tecnologia – UNESC, utilizando a máquina universal de ensaios EMIC 100kN (DL10000). As análises foram realizadas com quatro repetições nos geopolímeros após o processo de cura, a taxa de aplicação de carga foi de 1mm/min.

A área superficial foi obtida através das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, as amostras foram peneiradas em malha 200 mesh e realizadas no Instituto

de Engenharia de Tecnologia – UNESC, utilizando o equipamento Quantachrome (Nova1200e). O processo de desgaseificação foi realizado sob vácuo a 300 °C por 3 horas.

A análise de condutividade elétrica utilizou o equipamento TECNAL (TEC-4MP). A coleta de dados foi realizada quando o geopolímero estava submerso em água no processo de cura. O intuito desta análise é determinar a dissolução dos sais que podem não ter reagido durante o processo de geopolimerização.

A fim de saber as concentrações dos elementos de sódio, silício, alumina, potássio, cálcio e magnésio, dissolvidas durante o processo de cura onde os geopolímeros estavam submersos em água foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica (Agilent 240 FSA). As amostras foram previamente acidificadas com ácido nítrico (HNO₃).

4.6 CARACTERIZAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CO₂ NAS AMOSTRAS

O estudo da cinética de adsorção de CO₂ foi realizado utilizando um analisador termogravimétrico (STA-449 F3, Netzsch), que pode ser dividido em três partes: a primeira é composta pelo forno e pela balança, a segunda é o controle de fluxo de gases e a terceira é o sistema de coleta dos dados. O forno possui geometria cilíndrica, podendo ser operado na faixa de 25 °C até 1250 °C, a pressão atmosférica e taxa de aquecimento que podem chegar até 99 °C/min.

A segunda parte do equipamento é o controlador de gases utilizados no ensaio. A unidade de gás é dividida em três estradas (protetiva, purga 1 e purga 2) e esses fluxos são automatizados pelo *software* utilizado do equipamento.

A terceira parte do analisador termogravimétrico se refere a obtenção dos dados de variação de massa e temperatura, a partir do *software* utilizado do equipamento. Este software é o responsável por gerar os dados e também pela configuração da programação desejada.

4.7 OBTENÇÃO DOS RESULTADOS DE ADSORÇÃO DE CO₂

O ensaio foi aplicado ao material de base e aos geopolímeros. Com esta etapa de finalizada, o próximo passo é a manipulação no *software*. O ensaio nas amostras passa por três etapas: um pré-tratamento com N₂, a adsorção de CO₂ e a dessorção.

O primeiro passo a ser realizado no analisar termogravimétrico, antes do ensaio de adsorção de CO₂, é a realização de uma curva de correção com as condições pré-definidas do ensaio. As condições serão as mesmas do ensaio, porém não há inserção de amostra. Para melhor exemplificação a curva referente ao ensaio está no Apêndice I.

Na primeira etapa, após a correção ser realizada, o material analisado é submetido a uma temperatura estabelecida, com taxa de aquecimento definida, a um fluxo constante (320 °C e 50 ml· min⁻¹) de N₂ por um período de 180 minutos. Esta etapa do ensaio é indispensável, pois se trata da preparação da superfície do material para a fase de adsorção de CO₂.

Tabela 6 - Programação para o ensaio de adsorção de CO₂.

Etapas	Condições			
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Gás	Fluxo de gás (ml· min ⁻¹)
Inicial	35	15	N ₂	50
Pré-tratamento	320	180	N ₂	50
Resfriamento	35	29	N ₂	5
			CO ₂	80
Adsorção	35	180	N ₂	5
			CO ₂	80
Dessorção	320	60	N ₂	50

Fonte: A autora (2021).

A segunda etapa se refere a adsorção de CO₂, que ocorreu de forma isotérmica na temperatura de 35 °C e a pressão atmosférica (FREIRE et al., 2020). A terceira etapa é referente a dessorção do CO₂ que está presente no material. Para melhor visualização a programação realizada no ensaio de adsorção de CO₂ é apresentada na Tabela 6.

Após a realização do ensaio de adsorção, a variação de massa é obtida através do *software* vinculado ao equipamento e os dados gerados em miligramas. O tratamento dos dados foi realizado no equilíbrio da quantidade máxima de CO₂ adsorvido. Para uma melhor compreensão, os valores foram modificados para mmol CO₂/g de adsorvente. Através da

Equação 3 o cálculo foi realizado, onde m_i é a massa antes do processo de adsorção, $m_{i,t}$ é a massa de maior quantidade de CO₂ adsorvida e MM_{CO_2} é a massa molar do CO₂.

Equação 3 - Cálculo para obtenção da massa em mmol/g.

$$Q_{(mmol/g)} = \frac{m_{i,t} - m_i}{m_i \times MM_{CO_2}} \times 1000 \quad (\text{Equação 3})$$

Fonte: A autora (2021).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

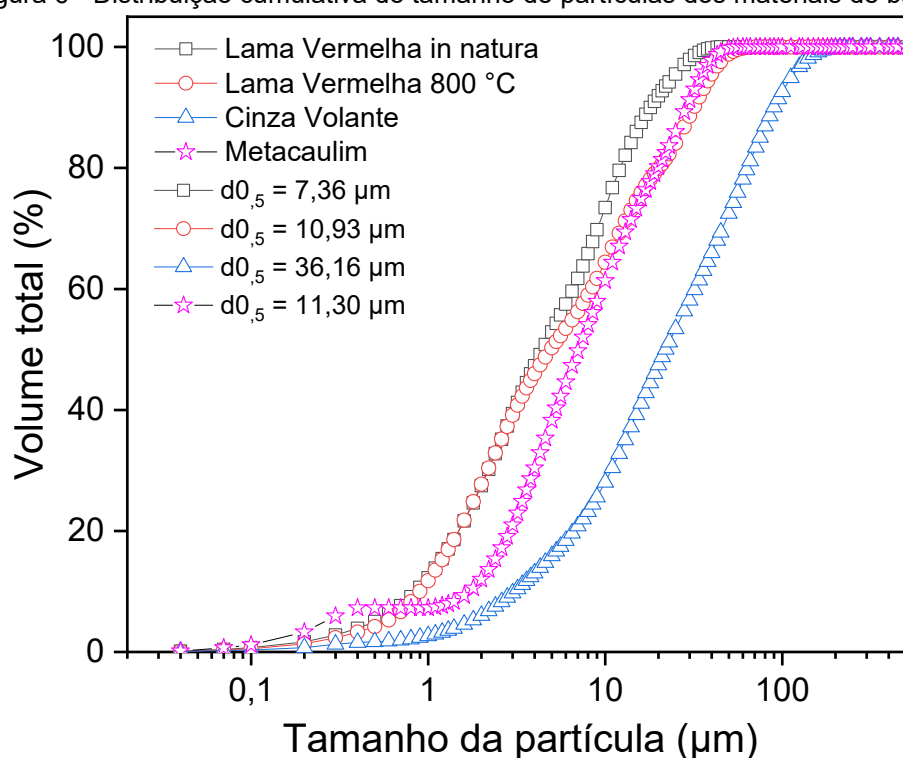
Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização dos materiais de base, dos geopolímeros e a avaliação desses materiais como adsorventes do dióxido de carbono (CO_2) e seus respectivos resultados.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE BASE

5.1.1 Distribuição do tamanho de partículas

O tamanho das partículas dos materiais de base é de extrema relevância na síntese dos geopolímeros, pois as propriedades mecânicas, como a resistência a compressão, e a compactação da matriz do produto final são dependentes dessa propriedade física (FREIRE, 2019; HE et al., 2013b; HU et al., 2018). Para que o geopolímero tenha resistência satisfatória e boa trabalhabilidade, materiais com diâmetro médio ($d_{0,5}$) menores que $45 \mu\text{m}$ são considerados aceitáveis, pois há uma melhor interação entre as partículas (DUXSON et al., 2007; FREIRE et al., 2020).

Figura 6 - Distribuição cumulativa do tamanho de partículas dos materiais de base.



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 6 é apresentada a distribuição cumulativa do tamanho de partículas da cinza volante, lama vermelha in natura (LVIN), LV800 e do metacaulim. Onde respectivamente os diâmetros médios são 36,16, 7,36,10,93 e 11,30 μm . Como indicado os tamanhos médios de todos os materiais são menores do que 45 μm .

Na Tabela 7 é relatada as grandezas granulométricas dos materiais de base utilizados neste trabalho.

Tabela 7 - Grandezas granulométricas dos materiais.

Dados da análise	Materiais de base			
	Cinza Volante	LVIN	LV800	Metacaulim
d_{10} (μm)	3,07	0,85	0,90	1,71
d_{50} (μm)	21,97	4,45	4,92	7,05
d_{90} (μm)	89,69	18,00	31,74	28,72

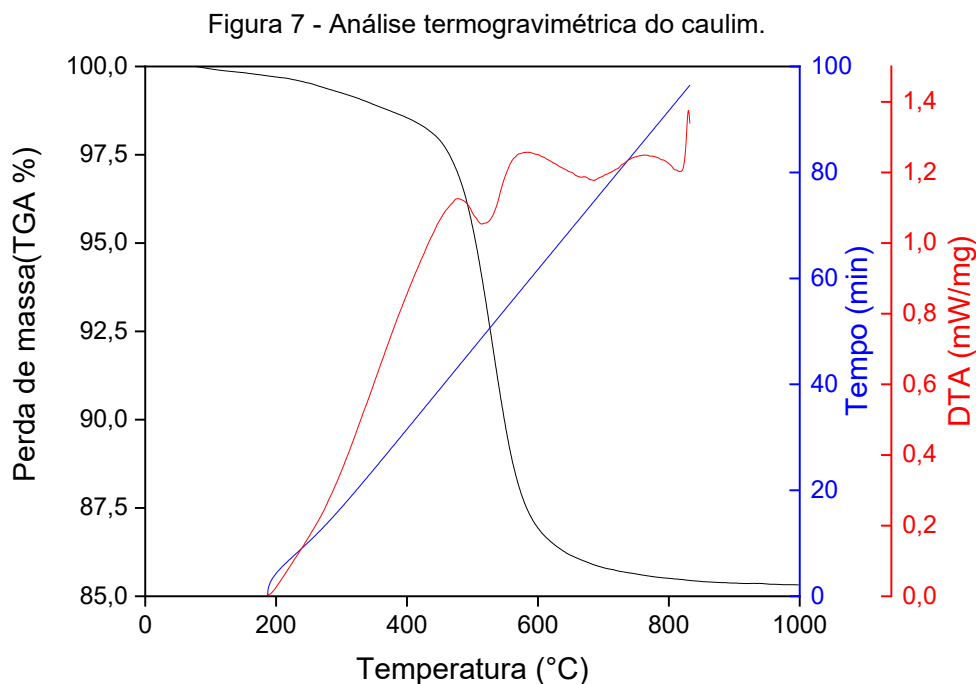
Fonte: A autora (2021).

A interpretação dos dados apresentados acima é que no d_{10} , 10 % das partículas dos materiais estão abaixo daquele diâmetro apresentado na tabela. O mesmo ocorre com d_{50} , onde 50% estão das partículas está com esse diâmetro e d_{90} onde 90% das partículas estão abaixo desse diâmetro, respectivamente.

5.1.2 Comportamento térmico

O metacaulim é um material de base comumente utilizada na síntese de geopolímeros, decorrente do tratamento térmico no caulim. A decomposição térmica do caulim ocorre na faixa de temperatura de 400 a 700 $^{\circ}\text{C}$. Com um valor de perda de massa de 14,7 % resultante da desidroxilação do caulim, conforme apresentado na Figura 7. (FREIRE et al., 2020; KAYA; SOYER-UZUN, 2016). Com temperaturas maiores a 700 $^{\circ}\text{C}$ nenhum fenômeno relevante de variação de massa foi detectado.

Apontando assim que as condições do tratamento térmico aplicado neste estudo (800 $^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), presume-se que no material continha apenas metacaulim reativo.



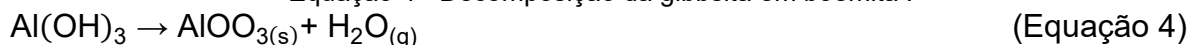
Fonte: A autora (2021).

A lama vermelha começou a atrair a atenção por sua potencial aplicação como material de base no processo de geopolimerização (KAYA; SOYER-UZUN, 2016). O tratamento térmico possui um resultado benéfico em relação a solubilidade dos aluminossilicatos presentes na lama vermelha, pois a estrutura sofre alteração tornando-se amorfa. A literatura aborda que a temperatura de 800 °C é suficiente para a decomposição das fases gibbsita, sodalita e hidróxidos (ANTUNES et al., 2012; YE et al., 2014b, 2017), tornando a estrutura amorfa e com maior reatividade. Essa é uma etapa de preparação do material antes de aplicá-lo como material de base (HE et al., 2012a; KAYA; SOYER-UZUN, 2016; PACHECO TORREAL; JALALI, 2010; YE et al., 2014a).

Conforme a Figura 8 a perda de massa da lama vermelha pode ser dividida em quatro etapas: 147 °C – 285°C, 285 °C – 550 °C, 550 °C – 700 °C, 720 °C – 1000 °C, chamados de etapas i, ii, iii e iv (ANTUNES et al., 2012; YE et al., 2014a).

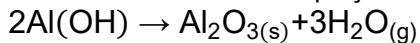
Na etapa i ocorre a decomposição da gibbsita em boemita, conforme apresentado na Equação 4 e a decomposição da boemita em alumina apresentado na Equação 5.

Equação 4 - Decomposição da gibbsita em boemita .



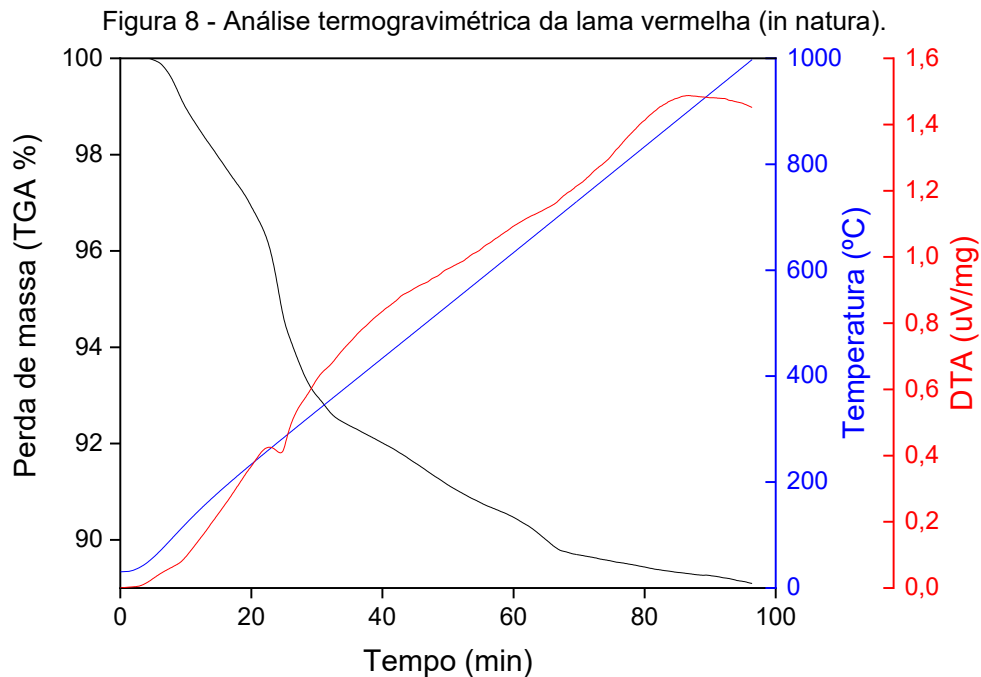
(gibbsita → boemita)

Equação 5 - Decomposição da boemita em alumina.



(Equação 5)

(boemita → alumina)



Fonte: A autora (2021).

Na etapa ii ocorre a desidratação da katoita.

Na etapa iii acredita-se ocorre a desidratação da muscovita ou a decomposição da calcita.

Na etapa iv ocorre a desidratação da hibschita e a cancrisita sofre decomposição 800 °C – 840 °C, podendo formar as fases nefelina e alumínio silicato de sódio.

A desidroxilação da katoita, muscovita e da hibschita pode levar a formação de átomos de alumínio em coordenação IV e V, que pode auxiliar para despolimerização dos aluminossilicatos e melhorar sua dissolução no ativador alcalino.

5.1.3 Composição química

A composição química dos materiais de base é apresentada na Tabela 8. Os óxidos de alumínio (Al_2O_3) e silício (SiO_2) são os principais elementos na composição do metacaulim, já para a lama vermelha o óxido de ferro (Fe_3O_3), proveniente da bauxita, é o elemento de maior concentração. Os elementos Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O e TiO_2 também apresentam valores significativos na lama vermelha. A cinza volante, por sua vez, é composta principalmente dos óxidos de alumínio e sílica e por conter menos de 7% de óxido de cálcio é classificada como da classe F (ALMEIDA, 2018; RASAKI et al., 2019).

Tabela 8 - Composição dos óxidos totais dos materiais de base.

Composição química (% p/p)						
Elementos	Metacaulim		Cinza Volante		Lama Vermelha	
	Total*	Reativo**	Total*	Reativo**	Total*	Reativo***
SiO_2	54,3	50,0	65,4	52,3	17,3	17,3
Al_2O_3	44,2	44,2	24,6	14,5	22,1	22,1
Na_2O	-	-	0,5	0,5	9,7	9,7
Fe_3O_3	0,3	-	2,6	-	37,3	-
K_2O	1,0	-	2,8	-	0,1	-
CaO	-	-	1,4	-	1,2	-
MgO	-	-	1,2	-	0,05	-
TiO_2	-	-	1,0	-	6,8	-
SO_3	-	-	0,5	-	-	-
P_2O_5	-	-	-	-	-	-
MnO	-	-	-	-	0,10	-
PF	0,2	-	1,0	-	-	-
Outros	-	-	-	-	5,35	-
Total	100	-	100	-	100	-

*Determinado por FRX. **Quantificação por extração/reação alcalina (FREIRE et al., 2020).

***Assumido como reativo para dosagem. - Não determinado

Fonte: A autora (2021).

Para a geopolimerização é importante que o material tenha uma elevada concentração de aluminossilicatos. Como o metacaulim que além disso, possui aproximadamente 96% de material reativo, favorecendo a reação e forma uma

estrutura mais homogênea, densa e resistente. (BRITO, 2018). Fagundes, 2019 aponta que a presença de cálcio oferece locais complementares de nucleação para as reações de geopolimerização e acelera a velocidade de endurecimento dos geopolímeros.

Na Tabela 8 também é apresentado a quantificação de óxidos reativos do metacaulim e da cinza volante. O metacaulim apresentou um valor de 92% de óxidos reativos, isso indica que o tratamento térmico realizado no material foi eficaz (DAVIDOVITS, 1991; FREIRE et al., 2020). Para a cinza volante o valor dos teores total e reativo de SiO_2 e Al_2O_3 apresentam uma diferença significativa, além da presença de outro óxido reativo (Na_2O). No caso da cinza volante, a dissolução alcalina dos aluminossilicatos ocorre concomitantemente com a precipitação dos hidróxidos alcalinos, que se depositam na superfície do sólido impedindo dissolução dos aluminossilicatos. Portanto, essa precipitação pode justificar os valores de óxidos reativos apresentados na cinza volante (FREIRE et al., 2020).

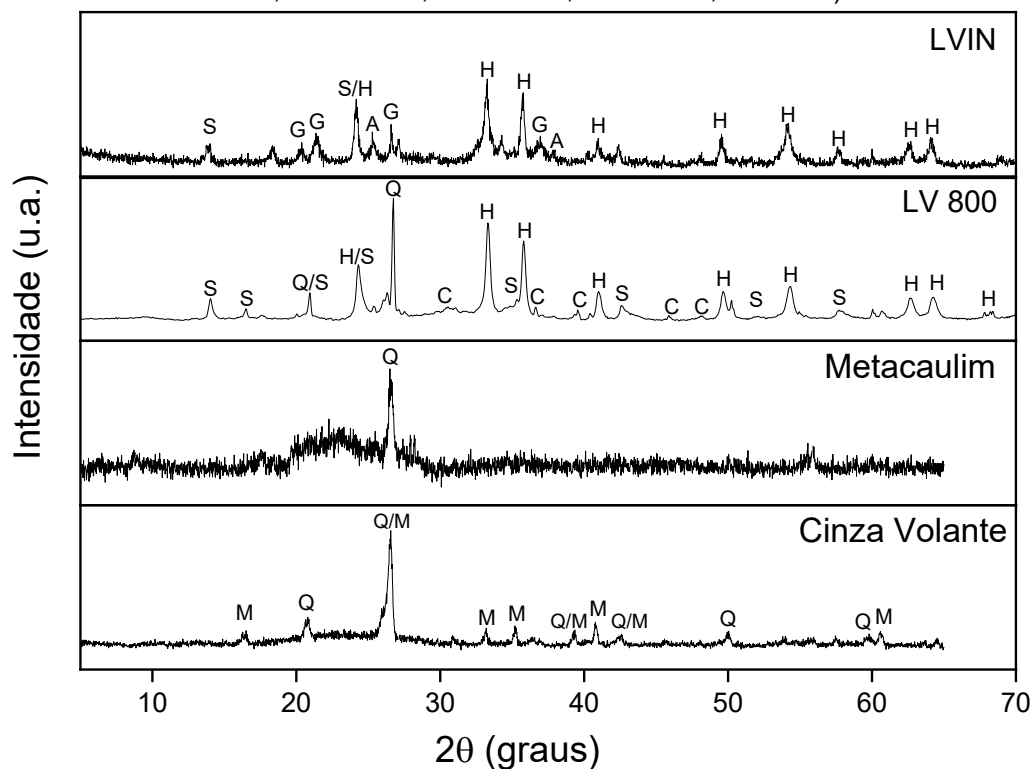
5.1.4 Composição mineralógica e a quantificação de fases

Na Figura 9 é apresentado os difratogramas metacaulim, LV800, LVIN e cinza volante. O padrão de DRX do metacaulim apresentou característica amorfa e apenas o quartzo foi a única fase cristalina identificada (SiO_2 - JCPDS - 46-1045) (FREIRE et al., 2020; KAYA; SOYER-UZUN, 2016; YUAN et al., 2016). Para a cinza volante as fases cristalinas encontradas foram quartzo (SiO_2 - JCPDS - 46-1045) e mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - JCPDS - 15-0776).

Nos padrões de DRX da lama vermelha observa-se um grande número de fases, sendo elas: hematita (Fe_2O_3 - 01-089-8404), sodalita ($(\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\cdot\text{H}_2\text{O})$ - 00-038-0515), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$ - 33-0018), anatase (TiO_2 - 21-1272).e calcita ($\text{Mg}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{CO}_3$ - 01-071-1663. Um valor de composição aproximado pode ser obtido a partir do padrão de composição de cada fase como 37% de hematita, 39% de sodalita, 10% de gibbsita, 7 % de anatase resultando em um total de aproximadamente 97% de fases cristalinas. O pico de sodalita com baixa intensidade indica que esta fase possui um baixo nível de cristalização. Pode-se notar que após a calcinação houve a decomposição das fases gibbsita, calcita e anatase.

Observa-se também a presença de um pico de quartzo, que provavelmente deve ter sido formado a partir de silício amorfo presente na lama vermelha. A partir desses resultados nota-se um aumento na cristalização da LV após o processo de calcinação com as condições aplicadas.

Figura 9 - Difratomogramas da LVIN, LV800, metacaulim e cinza volante. (Q; Quartzo; H: Hematita; C: Calcita; G: Gibbsita; A: Anátase; S: Sodalita; M: Mulita).



Fonte: A autora (2021).

5.1.5 Área superficial

No processo de mistura a dispersão das partículas afeta o grau de reação na geopolimerização, mas mediante estudos foi validado que há pouca diferença na formação do geopolímero referente ao seu valor de área superficial. Apesar de que a quantidade presente de silicato solúvel e do cátion alcalino no ativador alcalino afetem a reação (DUXSON et al., 2007). Assim o tamanho da partícula da matéria de base é importante, pois determina a área superficial que inicialmente está disponível para a dissolução do ativador alcalino (HU et al., 2018).

Tabela 9 - Dados da área superficial dos materiais de base.

Material	Área Superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Cinza volante	0,32
LVIN	14,38
LV800	8,56
Metacaulim	7,73

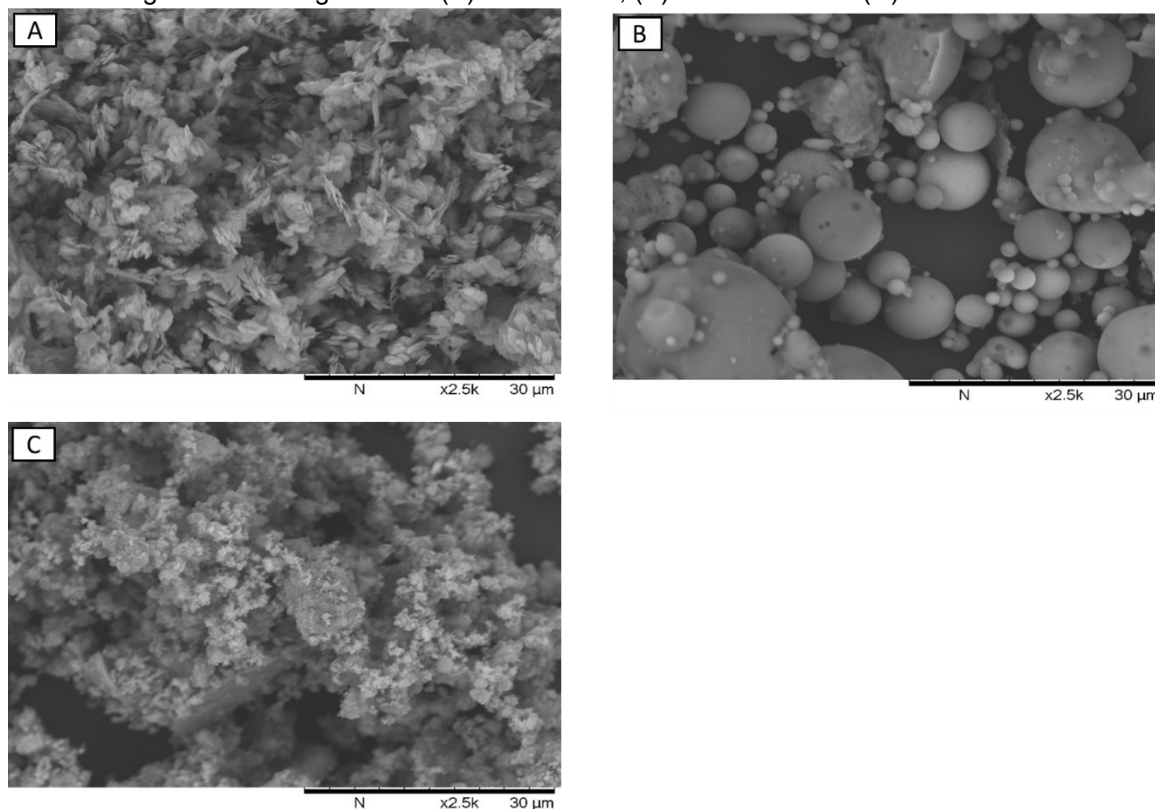
Fonte: A autora (2021).

Os valores de área superficial dos materiais de base e da LVIN são mostrados na Tabela 9. A área superficial da lama vermelha varia de 10 a 30 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, dependendo do grau de moagem da bauxita (KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019), estando assim dentro dos padrões apresentados.

5.1.6 Morfologia

As micrografias do metacaulim, da cinza volante e da LV800 são apresentadas na Figura 10. Como o metacaulim é derivada da caulinita, suas partículas apresentam uma estrutura em forma de flocos (FREIRE et al., 2020; HE et al., 2012a). Nas imagens de MEV da cinza volante observa-se partículas esféricas de tamanhos distintos, devido ao derretimento que ocorre quando o pó do carvão é queimando dentro do forno (FREIRE et al., 2020; HE et al., 2012a; HU et al., 2018; ZHANG et al., 2014a). A micrografia da LV800 apresenta partículas com diferentes tamanhos e formas. Pode-se dizer que as partículas mais finas são provavelmente formados de fases de aluminossilicato, enquanto as partículas grandes provavelmente pertencem ao grupo de minerais de ferro (ATASOY, 2005; HE et al., 2012a).

Figura 10- Micrografias do (A) metacaulim, (B) cinza volante e (C) LV800.



Fonte: A autora (2021).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS

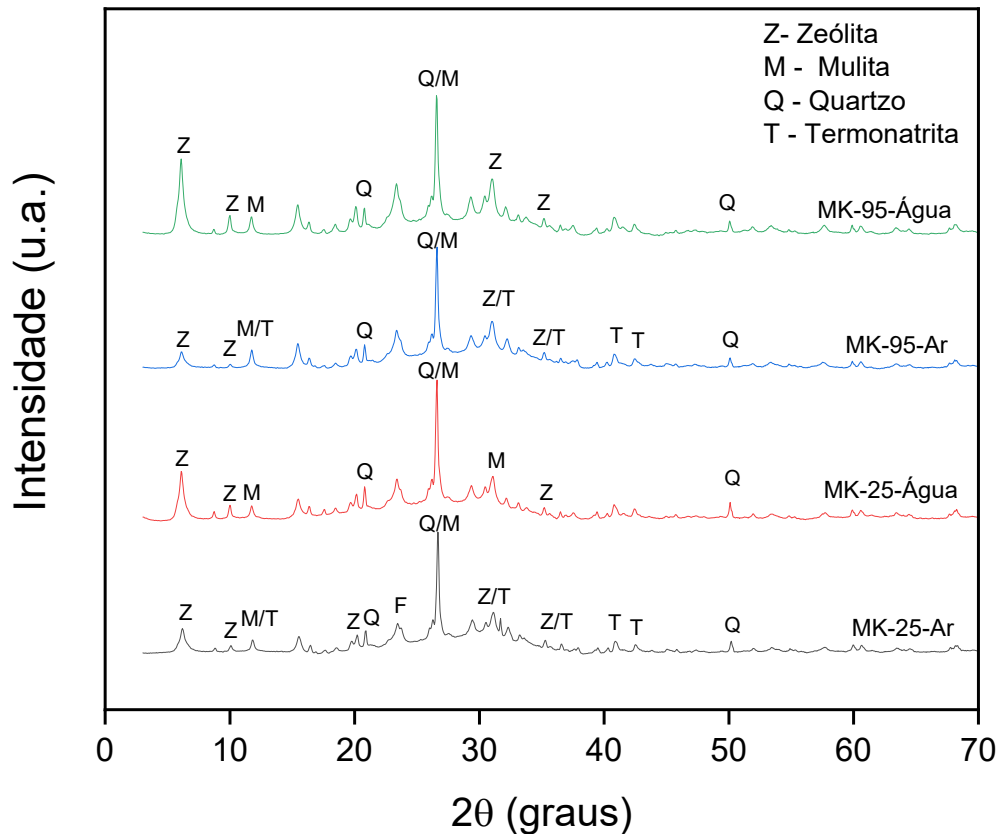
5.2.1 Composição mineralógica e a quantificação de fases

Em geopolímeros que são submetidos à cura térmica novas fases podem ser geradas (FREIRE et al., 2020) e por meio da análise de DRX pode-se observar o surgimento dessas novas fases. Diversos estudos apresentam que em compósitos geopoliméricos que possuem materiais de base alto teor de silício e alumínio foram frequentemente identificados quartzo, calcita e mulita. Em geopolímeros que possuem cinza volante, uma pequena quantidade de mulita, silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ou aluminossilicato de sódio ($\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$) podem ser identificados.

Os difratogramas dos geopolímeros provenientes do metacaulim e cinza volante (MK+CV) estão dispostos na Figura 11. Picos referentes aos materiais de base que permaneceram nos padrões de geopolímeros foram identificados. Isso ocorre devido aos materiais cristalinos não reagidos, indicando que eles não estão envolvidos

na reação de geopolimerização, mas estão presentes como cargas inativas na rede de geopolímeros. Fases com mulita, calcita ou zeólita podem ser encontradas em geopolímeros com MK+CV como materiais de base (ZHANG et al., 2021).

Figura 11 - Difratogramas dos geopolímeros de metacaulim e cinza volante.

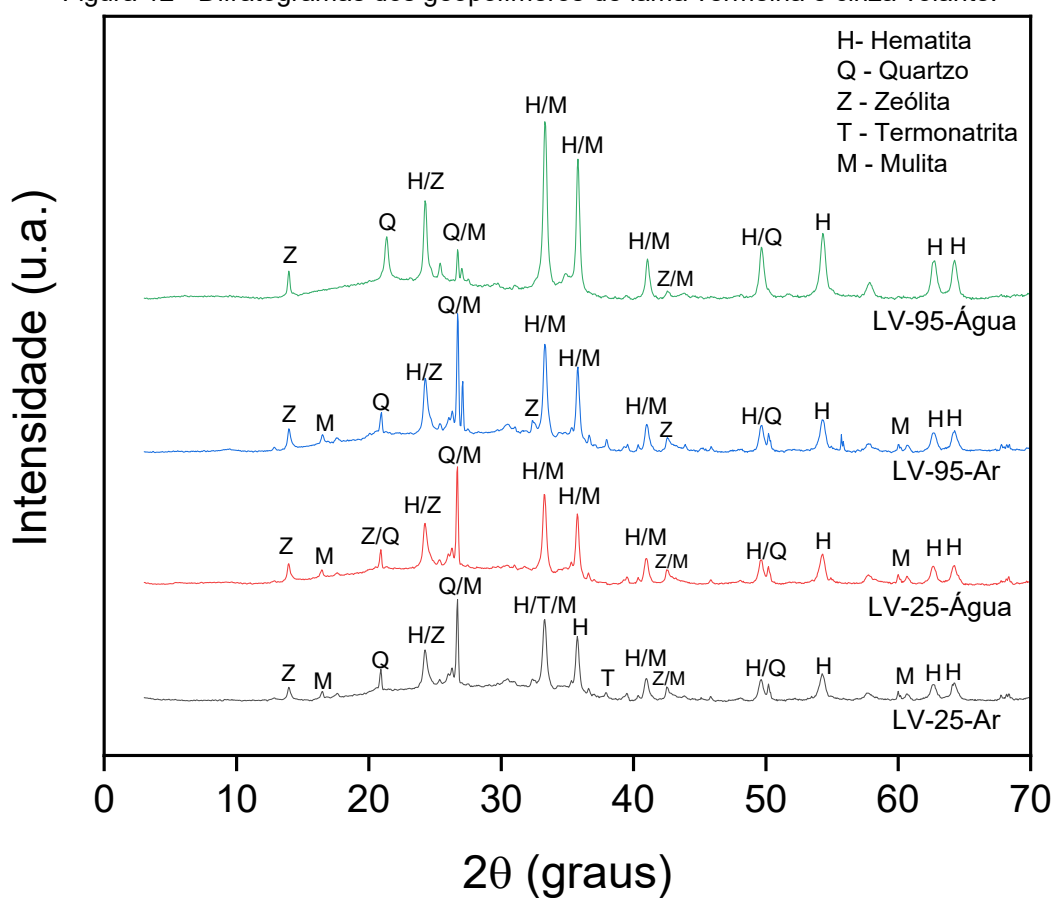


Fonte: A autora (2021).

A Figura 11 mostra que novas fases foram formadas em diversas composições e condições de envelhecimento. A partir da identificação prévia, essas fases são constituídas principalmente da estrutura Faujasita-Na, dentre elas estão Faujasita-Na (zeólita Y) ($\text{Na}_{2,06}\text{Al}_2\text{Si}_{3,8}\text{O}_{11,63} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ - 00-038-0240), Faujasita-Na (zeólita X) ($\text{Na}_{4,43}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_{8,882}$ - 01-072-2421), Faujasita-Na ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,4}\text{O}_{8,8} \cdot 6,7 \text{H}_2\text{O}$ - 00-012-0246) e zeólita X ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_9 \cdot 6,2 \text{H}_2\text{O}$ - PDF - 00-038-02437). A faujasita é dividida em duas categorias, as zeólitas X e as zeólitas Y em que a diferença entre as duas está na razão de Si/Al. A razão Si/Al para a zeólita X está entre 1 e 1,5 e a razão da zeólita Y está acima de 1,5 (BELAABED et al., 2017).

Pode-se observar também na Figura 11 que o pico de faujasita foi mais intenso nas amostras que tiveram o envelhecimento em água do que as amostras envelhecidas ao ar. E que no envelhecimento 1 a 95 °C o pico foi mais intenso do que no envelhecimento 1 a 25°C. Esse resultado pode estar associado ao aumento da difusão iônica na presença de água e em temperaturas mais elevadas.

Figura 12 - Difratogramas dos geopolímeros de lama vermelha e cinza volante.



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 12 são apresentados os difratogramas dos geopolímeros de lama vermelha e cinza volante (LV+CV). Assim como nos geopolímeros de MK+CV são identificados picos referentes aos materiais de base que permaneceram nos padrões de geopolímeros, sendo eles quartzo e mulita. Os padrões apresentam que todos os geopolímeros apresentam as fases hematita e sodalita. A formação da sodalita no processo de geopolimerização está associado a três aspectos, alta concentração de

hidróxido de sódio, materiais reativos de aluminossilicato e cura térmica. Assim sendo sua presença seria benéfica para propriedades adsorventes (FREIRE et al., 2020).

As amostras quando submetidas a uma temperatura de 95 °C e com envelhecimento em água uma diferença nos padrões é observada. Sendo ela um aumento na intensidade de sodalita e uma redução no quartzo. Esses resultados ressaltam a importância de adicionar condições de envelhecimento na formação de mudanças estruturais.

Para ambos os casos, MK+CV e LV+CV, a termonatrita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 00-008-0448) apareceu nos padrões em baixas concentrações, isso pode ter ocorrido pelo excesso de NaOH no sistema.

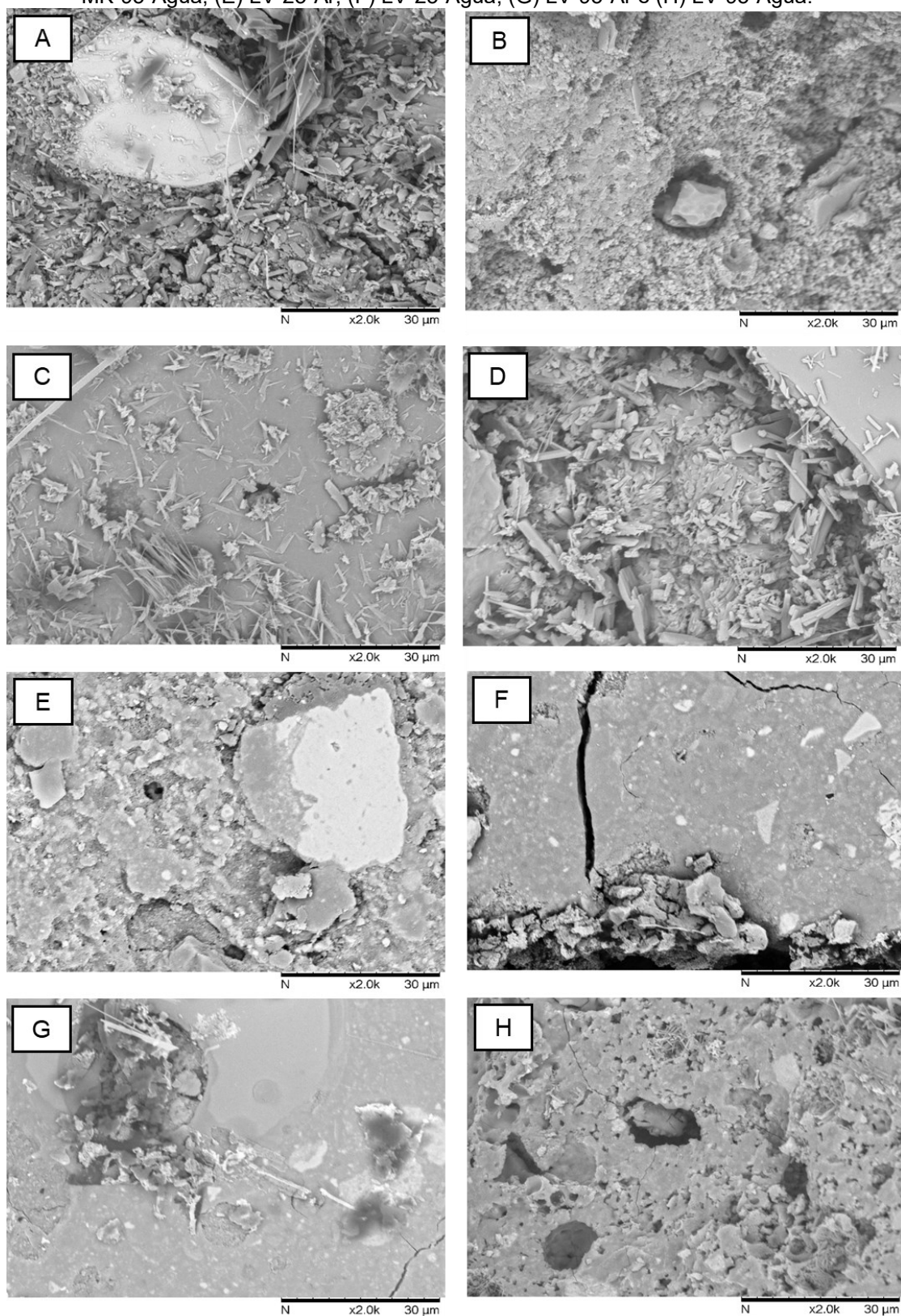
5.2.2 Morfologia

O desenvolvimento da microestrutura dos geopolímeros deve-se à reação entre o aluminossilicato e o álcali dos materiais de base (KOSHY et al., 2019).

As micrografias dos geopolímeros deste estudo são mostradas na Figura 13. Em todas as condições foram identificados matriz de gel formada pela estrutura do geopolímero. Esta microestrutura composta frequentemente correspondem aos geopolímeros (ZHANG et al., 2014a). Partículas reagidas ou parcialmente reagidas com tamanhos diferentes, podem agir também como materiais de enchimento (carga) e como consequência aumentando a resistência (KOSHY et al., 2019).

As condições de envelhecimento afetam de forma significativa a microestrutura. A maior concentração de partículas não reagidas se encontra nas amostras de MK+CV envelhecidas a 25 °C seguidas do envelhecimento 2 ao ar. Com o envelhecimento a 95 °C é possível observar a formação de uma camada mais densa na matriz. Também é possível observar a cristalização de partículas da faujasita (zeólita) em maiores concentrações nas amostras submetidas ao envelhecimento 2 em água e tanto a 25 °C quanto a 95 °C. Este resultado está de acordo com os dados apresentados no DRX.

Figura 13 - Imagens de MEV dos geopolímeros (A) MK-25-Ar; (B) MK-25-Água; (C) MK-95-Ar; (D) MK-95-Água; (E) LV-25-Ar; (F) LV-25-Água; (G) LV-95-Ar e (H) LV-95-Água.



Fonte: A autora (2021).

Para os geopolímeros de LV+CV, as partículas de lama vermelha não reagidas provavelmente devem ter ficado na estrutura como carga, isso ocorre por a estrutura apresentar formato irregular e distribuição de tamanho. Ficando assim a cinza volante, que provavelmente foi quem reagiu com o ativador alcalino e foi a responsável pela formação da estrutura do geopolímero. Devido à heterogeneidade da lama vermelha e da cinza volante, géis de geopolímero com diferentes graus de geopolimerização podem ser formados nas amostras de geopolímero (ZHANG et al., 2014a). Apenas para o envelhecimento 25°C e ao ar, onde as condições de envelhecimento parecem afetar a microestrutura. O mesmo ocorre com MK+CV, onde uma textura mais granular pode ser observada.

A presença de partículas dos materiais de base reagidas ou não reagidas, rachaduras e presença de poros são fatores importantes que podem afetar as propriedades mecânicas e de adsorção. Pois contribuem para a acessibilidade da estrutura porosa (FREIRE et al., 2020).

Apesar de as amostras estarem lacradas, algumas amostras apresentam rachaduras e fissuras. Isso pode ter ocorrido durante o processo de cura, por causa da evaporação de água e contração das amostras (FREIRE et al., 2020; HE et al., 2012a; KOSHY et al., 2019). Por outro lado, deve ser mencionado que as características químicas dos produtos de reação de materiais geopoliméricos são vagamente definidas e as descrições termodinâmicas relevantes estão longe de estar completas (KAN et al., 2019).

5.2.3 Ensaio de resistência a compressão

A resistência a compressão é condição importante a ser analisada considerando as aplicações práticas dos geopolímeros. A resistência compressão dos geopolímeros depende de diversos fatores, como as características dos materiais de base (tamanho das partículas, quantidade de compostos amorfos e proporção Si/Al e Na/Al), solubilidade em solução alcalina e as condições de cura (temperatura de cura, tempo de cura e umidade). Pois eles afetam na taxa de dissolução, condensação e policondensação (FREIRE et al., 2020; HE et al., 2012b; ZHANG et al., 2014a).

A Tabela 10 apresenta os dados de resistência a compressão dos geopolímeros deste estudo. A amostra MK-25-Ar apresenta um valor de resistência a

compressão de 11,8 MPa, após o processo de envelhecimento. E a amostra MK-25-Água, que foi submersa em água, apresentou um valor de resistência de 7,5 MPa. Isso pode ocorrer devido ao processo de envelhecimento aplicado neste estudo, pois quando geopolímeros contendo metacaulim sofrem rápido envelhecimento, eles tendem a sofrer reorganização da microestrutura, levando a formação de poros grandes o que resulta uma baixa resistência a compressão (FREIRE et al., 2020).

Tabela 10 - Resistência a compressão após o processo de cura.

Amostras	σ (MPa)	\pm (MPa)
MK-25-Ar	11,8	2,11
MK-25-Água	7,5	1,32
MK-95-Ar	6,7	1,45
MK-95-Água	7,6	1,36
LV-25-Ar	8,9	0,56
LV-25-Água	4,7	0,35
LV-95-25	- *	-
LV-95-Água	- *	-

*Não adquiriam rigidez suficiente para a realização do ensaio. \pm = Desvio padrão.

Fonte: A autora (2021).

As amostras que tiveram envelhecimento 1 a temperatura elevada (95 °C) apresentaram valores de resistência a compressão de 6,7 e 7,6 MPa para MK-95-Ar e MK-95-Água, respectivamente. Quando a temperatura de cura é elevada, a viscosidade tem um aumento acentuado de forma rápida no início da policondensação. O alumínio e a sílica são liberados pela dissolução da fonte de aluminossilicato e é imediatamente capturado e reagido. Logo, a velocidade de solidificação da pasta geopolimérica é rápida e o tempo de solidificação é curto. Isso faz com que a rápida coagulação da suspensão do geopolímero resulte em partículas de metacaulim não reagidas. Resultando em valores mais baixos de resistência a compressão. A perda de água e a retração excessiva em temperaturas mais elevadas (acima de 80 °C) seriam os responsáveis pelo aparecimento de microfissuras (MO et al., 2014).

Como pode-se observar nos geopolímeros de LV+CV, a amostra LV-25-25 obteve um valor de resistência a compressão de 8,9 MPa, após o processo de cura.

Já para a amostra LV-25-Água, que teve um envelhecimento submerso, o valor obtido de resistência a compressão foi de 4,7 MPa. Esta discrepância nos resultados pode ser devido as diferentes condições de envelhecimento aplicadas no processo, o que resultou em uma maior formação de fases zeolíticas em cura submersa (ZHANG et al., 2014a). Pois a estrutura do geopolímero fica mais frágil o que por consequência resulta em valores de resistência a compressão mais baixo, como apresentado nos resultados.

Para as amostras que no envelhecimento 1 a temperatura utilizada foi mais elevada (95 °C) não foi possível realizar o ensaio, pois as amostras não apresentaram rigidez suficiente. Como observado neste ensaio, não necessariamente temperaturas de cura mais altas conferem uma maior resistência. Isso pode ocorrer por a água presente na amostra evaporar rapidamente em temperaturas mais altas antes que ocorra a reação satisfatória, fazendo com que grandes espaços vazios sejam formados (em comparação com micro e mesoporos menores) (KOSHY et al., 2019).

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que à medida que o teor de fases zeolíticas foi aumentando os geopolímeros tiveram uma perda na resistência a compressão, pois a houve uma fragilização na matriz geopolimérica (ROŽEK; KRÓL; MOZGAWA, 2019). Para os geopolímeros de LV+CV os baixos valores de resistência a compressão são um indicativo que esse resíduo se manteve inerte durante o processo de geopolimerização e apenas a cinza volante estava reagindo. Como a cinza volante estava em uma concentração baixa, pouco material reativo estava disponível para reação.

Estudos anteriores relatam que geopolímeros provenientes de metacaulim produzidos em diversas condições, como composição diferente, concentração de ativador alcalino, temperatura elevada de cura, tem uma extensa faixa de 0,03 a 146,6 MPa. E para geopolímeros provenientes de lama vermelha produzidos sob condições diferentes como por exemplo: composição da lama vermelha, combinação com outras matérias-primas, concentração do ativador alcalino, encontram-se em uma faixa relativamente baixa de 4 a 20 MPa (HE et al., 2012a). Estando assim os resultados de acordo com a literatura.

5.2.4 Condutividade elétrica e lixiviação de sódio e silício

O ensaio de condutividade elétrica avalia qualitativamente a lixiviação de substâncias químicas durante a etapa de cura submersa. A Tabela 11 apresenta os dados de condutividade dos geopolímeros desde estudo que tiveram submersa.

Tabela 11 - Condutividade elétrica dos geopolímeros submersos em água.

Amostra	Condutividade elétrica ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)		
	t ~ 0	3 dias	5 dias
MK-25-Água	117,1	11150	9150
MK-95-Água	103,8	9260	7260
LV-25-Água	235	11590	9840
LV-95-Água	205	11400	9910

Fonte: A autora (2021).

A partir dos dados de condutividade, nota-se que os geopolímeros de MK+CV que foram submetidos ao envelhecimento 1.1 em temperatura ambiente (25 °C) apresentaram valores maiores do que os que tiveram envelhecimento 1.2 em temperatura elevada (95 °C). Para os geopolímeros de LV+CV um comportamento semelhante pode ser observado. Os geopolímeros que foram envelhecidos a temperatura ambiente possuem maior condutividade do que os curados a temperatura de 95 °C. Essa variação nos valores entre 3 e 5 dias pode ser explicada por o tempo de cura submersa ser em poucos dias fazendo com que o sistema não tenha atingido um equilíbrio.

Na Tabela 12 são apresentados os dados dos íons lixiviados no processo de envelhecimento 2.2 em água. Para os geopolímeros MK+CV apesar dos valores de lixiviação do silício apresentarem valores distintos a resistência a compressão apresentou valores bem próximos, para ambos os casos de envelhecimento 1. Pode-se observar que nos geopolímeros de LV+CV onde a lixiviação de íons de silício foi maior o valor de resistência mecânica é diretamente proporcional sendo maior também. Bem como para LV-95-Água, nem foi possível a realização do ensaio de resistência a compressão. Podendo assim ser concluído que o grau de geopolimerização está diretamente relacionado a lixiviação deste íon.

Tabela 12 - Íons lixiviados para água na submersão dos geopolímeros.

Íons lixiviados (p/p)			
Amostra	Na	Si	Al
MK-25-Água	0,14	0,29	0,0006
MK-95-Água	9,25	0,14	0,0003
LV-25-Água	1,18	0,58	-*
LV-95-Água	0,10	0,23	0,0007

*Não apresentou esse íon na leitura.
Fonte: A autora (2021).

5.2.5 Área superficial

Os dados de área superficial dos geopolímeros deste estudo que foi realizado a partir da caracterização de BET são apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Pode-se notar que nos geopolímeros de MK+CV, que tiveram o envelhecimento em água, para ambos os casos do envelhecimento 1 (MK-25-Água e MK-95-Água), tiveram um valor de área superficial superior aos envelhecidos ao ar (MK-25-Ar e MK-95-Ar). Isso por ter ocorrido pelos geopolímeros, que tiveram o processo submerso, apresentaram maior presença da zeólita X (Faujasita-Na) em sua composição, como confirmado a partir do DRX desses materiais. O que a partir dos dados indica que a temperatura de 95 °C favoreceu ainda mais o processo, pois o valor da área superficial do geopolímero MK-95-Água é de 238,36 m² · g⁻¹.

Tabela 13 - Área superficial dos geopolímeros.

Amostra	σ (MPa)	Área Superficial (m ² · g ⁻¹)
MK-25-Ar	11,8	31,0
MK-25-Água	7,5	99,0
MK-95-Ar	6,7	23,2
MK-95-Água	7,6	238,4
LV-25-Ar	8,9	12,4
LV-25-Água	4,7	32,1
LV-95-25	- *	1,81
LV-95-Água	- *	3,31

Fonte: A autora (2021).

Para os geopolímeros de LV+CV que tiveram envelhecimento 1.2 em temperatura elevada (95 °C), LV-95-Ar e LV-95-Água, resultaram em baixas áreas superficiais com valores de 1,81 e 3,31 m² · g⁻¹ como apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** À baixa reatividade e área superficial inferior pode ter atribuída, por nessa condição haver uma maior quantidade de hematita nas amostras como confirmado por DRX. A dissolução dos aluminossilicatos pode ser afetada em consequência da presença do ferro proveniente da lama vermelha (KAYA; SOYER-UZUN, 2016). Para a amostra LV-25-Água com envelhecimento a 25 °C e submersa em água apresentou área superficial de 32,07 m² · g⁻¹. Isso pode ser explicado por o pico de sodalita presente no DRX, ser mais intenso que na amostra LV-25-Ar que apresentou um valor de área superficial de 12,39 m² · g⁻¹.

5.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE CO₂

Nesta seção serão apresentados os dados obtidos no ensaio de adsorção de CO₂ nos materiais de base e nos geopolímeros deste estudo.

5.3.1 Ensaio de adsorção de CO₂ nos materiais de base

Na Tabela 14 são apresentados os dados de adsorção dos materiais de base deste estudo e da LVIN. Nota-se a partir dos dados que após o processo de calcinação a lama vermelha teve um valor de adsorção de 0,068 mmol · g⁻¹, sendo menor do que o material em natura com um valor de capacidade de adsorção de 0,22 mmol · g⁻¹. Pode concluir que isso se deve ao fato de a área superficial da LVIN ser maior do que da LV800 e o metacaulim e a cinza volante com valores de capacidade de adsorção de 0,33 e 0,53 mmol · g⁻¹, respectivamente.

Dentro os materiais o que possuiu maior capacidade de adsorção foi a cinza volante com um valor de 0,53 mmol · g⁻¹. Os principais fatores que causam essa capacidade são a morfologia e área superficial específica do material. Como mencionado anteriormente, a cinza volante é composta por esferas e várias possuem orifícios, deixando uma esfera oca, conferindo assim uma área maior (FREIRE, 2019).

Tabela 14 - Dados do ensaio de adsorção de CO₂ dos materiais de base.

Amostra	Q (mmol · g⁻¹)
LVIN	0,22
LV800	0,07
Cinza volante	0,53
Metacaulim	0,33

Fonte: A autora (2021).

5.3.2 Ensaio de adsorção de CO₂ nos geopolímeros

Para selecionar um bom adsorvente certa prioridade deve ser dada as características específicas e ao seu desempenho. Essas características apresentam grandes vantagens, pois podem ser bem utilizadas no processo de captura de CO₂. Dentre elas estão a morfologia rígida, área superficial ajustável, baixa resistência a transferência de massa e maior seletividade CO₂/N₂ (AZMI; AZIZ, 2019). A partir dos geopolímeros produzidos espera-se que as amostras que contenham metacaulim possuam melhor capacidade de adsorção, por apresentarem área superficial mais elevada.

Tabela 15 - Dados do ensaio de adsorção de CO₂ nos geopolímeros deste estudo.

Amostra	σ (MPa)	Área Superficial (m² · g⁻¹)	Q (mmol · g⁻¹)
MK-25-Ar	11,8	31,0	0,83
MK-25-Água	7,5	99,0	1,48
MK-95-Ar	6,7	23,2	1,29
MK-95-Água	7,6	238,4	2,32
LV-25-Ar	8,9	12,4	0,07
LV-25-Água	4,7	32,1	0,39
LV-95-25	- *	1,81	0,05
LV-95-Água	- *	3,31	0,14

Fonte: A autora (2021).

Os valores da quantidade de CO₂ adsorvida no equilíbrio (35 °C e 1 bar) estão apresentados na Tabela 15. A partir dos dados, pode-se observar que os geopolímeros do estudo dispõem de um valor de capacidade de adsorção entre 0,05-2,32 mmol/g, sendo esses valores maiores do que os relatados em outros estudos.

Com base nos dados da Tabela 15 nota-se que a amostra MK-95-Água obteve maior capacidade de adsorção chegando a um valor de 2,2 mmol · g⁻¹, sendo também a amostra que apresentou maior valor de área superficial com valor de 238,36 m² · g⁻¹. Esses resultados podem estar associados ao fato de que os materiais de base (MK+CV) serem mais reativos do que as amostras com LV+CV, a temperatura elevada (95 °C) e ao processo de cura submerso que favoreceu a formação da fase cristalina zeólita X. Para os geopolímeros de metacaulim e cinza volante (MK+CV) envelhecidos a 25 °C e que foram submersos em água também apresentaram a formação da zeólita X, mas os picos apresentaram menos intensidade do que os curados a 95 °C como apresentado no DRX. Já para os geopolímeros que tiveram cura ao ar, ocorreu a formação da zeólita Y. Sendo a amostra MK-25-Água com o envelhecimento em água que obteve melhor capacidade de adsorção com valor de 1,48 mmol · g⁻¹. Os dados corroboram que a cura submersa em ambos os casos (25 °C e 95 °C) favorece a formação de zeólita X e conseqüentemente aumenta a capacidade de adsorção.

Para os geopolímeros de lama vermelha e cinza volante (LV+CV) o processo de cura que resultou em uma melhor capacidade de adsorção de CO₂ foram as amostras envelhecidas a 25 °C e submersos em água. Para amostra LV-25-Água teve a cura submersa em água a formação da fase cristalina sodalita foi mais intensa, como apresentado no DRX. Apresentando também maior área superficial com valor de 32,07 m² · g⁻¹ e maior capacidade de adsorção no valor de 0,39 mmol · g⁻¹, em comparação a amostra que teve a cura em ar.

Os geopolímeros de LV+CV que tiveram a cura em temperatura mais elevada (95 °C) apresentaram também a fase sodalita em sua composição, mas mesmo com a formação dessa zeólita esse tipo de cura não favoreceu a adsorção de CO₂. A explicação para isso pode estar relacionada ao fato de que temperatura de cura mais elevadas podem levar a água a evaporar de forma rápida antes que a reação ocorra de modo satisfatório, fazendo assim com que se formem grandes vazios (KOSHY et al., 2019). Outro fator que pode ser levado em consideração é que em ambos os

casos, tanto em cura ao ar como em cura submersa, os valores de área superficial são baixos.

Na literatura há relatos da relação entre a capacidade de adsorção de CO₂ e os sítios básicos presentes na superfície dos geopolímeros, visto que o CO₂ tem características ácidas e uma maior concentração de sítios básicos que sejam acessíveis aumentará a quantidade de adsorvente adsorvido (FREIRE et al., 2020). A partir disso, pode-se assumir que o MK-95-Água teve uma maior formação de sítios básicos, por apresentar uma maior capacidade de adsorção de CO₂.

Os valores de adsorção CO₂ dos compósitos geopolímero-zeólita podem ser relacionados com os materiais de base utilizados. Todas as amostras dos compósitos MK+CV apresentaram maiores resultados de capacidade de adsorção. Os resultados variam de 2 a 5 vezes mais CO₂ adsorvido por massa de adsorvente. Esses valores podem estar relacionados a formação das zeólitas. Para os compósitos LV+FA ocorreu o contrário os resultados foram 1 a 5 vezes menor em comparação com os materiais de base.

Os resultados obtidos podem ser comparados aos descritos na literatura. Minelli et al., (2016) apresenta um valor de adsorção de 0,62 mmol · g⁻¹ para geopolímeros de metacaulim com KOH de ativador alcalino utilizando as mesmas condições de adsorção. Freire et al., (2020) relata um valor de 0,80 mmol · g⁻¹ para geopolímeros de metacaulim, cinza volante e cinza de casca de arroz e para geopolímero de MK+CV um valor de 0,78 mmol · g⁻¹ nas mesmas condições deste estudo (35° e 1 atm), ambos utilizam NaOH como ativador alcalino. CAVENATI; et al. (2004) apresenta que a zeólita 13X obteve um valor de 4,0 mmol · g⁻¹. A partir dos resultados expostos, os geopolímeros obtidos neste trabalho possuem uma resposta relevante levando em consideração o bom desempenho e um método de síntese simplificado. Possivelmente se a escala deste processo for aumentada ele o resultado final será um material de baixo custo.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo foi realizada a síntese e caracterização de um compósito de geopolímero-zeólita com a finalidade de aplicação no processo de adsorção de CO₂. Na síntese a lama vermelha (LV), cinza volante (CV) e o metacaulim (MK) foram utilizados como material de base juntamente com NaOH e silicato de sódio como ativadores alcalinos. A utilização de resíduos industriais juntamente com um processo simples foi a opção escolhida a fim de obter um produto final de baixo custo. Com o intuito de uma maior formação de zeólitas, a composição estequiométrica foi selecionada para que houvesse excesso do ativador alcalino. Duas etapas de envelhecimento foram selecionadas após o processo de cura para analisar o comportamento do produto final.

Para o compósito de geopolímero-zeólita produzido a partir de LV+CV, não obtiveram bons resultados de resistência mecânica, área superficial e adsorção de CO₂. Este fato pode estar relacionado ao fato do SiO₂, Al₂O₃ e Na₂O presentes na lama vermelha não estarem disponíveis para a reação de síntese do geopolímero. Neste sentido, a calcinação a 800 °C não foi efetiva pois não houve transformação de fase amorfa como o esperado.

Duas rotas de envelhecimento foram selecionadas a fim o efeito da cristalização das zeólitas na matriz dos geopolímeros. Pode-se observar que o envelhecimento afetou diretamente as propriedades como a microestrutura, resistência mecânica, área superficial e também a formação de fases zeolíticas. Os melhores resultados obtidos de área superficial e capacidade de adsorção de CO₂ foram: no primeiro envelhecimento temperatura elevada (95 °C) e no segundo envelhecimento no processo submerso em água. O segundo envelhecimento em água se mostrou eficaz na cristalização e crescimento das zeólitas. A resistência a compressão diminui conforme a fase de zeólita é mais intensa.

O sistema MK+CV apresentaram resultados satisfatório. Todas as etapas desde a composição estequiométrica até as etapas de envelhecimento favorecem a formação de fases zeólitas. Os resultados apresentaram que zeólitas da família faujasita-Na foram formadas na matriz do geopolímero, o que favoreceu na capacidade de adsorção de CO₂ deste material.

Os materiais MK+CV apresentam capacidade de adsorção que variou de 0,83 a 2,32 mmol · g⁻¹, o que faz com que esses materiais sejam promissores adsorventes no processo de adsorção de CO₂. Levando em consideração seus resultados em comparação com outros materiais adsorventes. O processo aplicado pode ser otimizado para produzir material com baixo custo, menor tempo de processamento e alto desempenho.

De forma geral a partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que os compósitos geopolímero-zeólita são adsorventes promissores no processo de captura de CO₂. Algumas sugestões para trabalhos futuros são estudar novas condições de temperatura e pressão no processo de adsorção para avaliar o comportamento dos geopolímeros. Outra opção é analisar a capacidade de ciclos de reuso dos geopolímeros no ensaio de adsorção de CO₂. Avaliar diferentes temperaturas de calcinação para lama vermelha, com o intuito de maior formação de fases amorfas.

7 REFERÊNCIAS

ABU-KHADER, M. M. Recent Progress in CO₂ Capture/Sequestration: A Review. **Energy Sources**, v. 7036, 2007.

ALMEIDA, T. M. DE. **Uso potencial de resíduos da indústria do alumínio na produção de geopolímeros**. [s.l.] Universidade Federal de São Paulo, 2018.

ANTUNES, M. L. P. et al. Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 775–779, 18 jan. 2012.

ANTUNES, M. L. P.; NAVARRO, G. R. B. **Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações**. 3rd International workshop advances in cleaner production. **Anais...**São Paulo: 2011

ARAÚJO, E. H. A. DE. **Estudo da amorfização do caulim para aplicação como material pozolânico**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

ASCENSÃO, G. et al. Red mud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 23–30, abr. 2017.

ATASOY, A. An investigation on characterization and thermal analysis of the aughinish red mud. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 81, p. 357–361, 2005.

AZMI, A. A.; AZIZ, M. A. A. Mesoporous adsorbent for CO₂ capture application under mild condition: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 103022, abr. 2019.

BELAABED, R. et al. Zeolite Y synthesis without organic template: The effect of synthesis parameters. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 8, n. 10, p. 3550–3555, 2017.

BELVISO, C. et al. Sodalite, faujasite and A-type zeolite from 2:1 dioctahedral and 2:1:1 trioctahedral clay minerals. A singular review of synthesis methods through laboratory trials at a low incubation temperature. **Powder Technology**, v. 320, p. 483–497, 2017.

BOBICKI, E. R. et al. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 302–320, 2012.

BONENFANT, D. et al. CO₂ Sequestration by Aqueous Red Mud Carbonation at Ambient Pressure and Temperature. **American Chemical Society**, v. 47, p. 7617–7622, 2008.

BONET-MARTÍNEZ, E. et al. Inorganic polymers synthesized using biomass

ashes-red mud as precursors based on clay-kaolinite system. **Materials Letters**, v. 225, p. 161–166, 2018.

BRITO, W. DA S. **Ativação alcalina para a produção de geopolímeros a partir de resíduo industrial**. [s.l.] Universidade Federal do Pará, 2018.

CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 4, p. 1095–1101, jul. 2004.

CHAN, W. H. et al. The development of low cost adsorbents from clay and waste materials : a review. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 19, n. 1, p. 1–14, 2017.

CHEN, C.; PARK, D. W.; AHN, W. S. CO₂ capture using zeolite 13X prepared from bentonite. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 63–67, 2014.

CHEN, X. et al. Utilization of red mud in geopolymer-based pervious concrete with function of adsorption of heavy metal ions. **Journal of Cleaner Production**, v. 207, p. 789–800, 2019.

CUSACK, P. B. et al. Enhancement of bauxite residue as a low-cost adsorbent for phosphorus in aqueous solution, using seawater and gypsum treatments. **Journal of Cleaner Production**, v. 179, 2018.

CUSACK, P. B. et al. The use of rapid , small-scale column tests to determine the efficiency of bauxite residue as a low-cost adsorbent in the removal of dissolved reactive phosphorus from agricultural waters. **Journal of Environmental Management**, v. 241, n. April, p. 273–283, 2019.

DAVIDOVITS, J. ; DAVIDOVICS, M.; DAVIDOVITS, N. **United States Patent**, 1994. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US5342595A/en>>

DAVIDOVITS, J. Geopolymers Inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633–1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. Properties of Geopolymer Cements. **Alkaline Cements and Concretes**, n. October 1994, p. 131–149, 1994.

DAVIDOVITS, J. **GEOPOLYMER - Chemistry & Applications**. 2. ed. Saint-Quentin, France: Institut Geopolymère, 2008.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers : Ceramic-Like Inorganic Polymers. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 8, p. 335–350, 2017.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**. 3. ed. Saint-Quentin, France: Institut Geopolymère, 2020.

DAVIDOVITS; JOSEPH. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications . Market Trends and Potential Breakthroughs . 2002**

DENG, B. et al. Photocatalytic activity of CaTiO₃ derived from roasting process of bauxite residue. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 118598, jan. 2020.

DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 19 maio 2007.

FAGUNDES, J. T. **Obtenção e Caracterização de Geopolímero a partir da Lama Vermelha “In Natura” e do Resíduo da Laminação de Vidros Planos**. [s.l.] Universidade Federal de Ouro Preto, dez. 2019.

FREIRE, A. L. **APPLICATION OF GEOPOLYMERS IN CO₂ ADSORPTION AT LOW TEMPERATURE**. [s.l.] Federal University of Santa Catarina, 2019.

FREIRE, A. L. et al. Geopolymers produced with fly ash and rice husk ash applied to CO₂ capture. **Journal of Cleaner Production**, v. 273, p. 122917, nov. 2020.

GE, X. et al. Characteristics of underwater cast and cured geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 114, n. August, p. 103783, 2020.

GUPTA, P. et al. Experimental and geochemical modelling investigations on the weathering behaviour of bauxite residue: effect of pH. **Biochemical Pharmacology**, p. 103509, 2019.

HAJJAJI, W. et al. Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud. **Materials and Design**, v. 52, p. 648–654, 2013.

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

HE, J. et al. The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 80–91, maio 2012b.

HE, J. et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 37, p. 108–118, 2013a.

HE, J. et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, p. 108–118, mar. 2013b.

HU, W. et al. Mechanical and microstructural characterization of geopolymers derived from red mud and fly ashes. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, p. 799–806, 2018.

HU, Y. et al. Role of Fe species in geopolymer synthesized from alkali-thermal pretreated Fe-rich Bayer red mud. **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 398–407, 2019.

KAN, L. LI et al. Self-healing of Engineered Geopolymer Composites prepared

by fly ash and metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 125, n. April, p. 105895, 2019.

KAYA, K.; SOYER-UZUN, S. Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud – metakaolin based geopolymer systems. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 7406–7413, 2016.

KHAIRUL, M. A.; ZANGANEH, J.; MOGHTADERI, B. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 141, n. November 2018, p. 483–498, fev. 2019.

KOSHY, N. et al. Synthesis and characterization of geopolymers derived from coal gangue, fly ash and red mud. **Construction and Building Materials**, v. 206, p. 287–296, maio 2019.

KOYTSOUMPA, E. I.; BERGINS, C.; KAKARAS, E. The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies. v. 132, n. July 2017, p. 3–16, 2018a.

KOYTSOUMPA, E. I.; BERGINS, C.; KAKARAS, E. The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 132, n. January 2017, p. 3–16, fev. 2018b.

KUENZEL, C. et al. Influence of metakaolin characteristics on the mechanical properties of geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 308–314, 2013.

KUMAR, A.; KUMAR, S. Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 865–871, jan. 2013.

KUROKI, S. et al. Selective synthesis of zeolites A and X from two industrial wastes: Crushed stone powder and aluminum ash. **Journal of Environmental Management**, v. 231, n. October 2018, p. 749–756, 2019.

LEMOUGNA, P. N. et al. Recent developments on inorganic polymers synthesis and applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15142–15159, 2016.

LEMOUGNA, P. N. et al. Synthesis and characterization of low temperature (< 800 ° C) ceramics from red mud geopolymer precursor. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 564–573, 2017a.

LEMOUGNA, P. N. et al. Synthesis and characterization of low temperature (< 800 ° C) ceramics from red mud geopolymer precursor. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 564–573, 2017b.

LESSA, M. D. O. **Avaliação da capacidade de adsorção do CO₂ em zeólita 13X com gases sintéticos e originados da pirólise do lodo de esgoto**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

LIAO, C.; ZENG, L.; SHIH, K. Quantitative X-ray Diffraction (QXRD) analysis

for revealing thermal transformations of red mud. **Chemosphere**, v. 131, p. 171–177, 2015.

LINDSEY, R. **Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide**. Disponível em: <<https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>>.

LIU, S. et al. Strength properties of Bayer red mud stabilized by lime-fly ash using orthogonal experiments. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 554–563, 2018.

LONGHI, M. A. et al. Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. **Composites Part B: Engineering**, v. 182, n. October, p. 107671, fev. 2020.

MARQUES, C. DOS S. **Estudo comparativo do potencial pozolanico de adições argilo-minerais disponíveis no amazonas e porto velho, utilizando as técnicas de termogravimetria, difração de raios- x e teste de cal saturada**. [s.l.] Universidade Federal do Amazonas, 2017.

MINELLI, M. et al. Geopolymers as solid adsorbent for CO₂ capture. **Chemical Engineering Science**, v. 148, p. 267–274, 2016.

MO, B. H. et al. Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 144–148, 2014.

NIE, L. et al. Recent developments and consideration issues in solid adsorbents for CO₂ capture from flue gas. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 11, p. 2303–2317, 2018a.

NIE, L. et al. Recent developments and consideration issues in solid adsorbents for CO₂ capture from flue gas. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 11, p. 2303–2317, 2018b.

PACHECO TORGAL, F.; JALALI, S. **Ligantes obtidos por activação alcalina**. TecMinho ed. Portugal: Publidisa, 2010.

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

PASCUAL, J.; CORPAS, F. A.; ARTIAGA, R. THERMAL CHARACTERIZATION OF A SPANISH RED MUD. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 96, p. 407–412, 2009.

PINTO, A. T. **Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino**. [s.l.] Universidade de Minho, 2004.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40–48, 2018.

QIANG, Z. et al. Zeolite X Adsorbent with High Stability Synthesized from

Bauxite Tailings for Cyclic Adsorption of CO₂. **Energy & Fuels**, v. 33, p. 6641–6649, 2019a.

QIANG, Z. et al. A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO₂ at room temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, n. July 2018, p. 77–84, 2019b.

RASAKI, S. A. et al. Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, p. 42–58, mar. 2019.

ROSER, H.; MAX, R. **Atmospheric concentrations**. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/atmospheric-concentrations>>.

ROŽEK, P.; KRÓL, M.; MOZGAWA, W. Geopolymer-zeolite composites: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 557–579, set. 2019.

SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century : The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 750–763, 2011.

SIFAT, N. S.; HASELI, Y. A Critical Review of CO₂ Capture Technologies and Prospects for Clean Power Generation. **Energies**, v. 12, n. 21, p. 4143, 30 out. 2019.

SILVA, J. V. E. **Síntese e caracterização de geopolímeros macroporosos com uso de peróxido de hidrógeno**. [s.l.] Universidade Federal De Minas Gerais, 2019.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement : An overview. **Construction and Building Materials**, v. 237, p. 117455, 2020.

SINGH, S.; ASWATH, M. U.; RANGANATH, R. V. Effect of mechanical activation of red mud on the strength of geopolymer binder. **Construction and Building Materials**, v. 177, p. 91–101, 2018.

SIVALINGAM, S.; SEN, S. Swift sono-hydrothermal synthesis of pure NaX nanocrystals with improved sorption capacity from industrial resources. **Applied Surface Science**, v. 463, n. July 2018, p. 190–196, jan. 2019.

SU, S.; MA, H.; CHUAN, X. Hydrothermal synthesis of zeolite A from K-feldspar and its crystallization mechanism. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 1, p. 139–144, 2016.

SUN, C. et al. Geochemical Characteristics and Toxic Elements in Alumina Refining Wastes and Leachates from Management Facilities. **International Journal of Environmental Research and Public Health Article**, v. 16, p. 15, 2019.

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

WANG, L. et al. A Review on Comprehensive Utilization of Red Mud and Prospect Analysis. **Minerals**, v. 9, p. 19, 2019.

WANG, Q. et al. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 1, p. 42–55, 2011.

WANG, Y. et al. Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue. **Journal of Cleaner Production**, v. 188, p. 456–465, 2018.

YADAV, V. S. et al. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 1044–1050, 2010.

YANG, Z. et al. Preparation of a geopolymer from red mud slurry and class F fly ash and its behavior at elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 221, p. 308–317, out. 2019.

YAO, G. et al. Mechanism of zeolite X crystallization from diatomite. **Materials Research Bulletin**, v. 107, n. July, p. 132–138, 2018.

YE, N. et al. Synthesis and Characterization of Geopolymer from Bayer Red Mud with Thermal Pretreatment. v. 1660, n. 33660, p. 1652–1660, 2014a.

YE, N. et al. Synthesis and Characterization of Geopolymer from Bayer Red Mud with Thermal Pretreatment. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 5, p. 1652–1660, maio 2014b.

YE, N. et al. Co-disposal of MSWI fly ash and Bayer red mud using an one-part geopolymeric system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 70–78, 2016.

YE, N. et al. Transformations of Na, Al, Si and Fe species in red mud during synthesis of one-part geopolymers. **Cement and Concrete Research**, v. 101, n. August, p. 123–130, 2017.

YU, C.; HUANG, C.; TAN, C. A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, n. 5, p. 745–769, 2012.

YU, X. et al. Fly ash-based geopolymer: clean production , properties and applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 125, p. 253–267, 2016.

YUAN, J. et al. Effect of curing temperature and SiO₂/K₂O molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 16184–16190, nov. 2016.

ZHANG, M. et al. Synthesis factors affecting mechanical properties, microstructure, and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers. **Fuel**, v. 134, p. 315–325, out. 2014a.

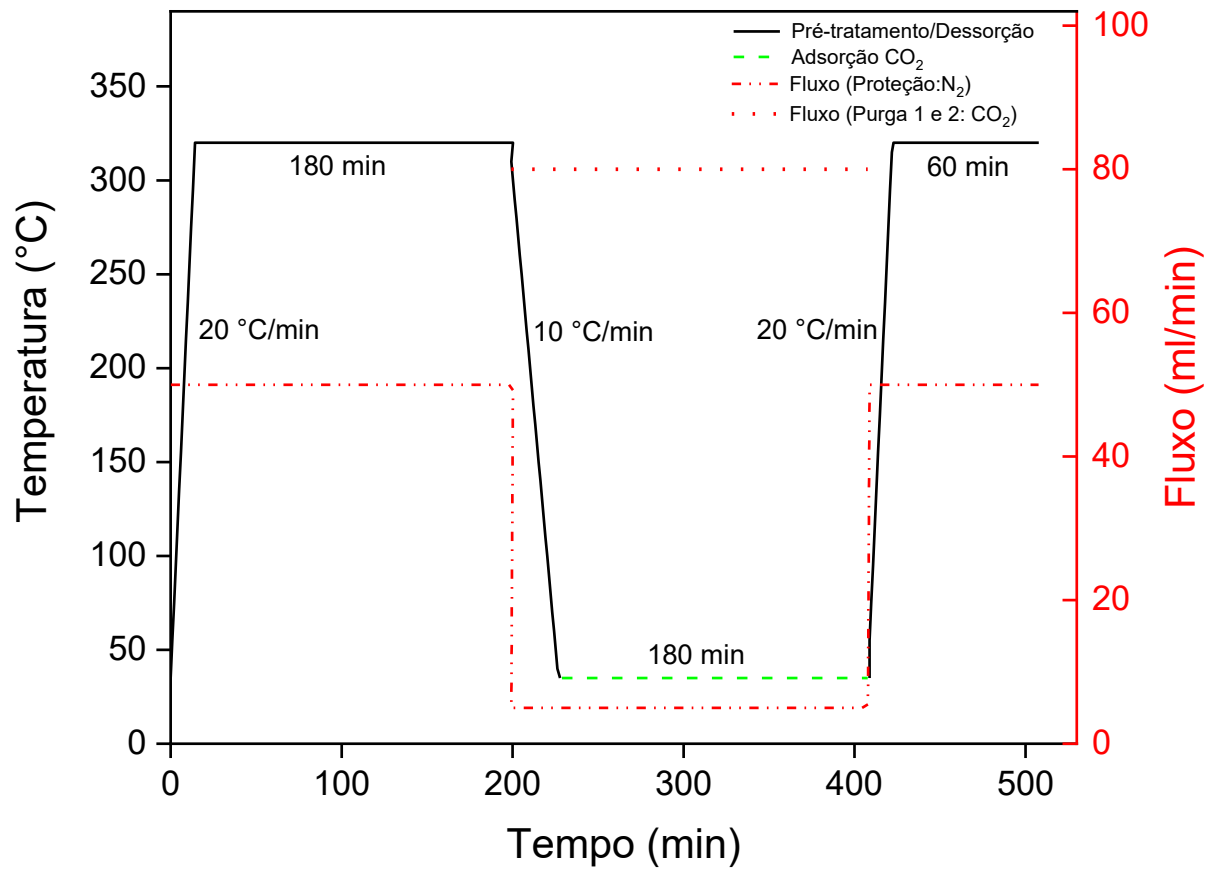
ZHANG, P. et al. Macroscopic and microscopic analyses on mechanical performance of metakaolin/fly ash based geopolymer mortar. **Journal of Cleaner**

Production, v. 294, p. 126193, 2021.

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

ZHU, H. et al. Influence of rice husk ash on the waterproof properties of ultrafine fly ash based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 208, p. 394–401, 2019.

8 APÊNDICE I

Figura 14 -Curva do ensaio de adsorção de CO₂.

Fonte: A autora (2021).