



Universidade Federal de Pernambuco

Centro Acadêmico do Agreste - Núcleo de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental

Fábio Astrogildo dos Santos

**ESTUDO DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ NA PRODUÇÃO DE
GEOPOLÍMEROS PARA IMOBILIZAR CONTAMINANTES**

Caruaru

2017

FÁBIO ASTROGILDO DOS SANTOS

**ESTUDO DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ NA PRODUÇÃO DE
GEOPOLÍMEROS PARA IMOBILIZAR CONTAMINANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Estruturas e Materiais
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Erika Pinto Marinho

**Caruaru
2017**

Catálogo na fonte:
Bibliotecária – Paula Silva – CRB/4-1223

S237e Santos, Fábio Astrogildo dos.
Estudo da variação da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na produção de geopolímeros para imobilizar contaminantes. / Fábio Astrogildo dos Santos. – 2017.
81f.; il.: 30 cm.

Orientadora: Erika Pinto Marinho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2017.
Inclui Referências.

1. Metais pesados (Brasil). 2. Cobre (Brasil). 3. Cobalto (Brasil). 4. Resíduos de metal (Brasil). 5. Engenharia de materiais (Brasil). I. Marinho, Erika Pinto. II. Título.

620 CDD (23. ed.) UFPE (CAA 2017-239)

FÁBIO ASTROGILDO DOS SANTOS

**ESTUDO DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ NA PRODUÇÃO DE
GEOPOLÍMEROS PARA IMOBILIZAR CONTAMINANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Aprovado em: 27/07/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Erika Pinto Marinho (orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Ana Cecília Vieira da Nóbrega (examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Kelly Cristiane Gomes da Silva (examinador externo)
Universidade Federal da Paraíba

*A Deus, que sempre esteve presente
em cada passo dado.*

*À minha esposa pelo companheirismo
e por entender e acolher comigo as
dificuldades encontradas nesse período.*

*Aos meus familiares, Pai, Mãe, Irmã,
Sobrinha, por todo o empenho e apoio.*

*Aos meus filhos por me fazer
enxergar o porquê de não desistir.*

AGRADECIMENTOS

À orientadora, Prof.^a Érika Pinto Marinho, por me aceitar como orientado e ter uma paciência sem fim para esclarecer minhas dúvidas, pela escolha e amadurecimento do tema, também por cada um dos “puxões de orelha” que me traziam de volta para o caminho certo, pelo empenho e disponibilidade, e por compreender minha situação e dificuldades durante todo o processo de orientação.

À professora Ana Cecília Vieira da Nóbrega por sua disponibilidade em tirar minhas dúvidas mesmo fora de seu horário de trabalho, e juntamente com a professora Kelly Cristiane Gomes da Silva por sua disposição em compor a banca e pelas contribuições de cada uma nesse estudo.

Ao Prof. Antonio Eduardo Martinelli e à Prof.^a Dulce Maria de Araújo Melo, pela recepção e autorização de vários ensaios na UFRN, a todos que fazem parte do Labcim, e NUPPRAR, especialmente aos doutorandos Rodolfo, Fátima, Kássia, Alexandre e aos professores Elisa, Júlio Freitas e Paulo Henrique, pela maravilhosa pela disposição em compartilhar seu conhecimento, e auxílio nos ensaios realizados.

A todos do Laboratório de Química, Engenharia Ambiental e de Construção Civil, do CAA. Que estiveram me auxiliando praticamente em todo momento, se dispondo a ajudar mesmo durante período conturbado de paralisações.

Aos funcionários do laboratório de materiais do IFAL, em Palmeira dos Índios.

Ao secretário Marcelo por toda informação, paciência, gentileza e serviço prestado.

A todos os colegas que participaram comigo desse processo de aprendizagem e que também suaram a camisa nos laboratórios, especialmente Priscila, Guilherme, Jofre que participaram diretamente comigo, além das caronas e grandes trocas de idéias com Lawrence.

À minha esposa e meus familiares, que se desdobraram para me ajudar a vivenciar esse período, tomando conta de meus tesouros, emprestando computador, carro, ajudando financeiramente, enfim, sendo de fato uma família nesse momento novo em minha vida.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a esse trabalho: funcionários e prestadores de serviços, alunos, professores e amigos.

Ao CNPq através do projeto Casadinho/PROCAD, ao projeto Nutrel II e à FACEPE, por viabilizar a realização das pesquisas e o intercâmbio com a UFRN.

À Metacaulim do Brasil® e a Diatom® pela doação dos materiais.

RESUMO

Geopolímeros são polímeros inorgânicos formados a partir da reação exotérmica entre um precursor aluminossilicato reativo e uma solução ativadora, promovendo a dissolução dos aluminossilicatos e formação de oligômeros Si-O-Al. A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ influencia o arranjo tridimensional do material e suas propriedades. Uma das características do material é a capacidade de retenção de contaminantes metálicos, que podem ficar retidos por combinação química, ligação eletrostática e encapsulamento físico. Em 2014, cerca de 4,5% do lixo eletrônico global gerado foi devido à presença do cobre e cobalto presentes nas placas de circuito, cabeamento e baterias de lítio. Os processos de destinação desses resíduos tem elevado custo e consumo energético. Este trabalho avaliou os efeitos das relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na produção dos geopolímeros à base de metacaulim para imobilização de cobre ou cobalto. Foram preparados geopolímeros de referência (sem cobre ou cobalto), e geopolímeros com 0,1% em massa de cobre ou cobalto nas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,0, 3,25$ e $4,0$. Foram verificados o tempo de pega, resistência à compressão, e testes de lixiviação. Observou-se um aumento no tempo de pega dos geopolímeros com o aumento da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. As resistências mecânicas dos geopolímeros de referência aos 28 dias variaram de 3 a 8 MPa com o aumento da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os geopolímeros com cobalto alcançaram até 9 MPa de resistência à compressão, e os geopolímeros com o cobre até 12 MPa. Geopolímeros com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$ tiveram capacidade de retenção de 99% para o cobre e 88% para o cobalto.

Palavras-chave: Geopolímeros. Imobilização de metais pesados. Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cobre. Cobalto.

ABSTRACT

Geopolymers are inorganic polymers formed from the exothermic reaction between a reactive aluminosilicate precursor and an activator solution, promoting the dissolution of aluminosilicates and formation of Si-O-Al oligomers. The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio influences the three-dimensional arrangement of the material and its properties. One of the characteristics of the material is the retention capacity of metallic contaminants, which can be retained by chemical combination, electrostatic bonding and physical encapsulation. In 2014, about 4.5% of the global electronic waste generated was due to the presence of copper and cobalt present in circuit boards, cabling and lithium batteries. The processes of destination of this waste have high cost and energy consumption. This work evaluated the effects of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios on the production of metakaolin - based geopolymers for the immobilization of copper or cobalt. Reference geopolymers (without copper or cobalt), and geopolymers with 0.1% by mass of copper or cobalt were prepared in the molar ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0, 3.5$ and 4.0 . Setting time, compressive strength, and leaching tests were verified. An increase in the setting time of the geopolymers was observed with increasing molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. The mechanical strengths of the reference geopolymers at 28 days ranged from 3 to 8 MPa with increasing $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio. Geopolymers with cobalt reached up to 9 MPa of compressive strength, and geopolymers with copper up to 12 MPa. Geopolymers with molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.0$ had 99% retention capacity for copper and 88% for cobalt.

Keywords: Geopolymers. Heavy metal immobilization. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio. Copper. Cobalt.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Redes poli(sialato) e poli(sialato-siloxo).....	18
Figura 2 - Estrutura da Sodalita e da Zeólita A	19
Figura 3 - Esquema das reações de policondensation	21
Gráfico 1 - Calorimetria do metacaulim ativado com solução NaOH	22
Figura 4 - Esquema das reações de geopolimerização	23
Figura 5 - Difrátogramas com diferentes razões Si / Al.....	31
Figura 6 - Aplicações para os geopolímeros em função da sua estrutura molecular e relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	33
Gráfico 2 - Capacidade de retenção metais pesados em matriz geopolimérica.....	36
Fluxograma 1 - Metodologia do trabalho.....	41
Foto 1 - Geopolímeros aos 7 dias de cura: a)GPC3.0, b)GP3.5, c)GP4.0, d)GPCO3.0, e)GPCO3.5, f)GPCO4.0, g)GPCU3.0, h)GPCU3.5, i)GPCU4.0	48
Gráfico 3 - Difrátograma (DRX) do metacaulim.....	52
Gráfico 4 – TG e DTG do metacaulim	53
Gráfico 5 - Espectroscopia por FTIR do metacaulim.....	54
Gráfico 6 - Tempos de início e fim de pega dos geopolímeros produzidos.....	57
Gráfico 7 - Resistências à compressão (MPa) aos 28 dias dos geopolímeros	58
Gráfico 8 - Percentuais de contaminantes lixiviados em função do tempo de ensaio de lixiviação.....	60
Gráfico 9 - Espectros FTIR das amostras sem contaminantes	61
Gráfico 10 - Espectros FTIR das amostras contendo cobalto	62
Gráfico 11 - Espectros FTIR das amostras contendo cobre:	62

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Fórmula empírica dos polissialatos.....	18
Equação 2 - Massa específica	42
Equação 3 - Perda ao fogo	43
Equação 4 - Índice de reatividade pozolânica.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade global de Lixo eletrônico gerado	15
Tabela 2 - Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ usada em outros trabalhos de imobilização de cobre em geopolímeros.....	40
Tabela 3 - Consumo de reagentes (g) para produção de geopolímeros.	46
Tabela 4 - Descrição dos geopolímeros produzidos neste trabalho.....	46
Tabela 5 - Composição química dos geopolímeros com cobre ou cobalto	47
Tabela 6 - Composição Química dos precursores Geopoliméricos.....	50
Tabela 7 - Composição Química dos geopolímeros de referência.....	55
Tabela 8 - Composição Química dos geopolímeros com contaminantes.....	56
Tabela 9 - Bandas observadas nos espectros FTIR dos geopolímeros	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX - Difração de Raio-X

FRX - Fluorescência de Raios-X

FTIR –Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

GP -Geopolímero

NM - Norma Mercosul

NUPPRAR - Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos

TG - Termogravimetria

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Problemática e Justificativa	14
1.2	Objetivos Geral e Específicos	16
1.2.1	Objetivo Geral.....	16
1.2.2	Objetivos Específicos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Geopolímeros.....	18
2.1.1	Mecanismos de Geopolimerização.....	20
2.1.2	Precursores Geopoliméricos	25
2.1.2.1	<i>Metacaulinita como precursor geopolimérico</i>	<i>27</i>
2.1.3	Ativadores alcalinos.....	29
2.1.4	Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30
2.1.5	Aplicações	32
2.1.5.1	<i>Imobilização de Contaminantes metálicos</i>	<i>33</i>
2.2	Cobalto e Cobre como contaminantes	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	Materiais	39
3.2	Métodos.....	39
3.2.1	Caracterização físico-química do precursor	42
3.2.1.1	<i>Massa específica</i>	<i>42</i>
3.2.1.2	<i>Perda ao Fogo</i>	<i>43</i>
3.2.1.3	<i>Índice de atividade pozolânica.....</i>	<i>43</i>
3.2.1.4	<i>Composição química por Fluorescência de Raios-X.....</i>	<i>44</i>
3.2.1.5	<i>Difração de Raios-X.....</i>	<i>44</i>
3.2.1.6	<i>Análises térmicas.....</i>	<i>45</i>
3.2.1.7	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>45</i>
3.2.2	Preparo dos geopolímeros	45
3.2.3	Ensaio nos geopolímeros	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	Caracterização físico-química do precursor	50
4.2	Ensaio nos geopolímeros	55
4.2.1	Observações sobre o estado fresco	56

4.2.2	Resistência mecânica.....	58
4.2.3	Ensaio de lixiviação	60
4.2.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	61
5	CONCLUSÕES	66
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

1.1 Problemática e Justificativa

Geopolímeros são materiais formados por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , produtos da reação exotérmica entre um ativador alcalino e um precursor reativo de aluminossilicato. Durante essas reações, ocorre a dissolução e hidrólise da alumina e da sílica em uma solução de silicato com alta alcalinidade, levando à policondensação dos monômeros em ânions de aluminossilicatos (DAVIDOVITS, 1991).

A relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tem grande impacto na síntese dos geopolímeros, pois a quantidade de SiO_2 disponível influencia diretamente a formação das redes poliméricas Si-O-Al, sendo parâmetro necessário para a produção de geopolímeros para uma determinada aplicação, como concretos geopoliméricos de altíssima resistência, materiais de construção à prova de fogo, entre outras.

Uma forma efetiva de tratar resíduos metálicos é através de sua estabilização ou solidificação em uma matriz cerâmica ou materiais aglomerantes (argamassas e concreto) da qual não podem ser removidos por percolação, e para essa aplicação, os geopolímeros apresentam propriedades bastante atrativas (CHEN *et al.*, 2009).

Em função da presença dos íons Al^{3+} nas redes poliméricas de Si-O-Al, há a necessidade de um balanceamento de cargas, assim, os íons dos metais, quando presentes no sistema, atuam ajudando no equilíbrio das cargas. Esse intercâmbio iônico faz com que os metais possam ficar retidos na estrutura do geopolímero através de combinação química, ligação eletrostática além do encapsulamento físico (van JAARSVELD; van DEVENTER; SCHWARTZMAN, 1999).

Lixo eletrônico é um termo usado para todos os itens eletrônicos e elétricos, e suas partes que são descartadas sem intenção de reutilização (STEP INITIATIVE, 2014). Basicamente o lixo eletrônico pode ser dividido em seis categorias: equipamentos de troca de temperatura, monitores, lâmpadas,

grandes equipamentos e pequenos equipamentos, e equipamentos de telecomunicação (BALDÉ *et al.*, 2015).

Na Tabela 1, observa-se a quantidade de lixo eletrônico gerado de 2010 a 2014, e a previsão até o ano de 2018.

Tabela 1 - Quantidade global de Lixo eletrônico gerado			
Ano	Lixo eletrônico gerado (Mt)	População (bilhão)	Lixo eletrônico gerado (per capita)
2010	33,8	6,8	5
2011	35,8	6,9	5,2
2012	37,8	6,9	5,4
2013	39,8	7	5,7
2014	41,8	7,1	5,9
2015*	43,8	7,2	6,1
2016*	45,7	7,3	6,3
2017*	47,8	7,4	6,5
2018*	49,8	7,4	6,7

Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptado de Baldé *et al.* (2015)

Segundo o levantamento da Universidade das Nações Unidas (BALDÉ *et al.*, 2015), em 2014, a quantidade de lixo eletrônico global gerado chegou a 41,8 milhões de toneladas, das quais 1 Mt de lâmpadas, 3 Mt de equipamentos de telecomunicação, 7 Mt devido aos equipamentos de troca de temperatura, 11,8 Mt grandes equipamentos e 12,8 Mt de pequenos equipamentos.

O cobre é um dos componentes encontrados em maior quantidade no lixo eletrônico, cerca de 4,63% (BALDÉ *et al.*, 2015), presente principalmente nas placas de circuito dos eletroeletrônicos, e em sistemas de cabeamento (XU; LI; LILILIU, 2016).

O cobalto está presente na produção de baterias de íons de lítio, LiCoO_2 , que é uma tecnologia emergente de armazenamento de energia no fabrico de dispositivos eletrônicos portáteis (ZHANG *et al.*, 2014).

Entre os métodos utilizados para destinação dos resíduos de metais pesados, pode-se citar os processos pirometalúrgico e hidrometalúrgico. Zhang e outros (2014) explicam que os processos pirometalúrgicos incluem fusão direta de resíduos e permitem a recuperação de metais de elevado valor,

porém, geram um impacto ambiental negativo, principalmente devido ao elevado consumo de energia e grandes emissões de poluentes, e os processos hidrometalúrgicos, que incluem a extração de metais por lixiviação de pó, refino e recuperação de metais.

Diversos autores demonstraram as capacidades de imobilização do cobre em geopolímeros, variando o material de origem, a solução extratora, síntese e condições de cura, e obtiveram eficiência na imobilização (ZHANG *et al.*, 2016a; ESWED *et al.*, 2015; YUNSHENG *et al.*, 2007). Poucos trabalhos discutem a eficiência da imobilização do cobalto em matriz geopolimérica (DAVIDOVITS, 2002), porém os resultados demonstram eficiência também nesse sistema.

Em face ao exposto, este trabalho visa fornecer mecanismos para se avaliar como a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode afetar as reações de geopolimerização e o desenvolvimento de propriedades mecânicas de geopolímeros destinados à imobilização de contaminantes, mais especificamente o cobre e o cobalto.

1.2 Objetivos Geral e Específicos

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar os efeitos da variação na relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na produção de geopolímeros para imobilizar cobre ou cobalto.

1.2.2 Objetivos Específicos

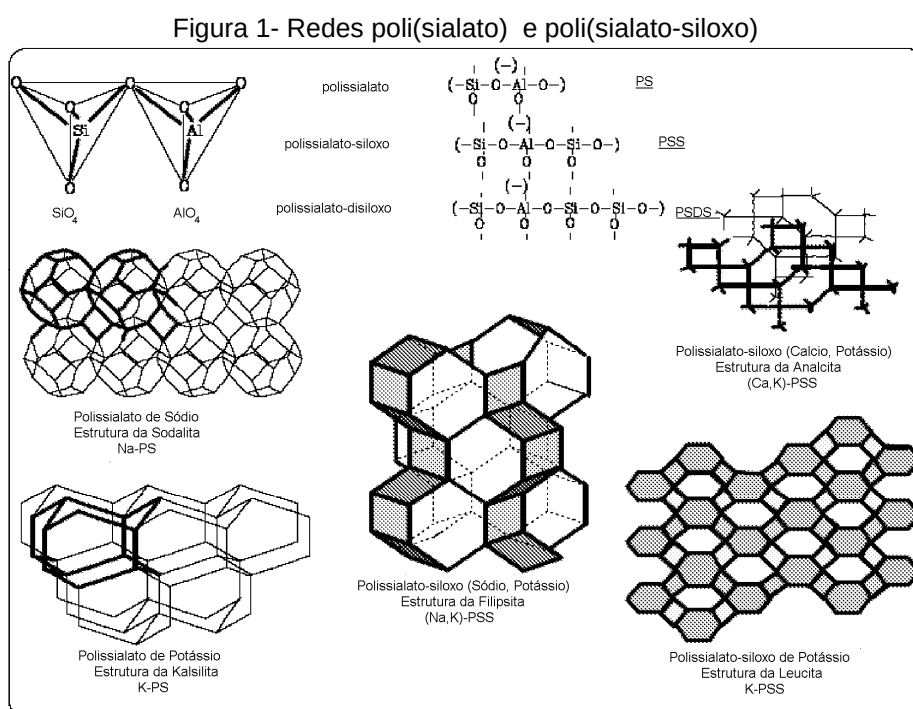
- Medir a reatividade do precursor utilizado por teste de Chapelle modificado;
- Investigar os efeitos da variação nas razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e da presença dos contaminantes nos tempos de pega dos geopolímeros;
- Analisar o impacto da variação nas relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e da presença dos contaminantes na resistência mecânica dos geopolímeros;

- Verificar a capacidade de retenção dos contaminantes para as relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ através de testes de lixiviação;
- Observar as possíveis mudanças no espectro IR causados pela variação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e dos contaminantes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Geopolímeros

Segundo Davidovits (1991), a designação química do material é de poli(sialato), sendo sialato uma abreviatura de silício-oxo-aluminato. A rede sialato consiste de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente através do compartilhamento de todos os átomos de oxigênio. Na Figura 1, pode-se observar algumas redes polissialatos relacionadas.



Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptado de Davidovits (1991)

A presença dos íons de Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4 , H_3O^+ é necessária para equilibrar a carga negativa de Al^{3+} em coordenação IV (DAVIDOVITS, 1989). Os polissialatos apresentam a seguinte fórmula empírica:

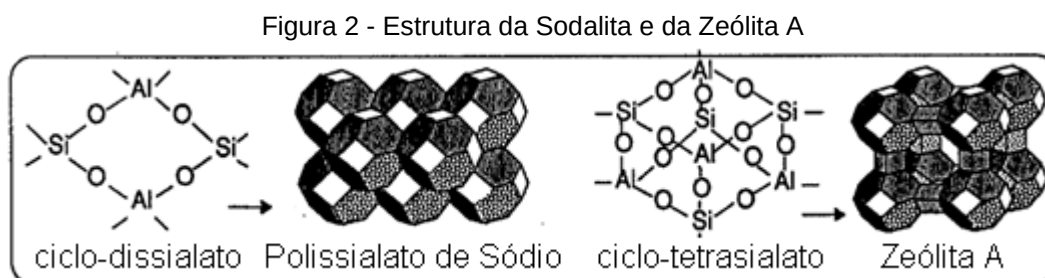
$$M_n = \{-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2\}_n * w\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

Onde "M" é um cátion, como potássio, sódio ou cálcio, "n" é o grau de polimerização e "z" assume os valores 1 (sialato), 2 (polissialato-siloxo) ou 3 (polissialato-dissiloxo). Davidovits, Davidovics e Davidovits (1994) sugerem

alguns limites para a síntese dos geopolímeros, de modo que haja melhores condições para formação de produtos resistentes, onde as relações molares dos elementos devem estar dentro dos seguintes parâmetros: M_2O/SiO_2 , 0.2 a 0.48; SiO_2/Al_2O_3 , 3.3 a 4.5; H_2O/M_2O , 10–25; e M_2O/Al_2O_3 , 0.8 a 1.6.

A química destes materiais envolve o processo de geopolimerização que é muito similar à síntese dos zeólitos, Davidovits (1991) afirma que ambas apresentam uma grande cadeia molecular constituída de silício, oxigênio e alumínio, mas diferem, no entanto no seu grau de cristalinidade, enquanto as zeólitos exibem estruturas ordenadas, cristalinas, o geopolímero apresenta estrutura amorfa ou semicristalina. O autor ainda ressalta a importância do estudo do padrão de difração de Raios-X para a constatação do grau de desordem em um geopolímero, observando que no estado não cristalino (geopolímero formado), a difração de Raios-X resulta em um halo difuso e largo em vez de picos de difração acentuada, e em geral as fases cristalinas presentes são derivadas do material precursor.

A Figura 2 apresenta a evolução da estrutura da sodalita, que é um polissialato com sódio em comparação à Zeólita A.



Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptado de Davidovits (1991)

Pode-se observar que a sodalita tem a sua unidade estrutural idêntica à das zeólitas. Sua estrutura tridimensional evolui a partir da policondensação do dímero ciclo-di-sialato e forma o polissialato de sódio. Para a zeólita, a primeira unidade de condensação é o tetrâmero ciclo-tetra-sialato, formado na solução antes da cristalização que posteriormente evolui para a Zeólita A.

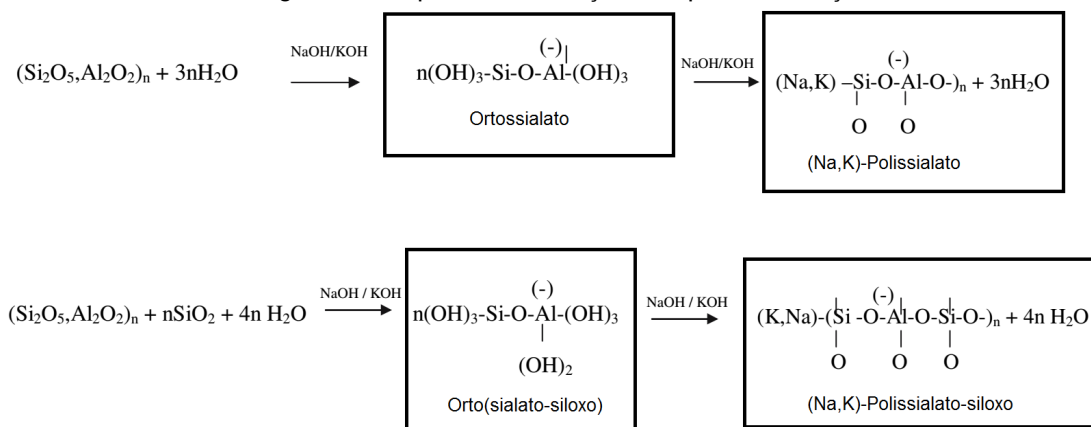
2.1.1 Mecanismos de Geopolimerização

Davidovits (1994) relata que geossíntese é a reação de transformação, sob baixa temperatura, e em um curto espaço de tempo, de aluminossilicatos presentes na natureza, como a caulinita, em tecto-aluminossilicatos tridimensionais. Essa reação baseia-se na habilidade do íon em induzir mudanças cristalográficas e químicas na estrutura cuja matriz é a sílica e que esse processo ocorre de maneira abundante na natureza, em virtude do grande volume de sialatos-siloxos e sialatos presentes na crosta da Terra, que é de aproximadamente 55% do seu volume total.

Segundo Khale e Chaudhary (2007), o principal elemento constituinte da estrutura geopolimérica é a estrutura Al-O-Si. A taxa de formação do polímero é influenciada por muitos parâmetros. As reações são aceleradas pela temperatura de cura, teor de água, razão alcalina, o teor inicial de sólidos, a relação silicato e aluminato, o pH eo tipo de ativadores utilizados. Esses parâmetros têm efeitos substanciais sobre as propriedades finais dos geopolímeros.

Davidovits (1991) define geopolimerização como um fenômeno exotérmico produto da policondensação de monômeros hipotéticos, os ortossialatos. Assume-se que as sínteses são realizadas através de oligômeros (dímero, trímero) que proporcionam a estruturas unitárias da macromolécula tridimensional. O mecanismo de endurecimento envolve a reação química de precursores geopoliméricos tais como óxidos alumino-silicato (Al^{3+} em coordenação IV) com polissilicatos alcalinos que dão ligações poliméricas de Si-O-Al. O esquema das reações de policondensação pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema das reações de policondensation



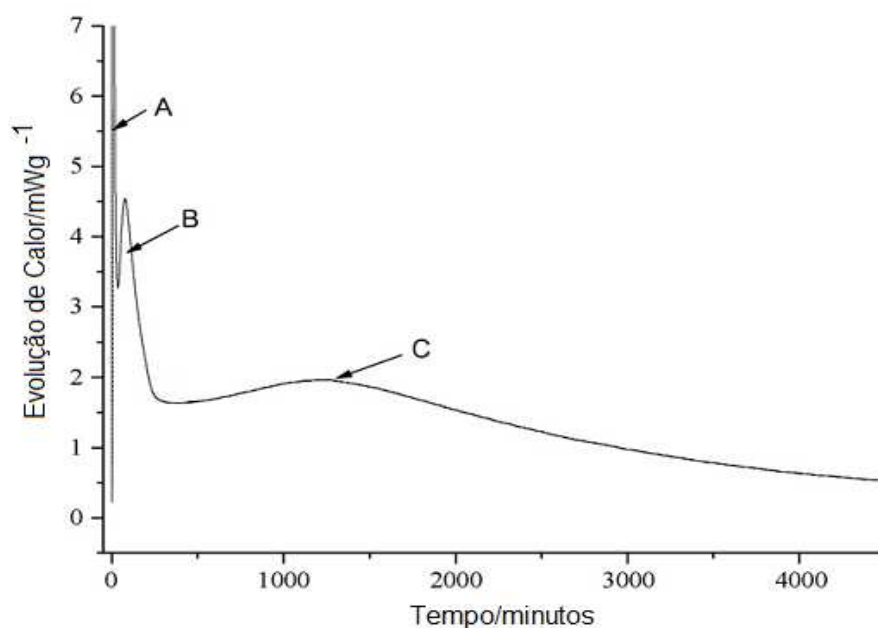
Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptado de Davidovits (1991)

Na Figura 3, a unidade $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n$ é obtida do precursor geopolimérico, da fonte primária de aluminossilicatos. Essa representação é usualmente utilizada ao invés de $(2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)$, para enfatizar a coordenação IV do alumínio. A produção dessa parcela pode ser realizada por calcinação de hidróxidos de aluminossilicato $(2(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_4)) \rightarrow 2(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n + 4\text{H}_2\text{O}$, ou por condensação de vapores de SiO e Al_2O $(4\text{SiO} (\text{vapor}) + 2\text{Al}_2\text{O} (\text{vapor}) + 4\text{O}_2 \rightarrow (\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n)$ (DAVIDOVITS, 1994). Com a entrada do ativador alcalino, seja de potássio (KOH) ou de sódio (NaOH), iniciam-se as reações, formando os ortossialatos. Quando além da fonte primária, utilizamos uma fonte complementar de SiO_2 amorfo, como silicatos alcalinos, pela maior quantidade de SiO_2 disponível para as reações, a tendência é que sejam formadas estruturas de polissialatos-siloxos (DAVIDOVITS, 1994).

Yao e outros (2009), relacionaram a liberação de calor em função do tempo, em geopolímeros a base de metacaulim ativados com solução de NaOH , conforme pode-se observar no Gráfico 1.

Gráfico 1 - Calorimetria do metacaulim ativado com solução NaOH



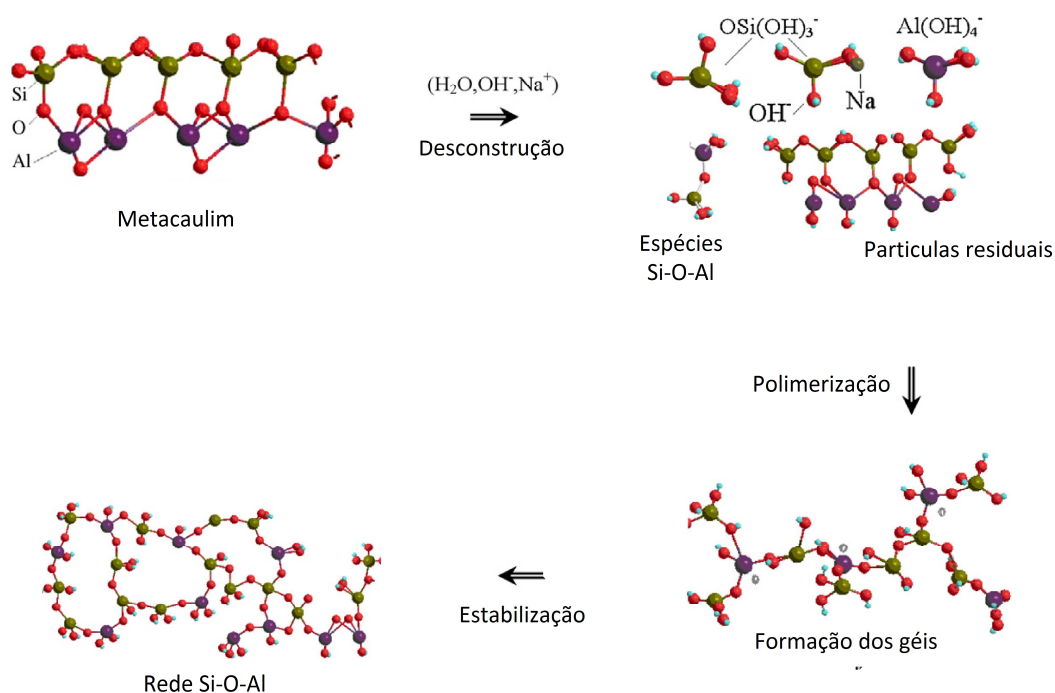
Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptado de Yao *et al.* (2009)

Percebe-se no Gráfico 1, que assim que o metacaulim e a solução alcalina são misturados, há uma liberação de calor, isso ocorre, pois inicialmente a solução alcalina é absorvida com mais intensidade e os ânions OH^- atacam as ligações Si-O e Al-O, levando à dissolução dessas ligações na superfície das partículas (Pico A). Em seguida, as reações passam a ocorrer de maneira mais lenta, mas continuam a liberar calor até que ocorra a quebra acentuada das partículas do metacaulim, combinada com a formação das espécies de hidróxidos de sílica/alumina e dos oligômeros como $\text{OSi}(\text{OH})^3$, $\text{Al}(\text{OH})^4$, $(\text{OH})^3\text{-Si-O-Al}(\text{OH})_3$ (Pico B). Vale salientar que a alta concentração de OH^- impede que as espécies recém formadas sejam decompostas novamente.

Os produtos da dissolução no sistema alcalino-metacaulim irão polimerizar em géis à medida que suas concentrações crescerem, essa polimerização também é exotérmica e torna-se a principal contribuição da evolução do calor (pico C). Após cerca de 4500min, o processo passa para um estado termicamente estável, onde os pequenos géis formados são provavelmente transformados em redes maiores por reorganização local (YAO *et al.*, 2009). A Figura 4 contém o esquema das reações de geopolimerização descrito acima, e seus efeitos na estrutura atômica.

Figura 4 - Esquema das reações de geopolimerização



Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptado de Yao *et al.* (2009)

Essas mudanças estruturais que ocorrem com as reações podem ser observadas através das análises de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), onde é possível verificar indícios da intensidade dos rearranjos na estrutura do geopolímero em virtude do deslocamento das bandas referentes às ligações de interesse.

Assim, as propriedades dos geopolímeros são determinadas pelas condições de reação, e os principais fatores que governam essa reatividade são as características do material de origem (tamanho de partícula, distribuição, conteúdo de fase vítrea, reatividade da sílica e do alumínio, presença de ferro, cálcio e partículas inertes), natureza e concentração do ativador, bem como as condições de reação (SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011; TORGAL; GOMES; JALALI, 2008; KHALE; CHAUDHARY, 2007; KOMLJENOVIC, 2015; DUXSON *et al.*, 2007).

Xu e van Deventer (2000) relatam que em muitos casos, a dissolução dos materiais de partida não é completada antes da formação da estrutura endurecida final, e em muitos casos, uma reação de superfície é responsável

pela ligação da partícula não dissolvida na estrutura de geopolímero final (PHAIR; van DEVENTER; SMITH, 2000). Xu (2002) também afirma que a adição de silicato favorece a polimerização com aluminato lixiviado da superfície, portanto, é razoável supor que as propriedades dos materiais de partida utilizados, como tamanho de partícula, presença de silicatos, e estrutura cristalina, por exemplo, irão afetar diretamente as propriedades físicas e químicas finais de um geopolímero.

Para van Jaarsveld, van Deventer, e Lorenzen (1998), a fase de gel é altamente reativa e é produzida por co-polimerização da alumina e da sílica individuais a partir da sua fonte, dissolvida pelo metal alcalino. O número de coordenação da sílica e alumina no material de origem é de grande importância, e, conforme afirma Xu e van Deventer (2000), alguns cátions como Na, K, Ca entre outros devem estar presentes para manter a neutralidade da estrutura, e que durante o endurecimento da fase de gel, os hidróxidos de metais alcalinos (NaOH ou KOH) atuam como catalisadores, sendo que parte deles lixiviam-se do ligante junto com a água. Assim sendo, os cátions metálicos que são incorporados na matriz de uma forma ou de outra influenciam a estabilidade da estrutura final e, portanto, as características de lixiviação.

A temperatura e o tempo de cura desempenham papéis importantes no desenvolvimento dos geopolímeros (KHALE; CHAUDHARY, 2007). A temperatura entre 30°C e 90°C durante a cura é especialmente benéfica nas primeiras horas, e favorece a dissolução das espécies reativas, possibilitando a produção de geopolímeros com maiores resistências à compressão (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; WANG; SHAH; MISHULOVICH, 2004; BAKHAREV, 2005). No entanto, van Jaarsveld, van Deventer e Lukey (2002) relatam que o prolongamento da cura, em temperaturas elevadas, pode levar à quebra da estrutura granular dos geopolímeros, resultando em desidratação e retração excessiva devido à contração de gel, fazendo com que os geopolímeros apresentem menores resistências mecânicas.

Muñiz-Villarreal e outros (2011) salientam que a compreensão do processo de geopolimerização é muito importante, uma vez que pode fornecer a chave para controlar muitos fatores, tais como o grau de polimerização e a

porosidade ao longo das propriedades mecânicas dos geopolímeros, além de oferecer subsídios para desenvolvimento de produtos com utilização de vários materiais precursores.

2.1.2 Precursores Geopoliméricos

Segundo Khale e Chaudhary (2007), qualquer composto pozolânico ou fonte de sílica e alumina que possa ser dissolvida na solução alcalina pode ser utilizada como um precursor geopolimérico, e o geopolímero produzido demonstra similaridade em sua estrutura e nanoestrutura. Contudo, Duxson e outros (2006) e Xu e van Deventer (2003) relatam que existem algumas diferenças nas propriedades dos geopolímeros que dependem diretamente da natureza dos materiais de origem, ou seja, das características intrínsecas dos materiais como a finura, formato e distribuição de partícula, presença de impurezas, que interferem diretamente no grau de polimerização.

De acordo com Xu e van Deventer (2003), muitos materiais já foram utilizados com sucesso como precursores geopoliméricos, e Majidi (2009) acrescenta que entre esses materiais estão inclusos muitos rejeitos industriais e materiais naturais. Alguns exemplos de precursores aluminossilicatos na literatura atual são: cinzas volantes (NIKOLIC *et al.*, 2015 ; ZHOU *et al.*, 2016), escória de alto forno (HUANG, *et al.*, 2016), argilas cauliníticas, (CHENG *et al.*, 2015; ZHANG, *et al.*, 2016; EL-ESWED, *et al.*, 2015), resíduos de construção, solos lateríticos (GOMES *et al.*, 2014), entre outros. É importante ressaltar que a síntese para produção dos geopolímeros pode diferir de precursor para precursor, em função de suas características físico/químicas.

Para avaliar os efeitos de alguns dos diversos materiais na produção do geopolímero, Xu e van Deventer (2003) fizeram um estudo de caso utilizando três diferentes precursores: a caulinita, a albita e cinzas volantes, e concluiu que as cinzas volantes tiveram a maior reatividade durante a geopolimerização, atribuindo esse comportamento à sua estrutura amorfa e de baixa energia de ligação. Além disso, nesse estudo também concluíram que a geopolimerização de misturas de dois ou três precursores demonstra os benefícios derivados da

interação entre eles, e essas interações poderiam otimizar a composição da fase gel e resultar em geopolímeros de alta resistência.

Outro estudo sobre a influência dos precursores na produção de geopolímeros foi realizado por Nikolic e outros (2015), com foco em observar a influência das características das cinzas volantes na resistência mecânica dos geopolímeros, concluindo que os melhores resultados foram obtidos pelos geopolímeros produzidos com cinzas volantes com maior percentual de partículas menores que $43\mu\text{m}$, maior teor de fase vítrea e o maior teor de alumínio solúvel, apresentando resistências à compressão da ordem de 40 MPa com 24h.

Wang e outros (2008), ao comparar geopolímeros produzidos com metacaulinitas com diferentes tamanhos de partícula e superfície específica, variando de $285\text{ m}^2/\text{kg}$ a $512\text{ m}^2/\text{kg}$, observaram uma maior resistência à compressão nos geopolímeros baseados em precursores com maior área superficial. Esse resultado indica a importância da finura do metacaulim na produção de geopolímeros com alta resistência.

Para Zhang e outros (2016), embora as cinzas volantes e escória sejam os precursores mais usados atualmente, a metacaulinita é provavelmente o material mais promissor para produção de geopolímeros no futuro, isso porque esse material tem uma composição química mais estável do que as cinzas volantes e a escória, e espera-se, portanto que seus produtos sejam também mais estáveis, além de ser um produto industrializado e que é normatizado. Outro parâmetro que reforça esse pensamento é que a quantidade de cinzas volantes e a escória têm diminuído em muitos países devido a seu emprego na produção de cimentos e concretos (MALHOTRA; MEHTA, 1996; JOSHI; LOHTA, 1997, citados por ZHANG *et al.*, 2016), e, além disso, van Deventer, Provis, e Duxson (2012) ressaltam que também é preciso levar em consideração os custos e os desafios técnicos da cadeia de abastecimento, o que é mais um ponto de vantagem da metacaulim em relação aos outros materiais. Portanto, olhando para daqui a alguns anos, o uso de metacaulinita como matéria prima é cada vez mais atraente e realista.

2.1.2.1 Metacaulinita como precursor geopolimérico

Cunha e outros (2010), citados por Medina (2011) definem metacaulinita como um material pozolânico amorfo, obtido por processo industrial de ativação térmica entre 600°C e 850°C e moagem de argilas cauliníticas e caulins. Essas argilas cauliníticas e caulins são compostas predominantemente por aluminossilicatos hidratados $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, que perdem os íons hidroxila de sua estrutura cristalina com a calcinação, transformando-se em metacaulinita ($Al_2Si_2O_7$), composto constituído basicamente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), com partículas lamelares, e com estrutura predominantemente não cristalina, com elevada finura. A desidroxilação pode ser feita por processo térmico (calcinação) (AUTEF, *et al.*, 2013), porém, existe alguma divergência sobre a temperatura ideal de desidroxilação pois essa é uma variável dependente da quantidade de material, tipo de forno e tempo de calcinação, etc. Os estudos de Elimbi, Tchakoute, e Njopwouo (2011), mostraram que a resistência à compressão de um geopolímero à base de metacaulinita aumenta com a temperatura de desidroxilação até 700°C e decresce a partir daí, mas para Zhang e outros (2012), esta é de aproximadamente 900°C. Medri e outros (2010) afirmam que as diferenças observadas na literatura em relação às propriedades mecânicas relacionadas à temperatura de desidroxilação podem ser o resultado da presença de impurezas da matéria-prima da metacaulinita. A presença de fases cristalinas como o quartzo pode levar a baixas resistências à compressão em geopolímeros (OZER; SOYER-UZUN, 2015) nos casos em que essa parcela cristalina não participe das reações de geopolimerização, no entanto, é possível promover a dissolução e hidrólise de quartzo sob condições específicas (DAVIDOVITS, 2008).

Além da calcinação ser um meio para a desidroxilação, segundo Majidi, (2009), contribui também para o aumento da atividade e da solubilidade dos precursores em solução alcalina, que, conforme afirma Geraldo e Camarini (2015), é fundamental para se obter um geopolímero bem estruturado, com propriedades mecânicas aceitáveis.

Esse processo térmico de ativação, bem como seus efeitos sobre propriedades dos geopolímeros tem sido alvo de vários estudos, onde já foi demonstrado que a geopolimerização de materiais calcinados tem uma rápida dissolução e gelificação, e o geopolímero resultante demonstra maiores resistências à compressão quando comparado aos geopolímeros obtidos por precursores não calcinados (DAVIDOVITS, 1991; PALOMO *et al.*, 1999).

Os geopolímeros baseados em metacaulinita demonstraram muito potencial na indústria da construção civil, bem como aplicações em engenharia ambiental. Palomo e outros (1999) concluíram que é possível produzir geopolímeros com metacaulinita com excelentes propriedades de cimentação em termos de resistência mecânica e boa estabilidade química quando submersa em líquidos agressivos de vários tipos. Os geopolímeros produzidos com metacaulinita, com suas condições de reação devidamente controladas podem chegar a resistências à compressão da ordem de 100 MPa, com 1 dia de cura, em temperatura ambiente (WANG *et al.*, 2008, citados por ZHANG *et al.*, 2016).

No entanto, embora haja muitos avanços nos estudos sobre os geopolímeros, muitos esforços ainda são necessários no sentido de investigar os espaços desconhecidos nas propriedades química de geopolimerização, microestrutura e de desenvolvimento a longo prazo. Atualmente, a metacaulinita utilizada normalmente é obtida a partir de caulim de alta qualidade e super-refinada e o custo de fabricação de uma pasta geopolimérica ainda é mais caro do que o de cimento Portland. No entanto, é preciso considerar o grande ganho do ponto de vista ambiental, especialmente na redução de emissão de CO₂ (DAVIDOVITS, 2005; PASSUELLO *et al.*, 2017). A utilização de resíduos industriais pode reduzir os custos de produção de geopolímeros. Entretanto, os resíduos industriais têm composição complexa e podem resultar em geopolímeros com propriedades diferentes daqueles produzidos com materiais puros. Acredita-se que com os avanços das pesquisas, a construção de um grande banco de dados no qual os efeitos de impurezas e morfologia dos constituintes sejam compreendidos poderão orientar a síntese de geopolímeros a partir de resíduos, e viabilizar a utilização destes (ZHANG *et al.*, 2016).

2.1.3 Ativadores alcalinos

Para Swaddle, 2001, citado por Komnitsas e Zaharaki (2007), outro fator importante na síntese dos geopolímeros é a razão $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ numa solução de silicato alcalino, pois ela também afeta o grau de polimerização das espécies dissolvidas. Ao contrário do que acontece na produção de concreto de cimento Portland, onde a presença de metais alcalinos é indesejável devido a tensões desenvolvidas por ativação alcalina, na geopolimerização, o teor de metais alcalinos de minerais reagentes até um certo limite pode ter um efeito significativo no desenvolvimento de resistência (XU; van DEVENTER, 2000).

Khale e Chaudhary (2007) afirmam que do ponto de vista teórico, qualquer cátion alcalino e alcalino-terroso pode ser usado como o elemento alcalino (M) em reações de geopolimerização; e a escolha do tipo de cátion de metal alcalino utilizado durante a síntese de geopolímeros depende de muitos fatores, Komnitsas e Zaharaki (2007) assinalam que os fatores mais importantes são o tipo de precursor e a aplicação prevista dos geopolímeros produzidos, desse modo, entre outros, os ativadores Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , K_2SO_4 podem ser utilizados, entretanto, a maioria dos estudos focam no efeito dos íons de sódio (Na^+) e potássio (K^+) na forma de hidróxidos (van JAARSVELD; van DEVENTER, 1999a; XU; van DEVENTER, 2000).

Para Phair e van Deventer (2002), o tamanho do cátion é um fator que afeta a morfologia cristalina final, os cátions Na^+ tem um tamanho menor do que K^+ , e apresentam uma forte formação de pares com oligômeros de silicato menores (tais como monômeros). O tamanho maior de K^+ favorece a formação de oligômeros de silicato maiores com os quais $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prefere ligar.

Komnitsas e Zaharaki (2007) explicam que uma vez que o íon K^+ é mais básico, favorece a dissolução do silicato a maiores taxas, levando a um maior grau de condensação quando comparado com Na^+ sob as mesmas condições, com isso, as reações baseadas em K^+ geram produtos com maior resistência à compressão e área superficial específica, menor grau de cristalinidade, porém com uma menor resistência ao ataque por HCl.

De acordo com Barbosa, Mackenzie e Thaumaturgo (1999), as propriedades poliméricas ótimas são obtidas quando a concentração de Na é suficiente para proporcionar um mecanismo de equilíbrio de carga para a substituição de Si tetraédrico por Al, mas não em excesso, pois pode formar carbonato de sódio por carbonatação atmosférica.

2.1.4 Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

As propriedades de um geopolímero podem ser significativamente alteradas por mudanças relativamente pequenas nas concentrações de Si e Al durante a síntese. Sendo o precursor geopolimérico a fonte primária dos aluminossilicatos, e de relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ travada, faz-se necessária a utilização de uma fonte complementar de SiO_2 durante a síntese, para ajustes nessa relação. Silva, Sagoe-Crenstil e Sirivivatnanon (2007) relatam que de acordo com a quantidade de alumínio e silício disponíveis, a condensação pode ocorrer entre espécies de aluminato e silicato ou próprias espécies de silicato. Com misturas com baixas relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, a condensação ocorre predominantemente entre as espécies de aluminato e silicato, resultando principalmente em estruturas de polímero de poli (sialato). Do mesmo modo, quando a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta, as espécies de silicato formadas como resultado da hidrólise de SiO_2 tendem a se condensar entre si para formar silicatos oligoméricos. Estes silicatos oligoméricos, por sua vez, se condensam com $\text{Al}(\text{OH})_4^{4-}$, formando uma rede 3D rígida de estruturas de polímero [poli (sialato-siloxo) e poli (sialato-disiloxo)]. Acredita-se que a taxa de condensação entre as espécies de silicatos seja mais lenta do que aquela entre as espécies de aluminato e silicato, tendo em vista que a quantidade de alumínio disponível para reação é baixa, e o alumínio aparentemente tem papel dominante no tempo de pega (SILVA; SAGOE-CRENTIL; SIRIVIVATNANON, 2007).

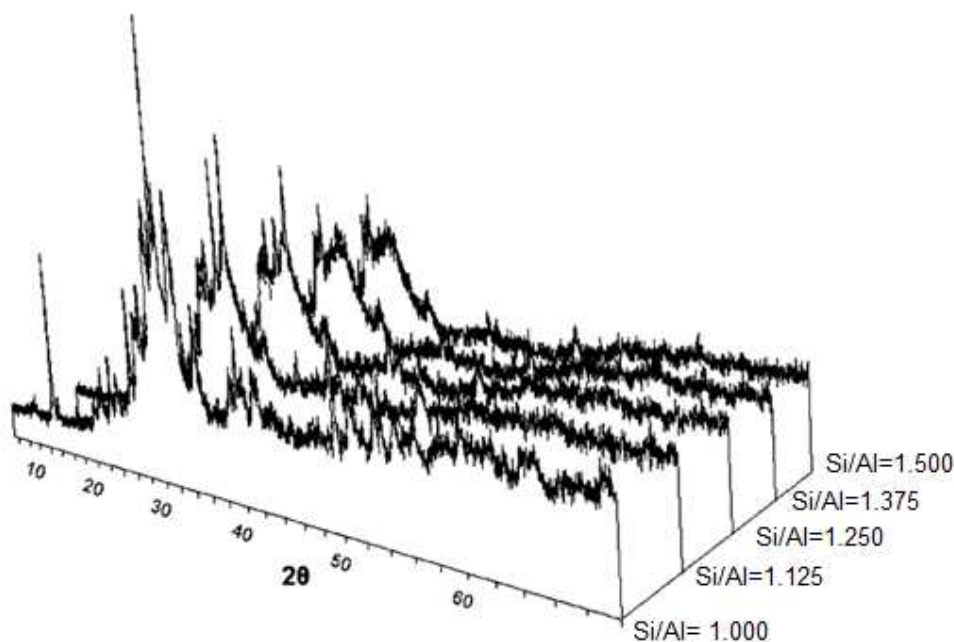
Os efeitos das proporções iniciais de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre a resistência à compressão e a microestrutura de sistemas de metacaulinita foram relatados por vários autores (FLETCHER *et al.*, 2005; ROWLES; O'CONNOR, 2003; STEVENSON; SAGOE-CRENTSIL, 2005). Tipicamente, são apresentadas

melhores propriedades de resistência para misturas com proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no intervalo de 3,0-3,8 com uma proporção de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cerca de 1 (STEVENSON; SAGOE-CRENTSIL, 2005). Gomes e outros (2014) demonstraram que é possível produzir geopolímeros com alta resistência à compressão a partir de relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ maiores, com tratamento térmico, obtendo resistências maiores que 60 MPa aos 7 dias.

Sabe-se que a aparente estabilidade estrutural dos geopolímeros aumenta com a adição de silício solúvel junto à solução de ativação. O silicato solúvel é misturado com o precursor promovendo a gelificação e precipitação de silicatos e reduzindo a lixiviação de íons metálicos tóxicos formando óxidos/silicatos metálicos de baixa solubilidade, sem que isso resulte em alteração fundamental no mecanismo ou no produto da reação (KHALE; CHAUDHARY, 2007).

Duxson e outros (2007) apresentaram em seus estudos os difratogramas de DRX de geopolímeros produzidos a partir de metacaulinita sintetizados com diferentes quantidades de silício solúvel combinados às soluções ativadoras após cura a 120°C durante 24 h (Figura 5).

Figura 5 - Difratogramas com diferentes razões Si / Al



Fonte: Duxson e outros (2007)

A análise dos difratogramas sugere que os espécimes sintetizados usando os níveis mais altos de silício solúvel (difratogramas da direita para esquerda) apresentaram estruturas mais amorfas quando comparadas aos espécimes sintetizados com pequenas quantidades de silício solúvel. A adição de silício solúvel às soluções reduziu substancialmente o nível de ordem estrutural de longo alcance à medida que a sua concentração aumentou, porém sem alterar fundamentalmente o mecanismo de reação (PROVIS *et al.*, 2005a; DUXSON, *et al.*, 2005), e, segundo Steveson e Sagoe-Crentsil (2005), a adição de silicato solúvel aumenta a resistência mecânica nos geopolímeros. No entanto, Duxson e outros (2007) salientam que o gel de aluminossilicato formado depende não só da concentração da sílica solúvel adicionada, mas depende também do seu grau de polimerização, que também é dependente da alcalinidade da solução.

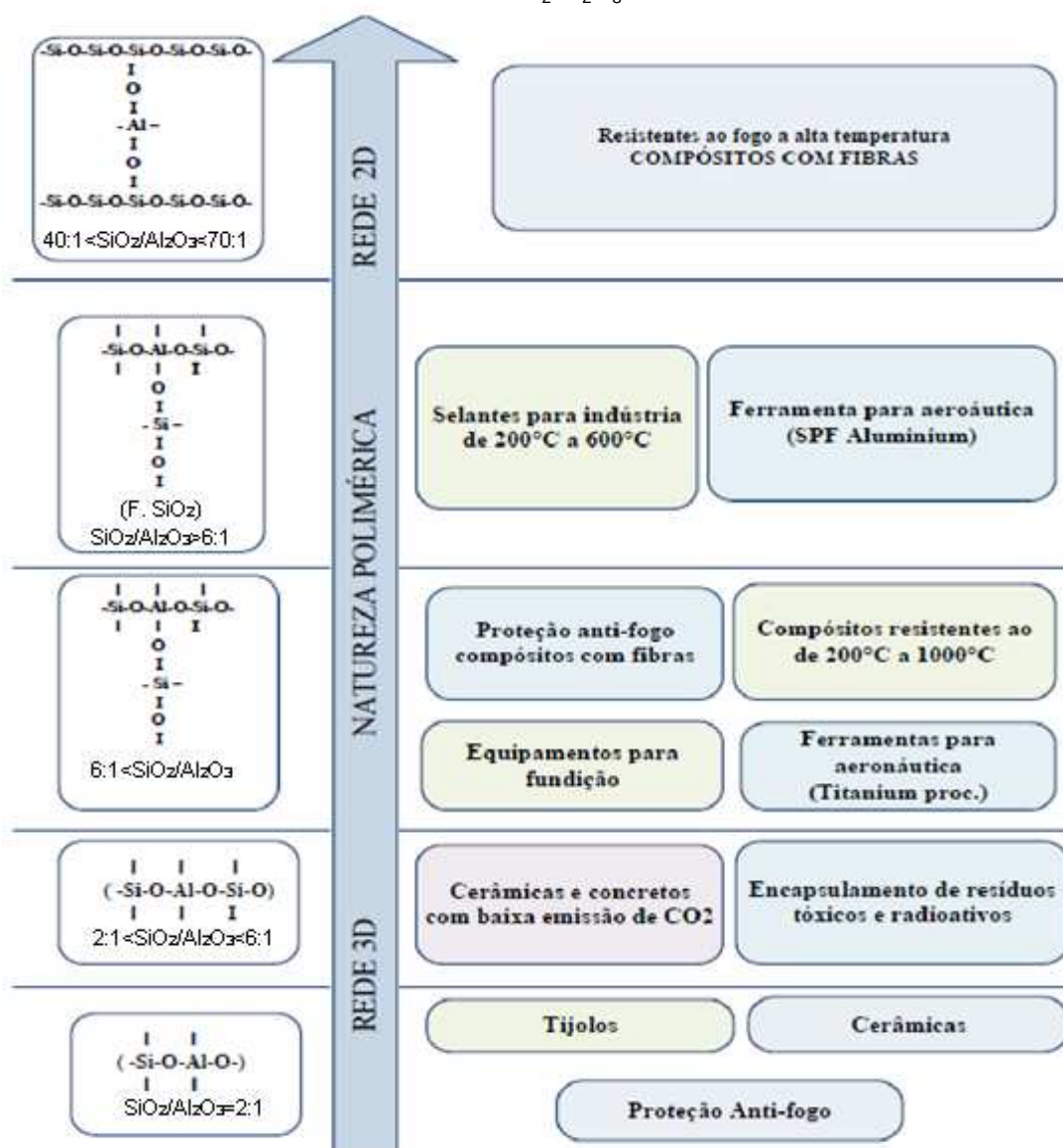
2.1.5 Aplicações

Davidovits (2005), afirma que diversas aplicações em potencial já foram propostas para materiais geopoliméricos. Na Figura 6, observa-se algumas dessas aplicações em função da sua relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Observa-se na figura que a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é importantíssima para a definição da aplicação. Os produtos gerados pelas reações de geopolimerização estão diretamente ligados à síntese utilizada, e a relação Si/Al tem grande impacto nesses produtos. Relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próximas a 2 dão origem a geopolímeros utilizados na confecção de materiais cerâmicos com propriedades de proteção anti-fogo, aumentando essa relação para $2 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 6$, é possível obter geopolímeros com características de imobilização de metais, equipamentos para fundição, aeronáutica e cerâmicas e concretos com menor emissão de CO_2 . As relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreendidas entre 6 e 40 dão origem a selantes industriais, e relações maiores que 40 são utilizadas para produção de geopolímeros com altíssima resistência ao fogo. Zhang e outros (2016) acrescentam que os geopolímeros também podem ser aplicados nos segmentos da indústria automobilística, aérea, indústria naval e de submarinos, infraestrutura e aplicações em

construções, cimentação de poços de óleo e gás, armazenamento e encapsulação de materiais tóxicos e radioativos, artes, entre outros.

Figura 6 - Aplicações para os geopolímeros em função da sua estrutura molecular e relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$



Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptado de Davidovits (2005)

2.1.5.1 Imobilização de Contaminantes metálicos

As aplicações apresentadas até agora, contém a constatação por diversos estudos de que os geopolímeros apresentam excelentes propriedades mecânicas, resistência ao fogo, resistência a ambiente ácido e durabilidade.

Em função destas propriedades, os geopolímeros têm sido considerados como substitutos para uma grande variedade de materiais estruturais tradicionais e também como matriz para encapsulação de lixo nuclear e metais (DAVIDOVITS *et al.*, 1997; DUXSON *et al.*, 2007b) .

A rede polimérica de Si-O-Al confere ao geopolímero apreciáveis propriedades de intercâmbio iônico e, portanto, permite a imobilização de resíduos tóxicos, do tipo metais pesados e inclusive do tipo radioativo, dentro da matriz do próprio geopolímero (van JAARSVELD; van DEVENTER; LUKEY, 2002). Isso ocorre devido à necessidade de balanceamento de carga dos íons Al^{3+} , que pode ser equilibrada pelos cátions Na^{+} ou K^{+} , ou por algum componente com comportamento eletrônico semelhante, como no caso de alguns metais pesados (DAVIDOVITS, 1989).

Além disso, segundo Zhang e outros (2008), a eficiência da imobilização de metais pesados em qualquer material semelhante ao cimento está fortemente relacionada à microestrutura do aglomerante, particularmente no que diz respeito à distribuição do tamanho dos poros, à forma do poro e à porosidade total.

Segundo Glasser (1997), existem vários métodos para tratamento de contaminantes, como a adsorção, a incorporação química e micro ou macro encapsulamento. Todos esses, além de trazer benefícios ambientais, por controlar elementos potencialmente prejudiciais ao meio ambiente, podem melhorar o desempenho estrutural de materiais cerâmicos e reduzir custos por substituir parte do material utilizado na fabricação de peças cerâmicas ou materiais aglomerantes.

Alguns trabalhos mostram que é possível imobilizar metais pesados como Cr, Pb, As e Hg em concreto de cimento Portland (DUCHESNE; LAFOREST, 2004; PALFY; VIRCIKOVA; MOLNAR, 1999; RANDALL; CHATTOPADHYAY, 2004), porém, os processos químicos da hidratação do cimento, tais como carbonatação, formação de etringita e taumasita, resultariam na mudança de porosidade, volume e desempenho do material solidificado (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, 2001; WANG; SCRIVENER, 2003). Chen e outros (2009) relatam o uso de outros tipos de cimento para esse fim, como por exemplo, cimento aluminato e cimento pozolânico.

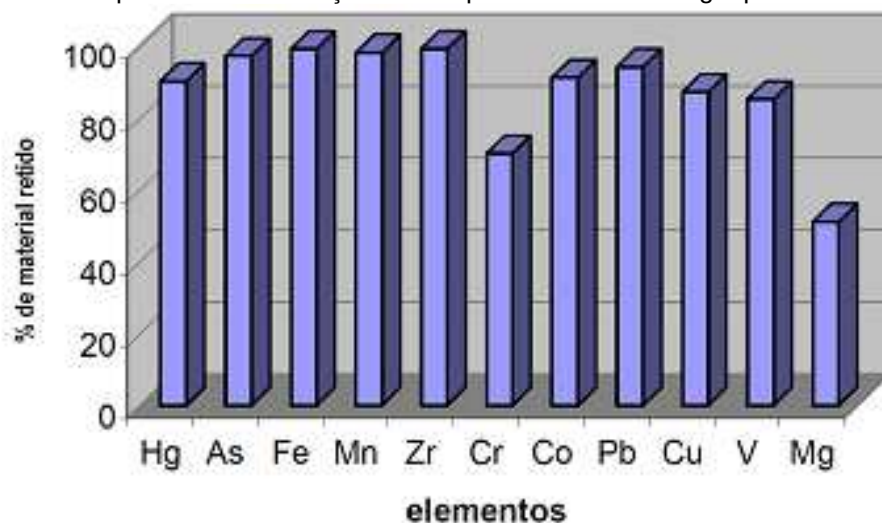
Ortego e Barroeta (1991), citados por Chen e outros (2009). reportam que resíduos solidificados e estabilizados em matrizes cimentícias são vulneráveis a processos de degradação física e química. A vulnerabilidade depende de uma extensão de fatores tais como permeabilidade, composição química e mineralógica e microestrutura, Bonen e Sarkar (1995), acrescentam que ao serem expostos ao ar, esses materiais à base de cimento Portland estão sujeitos a ataque de dióxido de carbono, sulfato, cloreto, água, e produtos de degradação de substâncias orgânicas.

Com base nessa característica do material, alguns autores reportam que os geopolímeros têm exibido melhores propriedades químicas e físicas do que o cimento Portland para certas aplicações de solidificação e estabilização de contaminantes, incluindo diminuição da lixiviabilidade de metais tratados, menor permeabilidade, melhor resistência ao ataque de cloretos e maior resistência à compressão (PANDEY; KINRADE; CATALAN, 2012).

Van Jaarsveld, van Deventer e Schwartzman (1999) relatam que nos geopolímeros, além do encapsulamento físico e da ligação eletrostática, aparentemente os metais pesados ficam ligados quimicamente à estrutura, sem que a ligação afete os blocos básicos de construção tetraédrica Al e Si que compõem a maior parte das fases do geopolímero, porém afeta a formação de fase de tal forma que, para as mesmas quantidades de materiais de partida idênticos, as fases finais não só exibem características físicas diferentes, mas também composições químicas ligeiramente diferentes.

Davidovits (2002) relata que em 1988, no Canadá, foi iniciado um programa de pesquisa sobre a estabilização de resíduos tóxicos organizado pelo Centro Canadense de Tecnologia de Minerais e Energia. Na ocasião, o resíduo sólido foi pulverizado para expor uma área superficial máxima às soluções ácidas, e lixiviado em soluções de ácido acético, por 24 horas a pH 5 constante, o que representa um ambiente muito mais duro do que qualquer que será encontrado em condições naturais. Os geopolímeros produzidos nesse estudo foram feitos basicamente de metacaulim, silicato de potássio e de cálcio. No Gráfico 2 são apresentados os resultados obtidos sobre a capacidade de retenção dos metais pesados em matriz geopolimérica (DAVIDOVITS *et al.* 1997).

Gráfico 2 - Capacidade de retenção metais pesados em matriz geopolimérica



Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptado de Davidovits (2002)

Pode-se observar que para os metais Hg, As, Fe, Mn, Zr, Co, Pb, Cu, V, o sistema apresentou uma capacidade de retenção maior ou igual a 80%, e que o pior rendimento do sistema foi para aprisionar o Cromo e o Magnésio, aprisionando aproximadamente 40% e 60% respectivamente, demonstrando que é possível imobilizar contaminantes metálicos em matriz geopolimérica a base de metacaulim.

Segundo van Jaarsvelde van Deventer (1999b), outro ponto importante ao processo de imobilização de metais pesados em matriz geopolimérica é o tamanho dos íons metálicos, que podem afetar tanto a química quanto a morfologia da formação da estrutura durante a síntese, resultando em várias fases, principalmente amorfas, formadas. Nesse estudo, os autores concluíram também que parece haver um limite quanto à quantidade de metal que uma matriz pode tolerar, e também apontam que outros fatores podem afetar o desempenho de imobilização de metais em geopolímeros, bem como o metal alcalino usado como ativador, processo térmico adotado, tipo de materiais de partida, bem como a relação Si/Al presente no produto final.

2.2 Cobalto e Cobre como contaminantes

O lixo eletrônico é uma realidade emergente e de rápido crescimento, sendo um grande desafio tanto nos países desenvolvidos quanto para os países em desenvolvimento. A rapidez das inovações tecnológicas, aliada ao tempo de vida cada vez maior do produto, estão entre os fatores que contribuem para a crescente quantidade de resíduos eletrônicos.

Em 2014, a quantidade de lixo eletrônico global descartado chegou a 41,8 milhões de toneladas, das quais, cerca de 1,4 Mt só no Brasil, e a estimativa para o ano de 2018 é que sejam produzidos cerca de 49,8 Mt de lixo eletrônico em todo mundo (BALDÉ *et al.*, 2015).

As características físicas e químicas dos resíduos de lixo eletrônico são distintas de outras formas de resíduos municipais ou industriais, contendo materiais valiosos e perigosos que exigem métodos especiais de manuseio e reciclagem para evitar contaminação ambiental e efeitos prejudiciais para a saúde humana.

Um dos maiores componentes encontrados no lixo eletrônico descartado é o cobre. Em 2014, a quantidade de lixo eletrônico global descartado chegou a 41,8 milhões, dos quais, 1900 quilotons eram de cobre (BALDÉ *et al.*, 2015). A produção mundial de Cobre é estimada em 19,4 mil toneladas (2016), sendo o Chile o maior produtor mundial, com 28,35% do total, seguido pelo Peru, com 11,86%, China com 9,02% e EUA com 7,27% (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2017). Em 2016, o Brasil bateu seu recorde de produção, com 453.100 toneladas, cerca de 2,34% da produção mundial (VALE, 2017; U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2017).

O cobalto também compõe parte do lixo eletrônico, está presente na produção de baterias de íons de lítio, LiCoO_2 , que é uma tecnologia emergente de armazenamento de energia no fabrico de dispositivos eletrônicos portáteis (ZHANG *et al.*, 2014). Assim como ocorre com o cobre, a recuperação dos resíduos provenientes das baterias de lítio com cobalto podem ocorrer por processos pirometalúrgicos ou hidrometalúrgicos. Em 2016, O Brasil foi produziu 5.799 toneladas de cobalto, equivalente a 4,72% da produção mundial (VALE, 2017; U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2017).

A reciclagem pode recuperar componentes reutilizáveis e materiais base, especialmente cobre e metais preciosos, no entanto, devido à falta de instalações, altos custos de mão-de-obra e regulamentações ambientais difíceis, os países ricos tendem a não reciclar resíduos eletrônicos (ROBINSON, 2009). Em vez disso, são depositados em aterros ou exportados de países ricos para países pobres, onde pode ser reciclado usando técnicas primitivas e pouca consideração pela segurança do trabalhador na proteção ambiental (COBBING, 2008).

Entre os métodos utilizados para reaproveitamento dos resíduos provenientes do lixo eletrônico, pode-se citar os processos pirometalúrgico e hidrometalúrgico. Zhang e outros (2014). explicam que os processos pirometalúrgicos incluem fusão direta de resíduos e permitem a recuperação de metais de elevado valor, porém, geram um impacto ambiental negativo, principalmente devido ao elevado consumo de energia e grandes emissões de poluentes, e os processos hidrometalúrgicos incluem a extração de metais por lixiviação de pó, refino e recuperação de metais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para produção dos geopolímeros, foi utilizado o Metacaulim HP da empresa Metacaulim do Brasil como precursor geopolimérico. Na ativação alcalina, foi utilizado o hidróxido de sódio em pérolas P.A., da empresa QUIMICA MODERNA, com pureza maior que 97% e o silicato de sódio da empresa DIATOM, (30% SiO_2 , 9% Na_2O e 61% H_2O). Como contaminantes foram utilizados cloreto de cobre PA e nitrato de cobalto PA. A água utilizada foi água destilada.

3.2 Métodos

O estudo da variação da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na produção de geopolímeros para imobilizar contaminantes seguiu as seguintes etapas:

- Seleção dos materiais de partida;
- Caracterização físico química do precursor;
- Preparo dos geopolímeros com as relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,0, 3,5$ e $4,0$, e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ fixada em 1 , com e sem a incorporação dos contaminantes;
- Moldagem e cura do geopolímero;
- Ensaio de resistência à compressão;
- Ensaio de lixiviação;
- Análise da capacidade de retenção dos contaminantes por UV visível;
- Ensaio por espectroscopia do infravermelho (FTIR);

Diversos autores indicam que as razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ideais para a produção de geopolímeros para imobilizar contaminantes variam de $3,0$ a $5,5$ (DAVIDOVITS, 1982, citado por VASSALO, 2013; DUXSON *et al.* 2005; SILVA; SAGOE-CRENSIL; SIRIVIVATNAMOM, 2007; RASHAD, 2013). A definição das relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em $3,0, 3,5$ e $4,0$ levou em consideração a eficiência

de trabalhos anteriores na imobilização do cobre com diversas fontes aluminossilicatos, sob ação de várias soluções extratoras conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ usada em outros trabalhos de imobilização de cobre em geopolímeros.

Autor	Fonte Aluminossilicato	Concentração de cobre	Relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Relação atômica Si/Al	Solução extratora
Zhang et al (2016)	Cinzas volantes e resíduo industrial	<0,1%	4,0	2,0	0,1 M H_2SO_4
Eswed et al (2015)	Caulim e Zeólita	<0,1%	3,6	1,8	Água destilada; 0.1 M HCl; 0.1 M NaOH; 0.1 M NaCl; 1.0 M NaCl
Yunsheng et al (2007)	Metacaulim e escória de alto forno	0,1-0,3%	4,0	2,0	Ácido acético e acetato de sódio

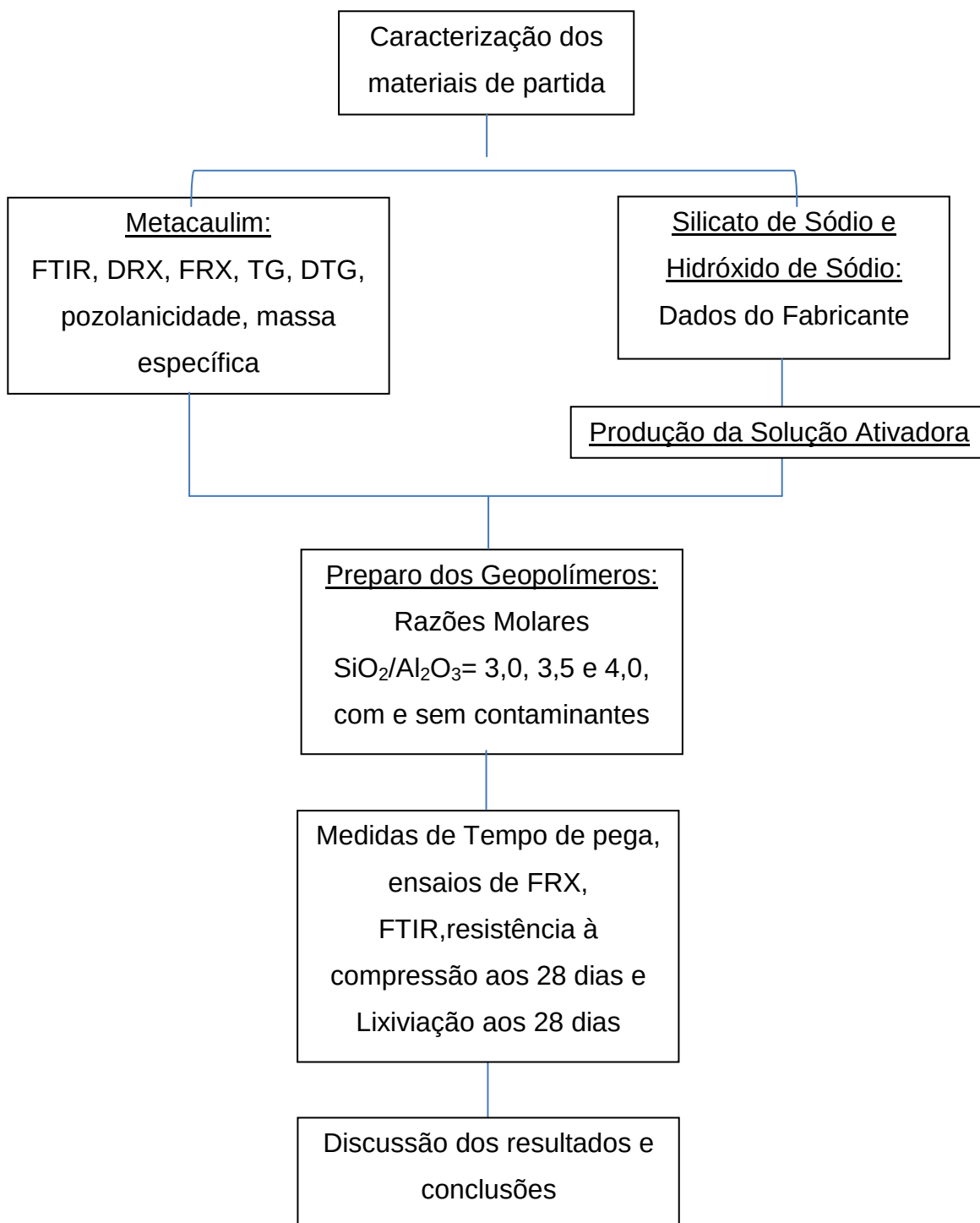
Fonte: O Autor (2017)

Nota: Adaptado de Zhang *et al.* (2016), Eswed *et al.* (2015), Yunsheng *et al.* (2007)

A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,0$ foi escolhida para verificar se é possível imobilizar os contaminantes com uma baixa quantidade de silicato de sódio, para minimizar os impactos ambientais inerentes ao seu processo de produção. As relações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram calculadas por estequiometria, considerando os resultados de composição química por FRX e os dados do fabricante.

O esquema da metodologia empregada no trabalho experimental é apresentado no fluxograma 1. As atividades foram desenvolvidas no laboratório de Química da UFPE, campus Agreste, e os ensaios complementares foram realizados no Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos da, NUPPRAR, UFRN. Todos os equipamentos utilizados estavam devidamente calibrados nas datas dos ensaios.

Fluxograma 1 - Metodologia do trabalho



Fonte: O Autor (2017)

3.2.1 Caracterização físico-química do precursor

Para a caracterização físico-química do metacaulim, foram realizados ensaios de massa específica, perda ao fogo, Índice de atividade pozolânica pelo método de Chapelle modificado, composição química por Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Termogravimetria (DT e DTG) e espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

3.2.1.1 *Massa específica*

O ensaio para obtenção da massa específica foi realizado no Laboratório de Química da UFPE, Campus Agreste, conforme ABNT NBR NM 23 (2009). A técnica utiliza o princípio de Arquimedes. A obtenção experimental de massa específica da metacaulim pode ser dada em função do deslocamento do líquido em um frasco de Le Chatelier, deslocamento esse ocasionado pela inserção da metacaulim no frasco. A amostra foi ensaiada como recebida, foi utilizado como líquido o querosene, que foi colocado no frasco Le Chatelier até a marca de 0. O nível acima do líquido foi seco e o frasco foi colocado em um banho com água por 30 minutos para equalização das temperaturas. Após esse tempo, é feito o registro da primeira leitura (V_1), em seguida toma-se uma massa conhecida do material que provoque o deslocamento do líquido para valores entre 18 cm³ e 24 cm³, esse material é então introduzido ao frasco com o líquido estabilizado, por fim retiram-se as bolhas de ar formadas no processo de inserção do material e realiza-se a leitura final (V_2).

O valor da massa específica então é obtido a partir da seguinte equação:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

Onde:

ρ , é massa específica do material ensaiado, em gramas por centímetros cúbicos;

m , é a massa do material ensaiado, em gramas;

V , é o volume deslocado pela massa do material ensaiado ($V_2 - V_1$), em centímetros cúbicos

3.2.1.2 Perda ao Fogo

O ensaio para obtenção dos valores de perda ao fogo foi realizado no Laboratório de Química da UFPE, Campus Agreste, conforme ABNT NBR NM 18 (2012), utilizando o método de determinação direta. Pesou-se 1,000 g do precursor e foi colocada em um cadinho de porcelana previamente pesado. A amostra foi para forno mufla à temperatura de 900°C durante 1 hora, depois foi resfriado em dessecador.

$$PF = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (3)$$

m_1 , é a massa do cadinho mais a massa de amostra ensaiada, em gramas;

m_2 , é a massa do cadinho mais a amostra, após a calcinação, em gramas;

m , é a massa de amostra utilizada no ensaio, em gramas;

3.2.1.3 Índice de atividade pozolânica

Para obtenção do índice de reatividade pozolânica do metacaulim, foi utilizado o método de Chapelle modificado, conforme ABNT NBR15895 (2010). O ensaio foi realizado no laboratório de Química da UFPE campus Agreste. Esse método consiste na determinação do consumo de cal em decorrência da atividade pozolânica, fazendo-se reagir 1 grama da amostra do material pozolânico seco com 2 gramas de óxido de cálcio. Os materiais são mantidos a 90°C e sob agitação por um período de 16 ± 2 horas e o resultado do ensaio é expresso em mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, e é obtido com a resolução da equação:

$$I_{\text{Ca(OH)}} = \frac{28(V_3 - V_2)F_c}{m_2} \cdot 1,32 \quad (4)$$

Onde:

V_3 é o volume de HCl consumido no ensaio utilizando apenas o CaO,

V_2 é o HCl consumido no ensaio com a amostra,

F_c é a correção pela titulação do HCl,

m_2 é a massa do material pozzolânico.

3.2.1.4 Composição química por Fluorescência de Raios-X

O ensaio de Fluorescência de Raios-X foi realizado no Laboratório de Química da UFPE, campus Agreste, utilizando um espectrômetro modelo Primini, da marca Rigaku. O metacaulim foi peneirado e o material passante na malha de 0,075 mm foi prensado em prensa hidráulica durante 15 minutos, com pressão de 8 toneladas, para formar a pastilha. A pastilha foi levada à estufa onde ficou à temperatura de 100°C por 24h, e em seguida colocada em dessecador e quando atingiu a temperatura ambiente foi submetida a análise.

3.2.1.5 Difração de Raios-X

O ensaio de Difração de Raios-X foi realizado no Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos, NUPPRAR, da UFRN, em um Difratorômetro de Raio x, modelo XRD-7000, marca Shimadzu, com potência de 3 KW, varredura com velocidade angular de 0,05 a 25 °θ/s, tempo de contagem de 1s, velocidade de retorno 500°θ/min. A amostra foi peneirada e o material passante na peneira de malha de 0,075 mm foi analisado. O CuKα foi utilizado como fonte de radiação, voltagem 40 KV, corrente 30 mA, ângulo de varredura 2θ variando de 10 a 80° ao passo de 2 °θ/min.

3.2.1.6 Análises térmicas

As curvas de TG/DTG foram obtidas em uma termobalança modelo SDTQ600 - TA Instruments (TG/DTA/DSC), do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos, NUPPRAR, da UFRN. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 900 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂) com vazão de 60 ml/min.

3.2.1.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterizar a matéria-prima e também os geopolímeros produzidos, objetivando avaliar o processo de geopolimerização em função da variação da relação SiO₂/Al₂O₃ e da presença dos contaminantes. As amostras foram devidamente trituradas e prensadas em pastilhas com KBr, na proporção de 99% KBr para 1% de amostra. A leitura foi feita no espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Shimadzu (região de 4000 a 500 cm⁻¹, ganho 1 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹, 40 varreduras), do Laboratório de Química da UFPE, Campus Agreste.

3.2.2 Preparo dos geopolímeros

Para preparo da solução ativadora, o NaOH foi dissolvido em água para atingir a concentração de 10 mol/L, após resfriamento até a temperatura ambiente, a solução foi adicionada ao silicato de sódio alcalino (R3342, DIATOM), ficando em repouso por 24h. A solução ativadora produzida foi adicionada ao metacaulim e misturada em misturador eletrônico por 10 minutos a 300rpm.

A concentração de cobre ou cobalto utilizada na produção dos geopolímeros com contaminantes foi de 0,1% em relação à massa do geopolímero. Esses contaminantes foram diluídos em água, e misturados manualmente ao metacaulim antes de misturar o metacaulim com a solução

ativadora. A quantidade de material utilizado para produção de uma porção de geopolímero pode ser observada na Tabela 3, a descrição das amostras e composição química por estequiometria são apresentadas nas Tabela 44 e 5.

Tabela 3 - Consumo de reagentes (g) para produção de geopolímeros.

Amostra	Materiais					Total
	Metacaulim	Silicato de Sódio	NaOH	Água	Contaminante	
GP3.0	284,17	106,76	69,68	174,21	0,00	634,83
GP3.5	284,17	206,9	57,69	144,23	0,00	692,99
GP4.0	284,17	307,04	45,7	114,25	0,00	751,16
GPCU3.0	283,89	106,65	69,61	174,03	0,63	634,83
GPCU3.5	283,89	206,69	57,63	144,08	0,69	692,99
GPCU4.0	283,89	306,73	45,65	114,13	0,75	751,16
GPCO3.0	283,89	106,65	69,61	174,03	0,63	634,83
GPCO3.5	283,89	206,69	57,63	144,08	0,69	692,99
GPCO4.0	283,89	306,73	45,65	114,13	0,75	751,16

Fonte: O Autor (2017)

Tabela 4 - Descrição dos geopolímeros produzidos neste trabalho.

AMOSTRA	Relação molar		Relação atômica		Relação Água/Sólido	Contaminante
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	Si/Al	Na/Si		
GP3.0	3	0,33	1,5	0,66	0,59	Nenhum
GP3.5	3,5	0,29	1,75	0,57	0,54	Nenhum
GP4.0	4	0,25	2	0,5	0,49	Nenhum
GPCU3.0	3	0,33	1,5	0,66	0,59	Cobre
GPCU3.5	3,5	0,29	1,75	0,57	0,54	Cobre
GPCU4.0	4	0,25	2	0,5	0,49	Cobre
GPCO3.0	3	0,33	1,5	0,66	0,59	Cobalto
GPCO3.5	3,5	0,29	1,75	0,57	0,54	Cobalto
GPCO4.0	4	0,25	2	0,5	0,49	Cobalto

Fonte: O Autor (2017)

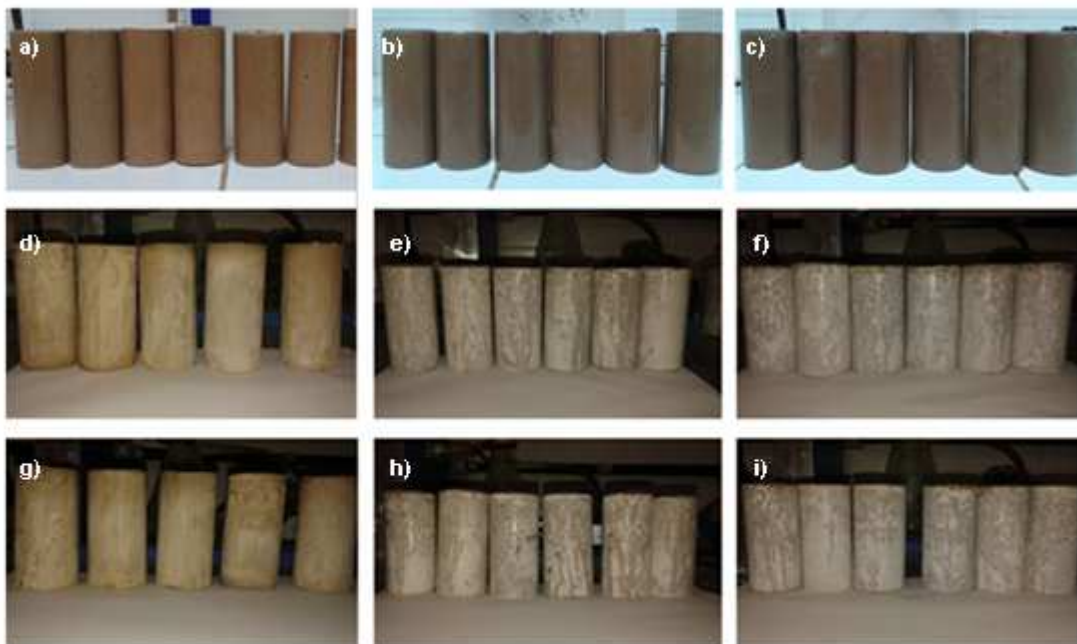
Tabela 5 - Composição química dos geopolímeros com cobre ou cobalto

Óxidos	Amostras					
	GPCO3.0	GPCO3.5	GPCO4.0	GPCU3.0	GPCU3.5	GPCU4.0
SiO ₂	49,07%	52,92%	56,23%	49,07%	52,92%	56,23%
Al ₂ O ₃	27,76%	25,66%	23,85%	27,76%	25,66%	23,85%
Na ₂ O	16,88%	15,6%	14,50%	16,88%	15,6%	14,50%
K ₂ O	1,03%	0,96%	0,89%	1,03%	0,96%	0,89%
CaO	0,66%	0,60%	0,56%	0,66%	0,60%	0,56%
MgO	0,21%	0,19%	0,18%	0,21%	0,19%	0,18%
Fe ₂ O ₃	3,36%	3,11%	2,89%	3,36%	3,11%	2,89%
Co ₂ O ₃	0,10%	0,10%	0,10%	0,00%	0,00%	0,00%
CuO	0,00%	0,00%	0,00%	0,10%	0,10%	0,10%
Outros	0,93%	0,86%	0,80%	0,93%	0,86%	0,80%

Fonte: O Autor (2017)

Foram produzidas 5 amostras de cada espécie, e todas as amostras foram moldadas em moldes cilíndricos de PVC nas dimensões de 50 mm x 100 mm, as amostras foram vibradas manualmente por 3 minutos para eliminar as bolhas formadas durante a moldagem. As amostras foram curadas à temperatura e umidade relativa do ar ambientes (aproximadamente 23°C e 73% respectivamente) e desmoldadas após 7 dias. Os corpos de prova produzidos foram submetidos aos ensaios para obtenção dos parâmetros objetos desse trabalho. Na Foto 1, pode-se observar algumas das amostras dos geopolímeros produzidos.

Foto 1 - Geopolímeros após 7 dias de cura a)GPC3.0, b)GP3.5, c)GP4.0, d) GPCO3.0, e) GPCO3.5, f)GPCO4.0, g)GPCU3.0, h)GPCU3.5, i)GPCU4.0



Fonte: O Autor (2017)

3.2.3 Ensaios nos geopolímeros

3.2.3.1 Observações no estado fresco

Para as observações de tempo de início e fim de pega, foram utilizados os parâmetros relacionados na NBR NM 65 (2003). Os moldes para determinação dos tempos de pega foram preenchidos com as amostras dos geopolímeros. Depois de 30 minutos de preenchimento do molde, foi colocado na placa base do aparelho de Vicat e começaram as leituras de penetração da agulha. Para as leituras, a agulha é liberada sobre a amostra e observa-se o quanto ela penetrou quando ela estabiliza sobre a amostra, anota-se a leitura e o tempo contado a partir do instante em que se misturou o a solução ativadora ao metacaulim. O ensaio foi repetido a cada 10 minutos até que distância entre a agulha e a placa base fosse de 4 ± 1 mm, sendo esse o momento de início de tempo de pega. Ao alcançar esse ponto, o molde é virado e o processo é repetido em intervalos de 30 minutos até que a agulha penetre apenas 0,5mm na amostra, e assim obtemos o tempo de fim de pega.

3.2.3.2 Resistência mecânica

A resistência à compressão foi medida conforme ABNT NBR 5739 (2007). O ensaio foi realizado no laboratório de materiais, no IFAL, em Palmeira dos Índios. Foram moldados 5 corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm x100 mm para cada amostra, que foram rompidos aos 28 dias, em uma máquina de ensaios compressão Emic SSH300, com velocidade de carregamento de 0,25 MPa/s.

3.2.3.3 Ensaio de lixiviação

Para análise da capacidade de retenção dos metais no geopolímero, o ensaio de lixiviação seguiu as orientações da ABNT NBR 10005 (2004). Pesou-se 5,0 g da amostra que foi transferida para um béquer. Adicionou-se 96,5 mL de água destilada, cobrindo-os com vidro de relógio e agitando-os vigorosamente por 5 min em agitador magnético. O pH obtido foi superior a 5,0, então adicionou-se 3,5 mL de HCl 1 N, homogeneizou-se a solução que foi novamente coberta com vidro de relógio e então aquecida a 50°C durante 10 min. Depois desse processo, o pH foi novamente aferido e continuou acima de 5,0, definindo que a solução extratora seria composta de 5,7 mL de ácido acético glacial e água destilada completando o volume de 1 L com, e o pH desta solução foi de $2,88 \pm 0,05$. Em seguida, pesou-se 100g da amostra e 2000g da solução extratora, e foram introduzidas no frasco de lixiviação, onde foram agitadas em agitador rotativo TE-743 da marca Tecnal durante 18 ± 2 horas à temperatura ambiente com uma rotação de 30 rpm. Depois disso, as amostras foram filtradas em aparelho de filtração a vácuo, em peneira de 45 μ m, e o líquido passante foi utilizado para verificação das concentrações dos contaminantes por espectroscopia na região do UV-vis. Para determinação de cobre ou cobalto presentes no extrato lixiviado, as amostras foram colocadas em cubetas de quartzo, e sua absorbância foi lida nos comprimentos de onda de 510 nm e 400 nm para o cobre e o cobalto, respectivamente. Os resultados de absorbância foram comparados com os obtidos na curva analítica, com intervalos de concentração variando de 0,1 ppm a 500 ppm, e por interpolação obteve-se o quantitativo de contaminantes lixiviado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização físico-química do precursor

A massa específica do metacaulim determinada pelo método de Le Chatelier foi de 2,53 g/cm³, próximo ao valor informado na ficha técnica do produto (2,56 g/cm³).

A ABNT NBR 12.653 (2012) apresenta diversos parâmetros para classificar o metacaulim como material pozolânico ou não. O atendimento a esses parâmetros pode ser um indicativo de que o metacaulim apresenta uma grande quantidade de silício reativo. Para ser classificado com material de alta reatividade, é necessário que tenha uma perda ao fogo menor que 4%. A perda ao fogo determinada na amostra de metacaulim utilizado, neste trabalho, foi de 3,82%, estando, portanto, de acordo com o limite permitido para classificação como material pozolânico. Ainda segundo a norma, para ser classificado como metacaulim, o índice de atividade pozolânica deve ser maior ou igual a 750 mg Ca(OH)₂/g, e o valor obtido foi de 820 mgCa(OH)₂/g, próximo ao informado pelo fabricante (880 mgCa(OH)₂/g). Este valor sugere que o metacaulim tem muita sílica reativa, e que seu processo de produção atingiu amorficidade satisfatória para ser classificado como metacaulim.

A Tabela 6 apresenta a composição química do metacaulim utilizado nesse trabalho, obtidas por Fluorescência de Raio X.

Tabela 6 - Composição Química dos precursores Geopoliméricos

Óxidos	Metacaulim
SiO ₂	52,16%
Al ₂ O ₃	35,88%
K ₂ O	1,34%
CaO	0,85%
MgO	0,27%
Fe ₂ O ₃	4,35%
Outros óxidos	1,35%
Perda ao fogo	3,82%

Fonte: O Autor (2017)

O somatório dos teores de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ observados na Tabela 6, correspondem a 92,38% da composição do metacaulim, e segundo Vassalo (2013), quando o somatório destes compostos é superior a 90%, podemos pré-

classificar a amostra como material de alta reatividade, no entanto, essa classificação pode não representar a real condição do material, tendo em vista que a quantificação dos óxidos obtidos por FRX não é um parâmetro de cristalinidade, ou seja, nem todo o conteúdo de SiO_2 e Al_2O_3 estão de fato disponíveis para reagir no sistema.

De acordo com as normas ABNT NBR12653 (2012), IS1344 (1981) e ASTM C-618 (2012), os materiais podem ser classificados como pozolânicos quando tem um somatório de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ maior que 70% e um teor de SiO_2 maior que 40%, ao mesmo tempo em que o teor de CaO seja menor que 10%, SiO_3 menor que 3% e a soma de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2$ menor que 3%, podemos observar que todos esses parâmetros foram alcançados no metacaulim, classificando-o como material pozolânico.

Conforme Davidovits (1994), para formação dos polissialatos, a relação Si/Al deve estar entre 1 e 3, considerando apenas o metacaulim como fonte aluminossilicato, observa-se que as relações de Si/Al já se enquadra com valor de 1,28, confirmando o metacaulim como um precursor adequado para a produção dos geopolímeros. No trabalho de Jiménez, Palomo e Sanz (2006), os geopolímeros que apresentaram melhores propriedades mecânicas, grau de reação e características microestruturais foram obtidos quando a razão Si/Al manteve-se próxima a 2.

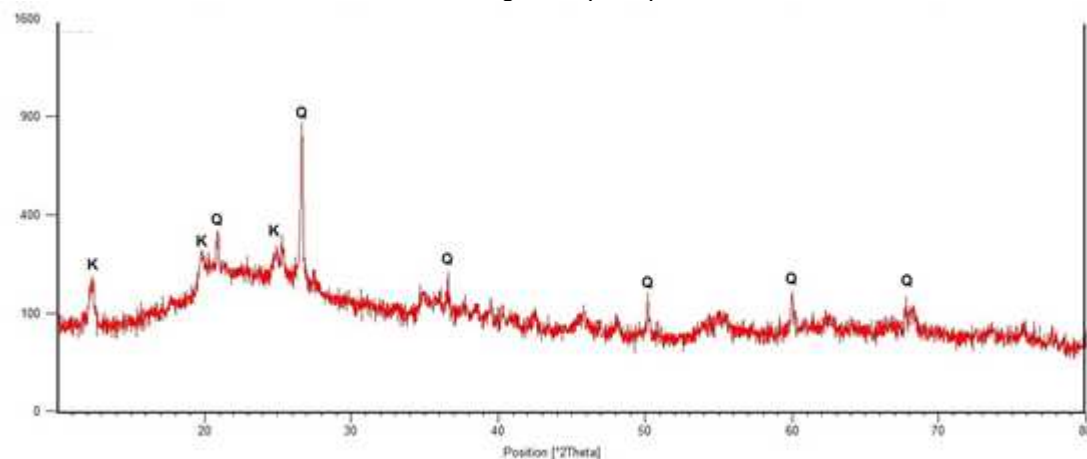
O difratograma de Raio-X da amostra do metacaulim está apresentado no Gráfico 3, nele observa-se uma estrutura predominantemente amorfa, com alguns picos cristalográficos.

A identificação dos principais minerais de fase cristalina, foi realizada comparando-se os ângulos 2θ dos picos presentes com os padrões ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Foram confirmadas a presença dos óxidos SiO_2 e Al_2O_3 , associadas ao quartzo (JCPDS) e caulinita (JCPDS). Os compostos K_2O , Na_2O , CaO , MgO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 e ZrO_2 não se mostraram presentes ou associados a nenhum tipo de mineral nos difratogramas.

Os principais picos característicos do Quartzo (SiO_2) foram observados, localizados no ângulo de varredura 2θ próximos a 20° , 26° e 50° . e foi representado pela letra 'Q' nos gráficos. Esse material corresponde ao SiO_2 proveniente das impurezas contidas na caulim residual (TCHAKOUTÉ *et al.*,

2016; SORE *et al.*, 2016; SANTA; SOARES; RIELLA, 2016; PINTO, 2007; KUENZEL *et al.*, 2013; MEDINA, 2011).

Gráfico 3 - Difratoograma (DRX) do metacaulim

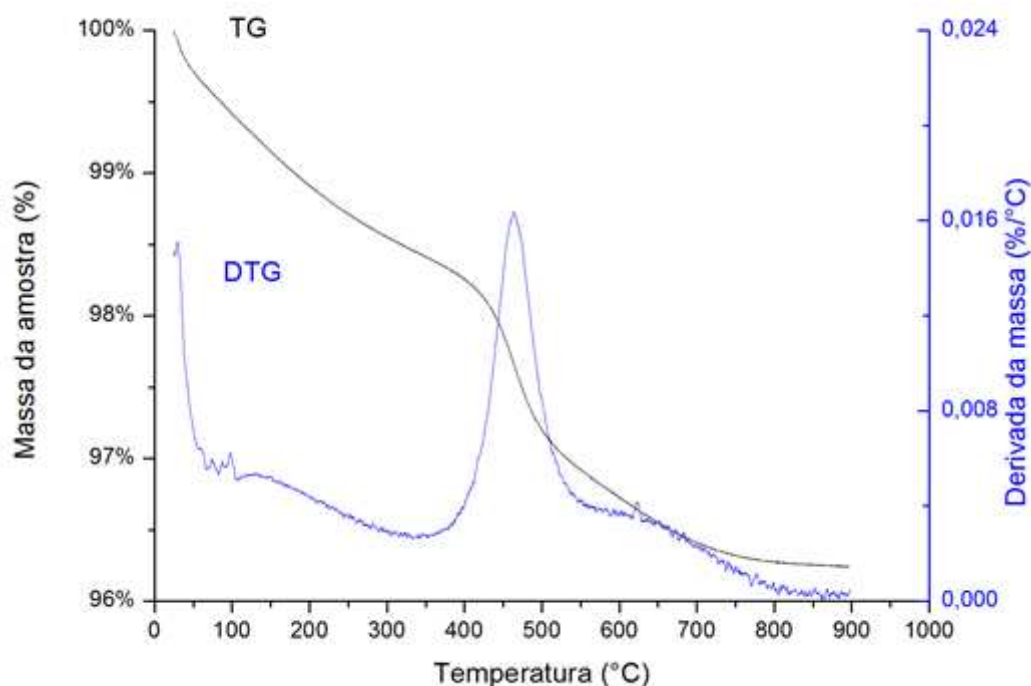


Fonte: O Autor (2017)

Os autores Rocha (2005), Sore e outros (2016), Santa, Soares e Riella (2016), Kuenzel e outros (2013) e Medina (2011), concordam que os picos apresentados em 12°, 20° e 24°, podem ser atribuídos à caulinita, representado pela letra "K", cuja fórmula química é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Apesar da concentração relativamente alta de Fe_2O_3 no metacaulim observada na fluorescência de raios-x, não foi observado picos de hematita ou qualquer outro cristal contendo Fe_2O_3 .

A análise térmica por TG e DTG do metacaulim está apresentada no Gráfico 4.

Gráfico 4 – TG e DTG do metacaulim

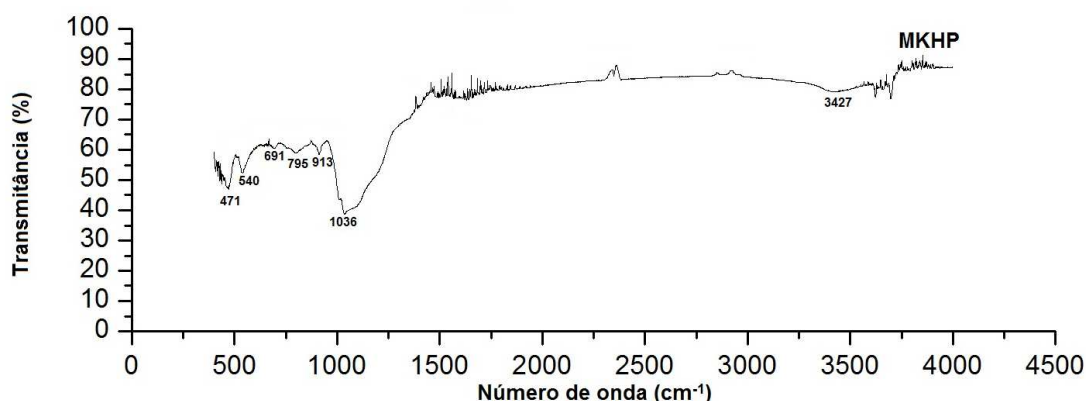


Fonte: O Autor (2017)

Tendo em vista que o metacaulim passa por um processo industrializado de calcinação, as perdas de massa apresentadas na TG foram consideradas pequenas, e esperadas, da ordem de 3,76% de sua massa inicial. Observa-se, no Gráfico 4, dois eventos bem definidos, uma perda de massa de aproximadamente 0,25% entre 80 e 100°C, associado à perda de água livre na amostra, e o outro entre 400 - 550°C, com perda de aproximadamente 1,4% da massa, atribuída à dextridroxilação do caulim residual (MEDINA, 2013). Segundo Shvarzman e outros (2003), a perda de massa teórica para um caulim puro durante o processo de calcinação corresponde a 13,76%, de modo que por interpolação linear, espera-se que cerca de 10% de caulinita não tenha sido calcinada. A presença da caulinita no difratograma do metacaulim reforça que o processo de calcinação do caulim não foi completo.

O espectro de FTIR do metacaulim está pode ser observado no Gráfico 5.

Gráfico 5 - Espectroscopia por FTIR do metacaulim



Fonte: O Autor (2017)

A banda localizada em 3427 cm^{-1} sugere a presença de grupos isolados de fraca absorção, El-Naggar e El-Dessouky (2017), atribuem essas bandas às vibrações de flexão de água absorvida ligada fisicamente aos grupos de silanol de superfície ($\equiv\text{Si-OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ e $\equiv\text{Al-OH}\dots\text{H}_2\text{O}$). A principal banda característica dos metacaulins pode ser observado em 1036 cm^{-1} , e está associada ao alongamento da ligação Si-O-Si ou Al-O-Si primária, proveniente de um tetraedro Si ou Al, conforme afirma van Jaarsveld, van Deventer e Schwartzman (1999) e van Jaarsveld, van Deventer e Lorenzen (1998). Yunsheng e outros (2007) relatam que a banda encontrada em 913 cm^{-1} no espectro de infravermelho do metacaulim é causada por vibrações de estiramento de Al-OH hexa-coordenadas.

As bandas localizadas em 795 cm^{-1} e 691 cm^{-1} são semelhantes às encontradas por van Jaarsveld, van Deventer e Lorenzen (1998) e Sore e outros (2016), e foram atribuídas ao alongamento de átomos ligados aos tetraedros. A banda de 795 cm^{-1} está associada a ligações contendo Al tetraedricamente coordenado e especificamente Si-O-Al., enquanto que a banda de 691 cm^{-1} é atribuída à formação de anéis de SiO_4 (PALOMO *et al.*, 1999) e a de Al^{IV} como um componente essencial no ambiente geopolimérico (EL-NAGGAR; EL-DESSOUKY, 2017). Segundo van Jaarsveld, van Deventer e Schwartzman (1999), estruturas produzidas a partir de metacaulim tendem a ter mais tetraedros de Al quando comparados a outros precursores, em virtude de haver metacaulim não reagida, e também devido à dissolução mais fácil de Alumínio antes e durante a síntese. Na banda localizada em 540 cm^{-1} , observa-

se outro ponto de interesse, é indicativo de silicato e vidros de aluminossilicato, que possuem ordem estrutural de longo alcance na forma de anéis de tetraédrico ou octaédrico (ZHOU, *et al.*, 2016; VASSALO, 2013). Para Shi, Jiménez e Palomo (2011), a banda identificada em 471 cm^{-1} , pode ser atribuída às vibrações de flexão geradas pelas ligações Si-O-Si / Si-O-Al.

4.2 Ensaios nos geopolímeros

As composições químicas dos geopolímeros produzidos podem ser observadas na Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Composição Química dos geopolímeros de referência

Óxidos	Amostras		
	GP3.0	GP3.5	GP4.0
SiO ₂	47,65	51,90	54,33
Al ₂ O ₃	30,16	27,67	26,30
Na ₂ O	17,30	15,84	15,18
K ₂ O	0,84	0,80	0,75
CaO	0,07	0,07	0,07
MgO	0,25	0,20	0,12
Fe ₂ O ₃	2,20	2,19	2,07
Co ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00
CuO	0,07	0,00	0,00
Outros	1,46	1,33	1,18

Fonte: O Autor (2017)

Tabela 8 - Composição Química dos geopolímeros com contaminantes

Óxidos	Amostras					
	GPCO3.0	GPCO3.5	GPCO4.0	GPCU3.0	GPCU3.5	GPCU4.0
SiO ₂	50,63	54,08	55,28	51,04	53,80	57,55
Al ₂ O ₃	29,20	27,79	25,15	29,63	27,49	25,59
Na ₂ O	14,98	13,39	15,41	13,69	13,50	12,19
K ₂ O	0,93	0,83	0,67	0,96	0,89	0,83
CaO	0,06	0,08	0,07	0,18	0,27	0,22
MgO	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	2,55	2,25	1,89	2,77	2,36	2,17
Co ₂ O ₃	0,22	0,25	0,33	0,00	0,00	0,00
CuO	0,00	0,00	0,00	0,21	0,23	0,23
Outros	1,43	1,18	1,20	1,52	1,46	1,22

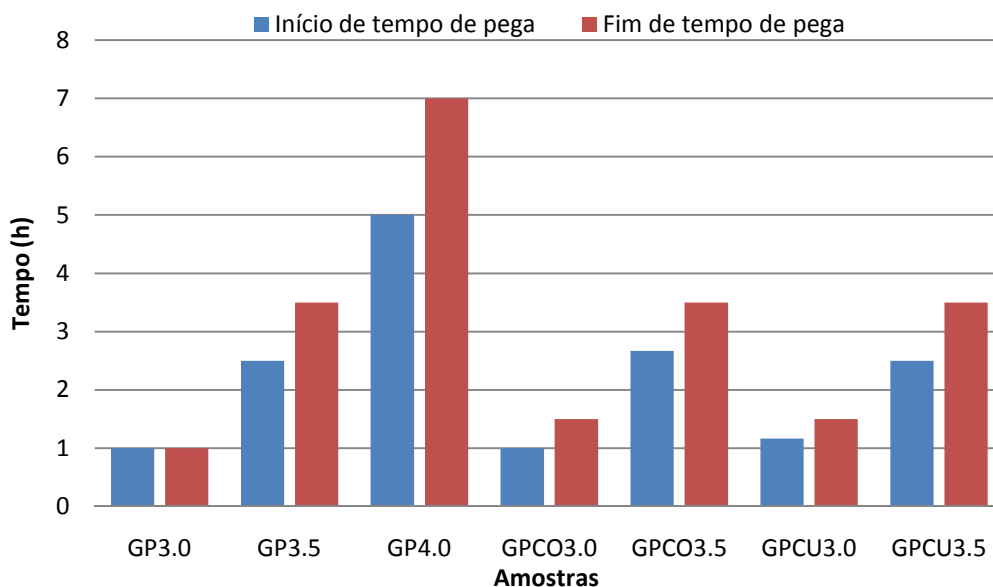
Fonte: O Autor (2017)

As relações molares SiO₂/Al₂O₃ obtidas através dos resultados das tabelas 6 e 7 estão ligeiramente abaixo das relações previstas. Conforme observado na caracterização do metacaulim, parte do SiO₂, é atribuída à presença do quartzo e da caulinita, que apresentam estrutura ordenada. Em virtude dessa cristalinidade, é necessária uma maior energia para que ocorra a dissolução desse SiO₂, para que ele possa participar das reações de geopolimerização, justificando as relações molares SiO₂/Al₂O₃ menores do que as relações previstas. (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016; SORE *et al.*, 2016; SANTA; SOARES; RIELLA, 2016; PINTO, 2007; KUENZEL *et al.*, 2013; MEDINA, 2011).

4.2.1 Observações sobre o estado fresco

O tempo de início e fim de pega das amostras nas diferentes relações SiO₂/Al₂O₃ pode ser observado no Gráfico 6.

Gráfico 6 - Tempos de início e fim de pega dos geopolímeros produzidos



Fonte: O Autor (2017)

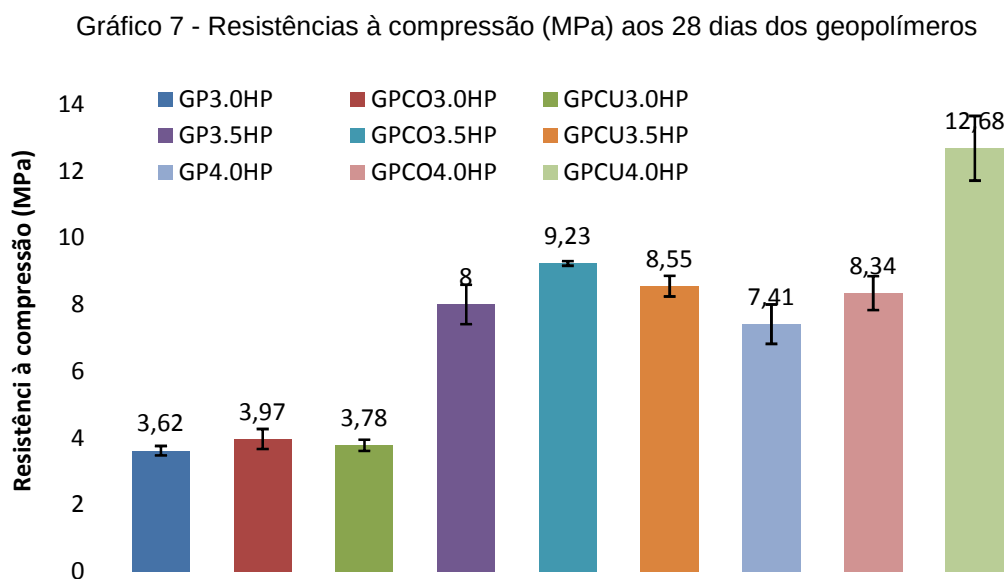
Os valores de início de pega registrados foram de 1 hora, 2 horas e 30 minutos, e 5 horas para as amostras GP3.0, GP3.5 e GP4.0, respectivamente. Os tempos de fim de pega são mais sensíveis à variação molar, a amostra GP3.0 teve seu fim de pega 1 hora após o seu início, a amostra GP3.5 levou 3 horas e 30 minutos para chegar ao fim de pega, enquanto que a amostra GP4.0 levou cerca de 7 horas. Conforme era esperado, ao comparar o gráfico 1 com as Tabelas 7 e 8, observa-se uma relação direta do aumento no tempo de pega com o aumento na quantidade de SiO_2 no sistema, e uma relação inversa quando comparamos o tempo de pega com a presença de Na_2O . Para Balczár, Korim, e Dobrádi (2015) e Syial e outros (2016), o tempo de pega é principalmente controlado pela concentração alcalina da solução de ativação e, em segundo lugar, pelo teor de sílica ou água solúvel. Isso ocorre, pois o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ao passo que se mantém fixa a relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, irá simultaneamente baixar o teor de álcali na solução de ativação, além de haver mais espécies de silicato reagindo entre si, que apresentam uma taxa de dissolução mais lenta quando comparadas ao alumínio.

O tempo de início de pega das amostras GPCO3.0, GPCU3.0, GPCO3.5 e GPCU3.5, foram de 1 hora, 1 hora e 10 minutos, 2 horas e 40 minutos e 2 horas e 30 minutos respectivamente. As amostras GPCO3.0, GPCU3.0,

tiveram os tempos de fim de pega de 1 hora e 30 minutos, enquanto que 3 horas e 30 minutos foi o tempo registrado para as amostras GPCO3.5 e GPCU3.5. A NBR NM 65 (2003) orienta que a diferença entre dois resultados obtidos a partir de uma mesma amostra não deve superar 30 minutos. Dessa forma, pode-se dizer que a presença dos contaminantes nas concentrações estudadas não alterou o tempo de início e fim de pega das amostras, tendo em vista que não houve diferença maior que 30 minutos entre as amostras de mesmo grupo.

4.2.2 Resistência mecânica

Os valores obtidos nos ensaios de resistência à compressão podem ser observados no Gráfico 7.



Fonte: O Autor (2017)

As amostras de referência apresentaram menores resistências seguindo a ordem $GP3.5 \approx GP4.0 > GP3.0$. A amostra GP3.0 apresentou resistência média à compressão de 3 MPa, aumentando pra cerca de 8 MPa nas amostras GP3.5 e GP4.0, um aumento de resistência de mais de 200%. Sore e outros (2016), relatam quem um alto teor de SiO_2 tende a elevar a resistência mecânica dos geopolímeros, atuando na redução do nível de ordenação estrutural e

permitindo a obtenção de geopolímero com longas cadeias de estruturas desordenadas, com isso, a resistência à compressão tende a ser melhorada. Esse comportamento foi observado nas amostras GP3.5 e GP4.0, que tiveram teores de SiO_2 da ordem de 51,90% e 54,33% respectivamente, diante dos 47,65% do GP3.0.

A entrada dos contaminantes no sistema, nas concentrações estudadas, não causou perda de resistência. As amostras GPCO3.0 e GPCU3.0 mantiveram os 3 MPa observado na amostra GP3.0. O geopolímero GPCU3.5 apresentou os mesmos 8 MPa obtido no GP3.5, enquanto que o GPCO3.5 apresentou um pequeno ganho de resistência, chegando aos 9 MPa. Um ganho de resistência da ordem de 70% foi observado para o GPCU4.0, que alcançou os 12 MPa enquanto que a amostra GPCO4.0 manteve os 8 MPa de resistência do GP4.0.

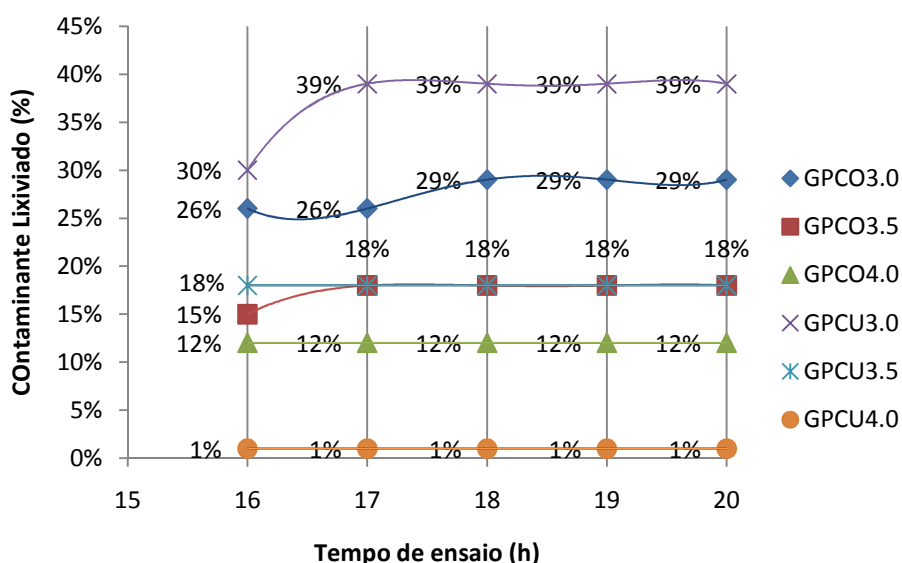
Segundo van Jaarsveld, van Deventer e Schwartzman (1999), os metais podem presos na matriz geopolimérica por uma combinação de encapsulamento físico e ligação química, e aparentemente o metal pesado não influencia na formação da estrutura tetraédrica, mas influencia a estrutura de uma maneira física de modo a alterar a resistência à compressão. Alguns autores (LEE; VAN DEVENTER 2002; SANTA; SOARES; RIELLA 2016) afirmam que a inclusão de metais pesados na composição química de matérias-primas geopolímeras tem o efeito de adicionar novas vias de reação (precipitação e / ou cristalização na ligação durante a geopolimerização), melhorando sua capacidade resistiva. Esse fenômeno pode justificar o incremento na resistência mecânica observado nas amostras GPCO3.5 e GPCU4.0.

Os valores de resistência mecânica observados estão abaixo dos valores encontrados por Duxson e outros (2005), Stevenson e Sagoe-Crentsil (2005) e Silva, Sagoe-Crentsil e Sirivivatnamom (2007), que produziram geopolímeros com relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 3,0 e 3,8, porém, vale ressaltar que neste trabalho não foi empregado nenhum tratamento térmico ou ambiental às amostras, buscando a produção dos geopolímeros para imobilização de contaminantes com o mínimo de energia necessária.

4.2.3 Ensaio de lixiviação

Após o contato dos geopolímeros com a solução extratora, foram realizadas medidas de concentração de cobre e cobalto nos lixiviados em diferentes tempos de exposição, conforme pode ser observado na Gráfico 8.

Gráfico 8 - Percentuais de contaminantes lixiviados em função do tempo de ensaio de lixiviação.



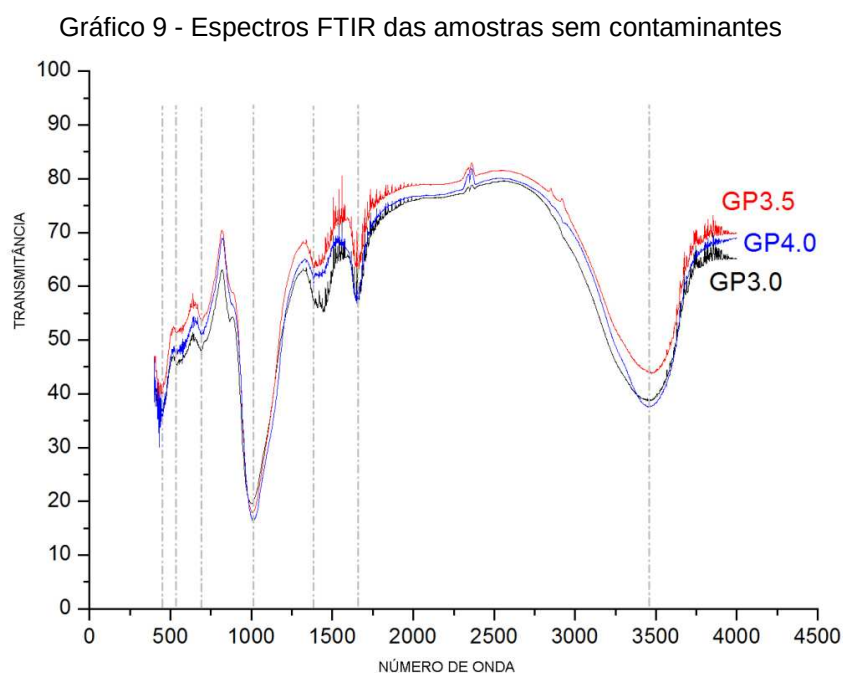
Fonte: O Autor (2017)

Os resultados mostram que as amostras com maiores razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram melhores resultados de retenção dos contaminantes metálicos em sua matriz. As amostras GPCO3.0 e GPCU3.0 não obtiveram bom rendimento nesse ensaio, os percentuais de contaminantes lixiviados no ensaio foram de 29% e 39% para o cobalto e o cobre, respectivamente. Aparentemente as amostras GPCO3.5, GPCO4.0, GPCU3.5 e GPCU4.0 resistiram melhor aos efeitos da solução extratora, refletindo em uma menor liberação de contaminante, seja o cobalto ou o cobre. Liberação esta que diminui com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, sendo de aproximadamente 18% e 12% para as amostras GPCO3.5 e GPCO4.0 respectivamente e liberações de cobre da ordem de 18% para amostras GPCU3.5 e 1% para amostra GPCU4.0. Os resultados obtidos nas relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,0$ para o cobre são similares aos resultados de Davidovits (2002) com geopolímeros a base de metacaulim, Eswed e outros (2015), com uma mistura de zeólita e

caulim, Zhang e outros (2016), com geopolímeros a base de cinzas volantes e Yunsheng e outros (2007) que produziram geopolímeros a base de metacaulim e escória de alto forno, em todos os casos, a liberação de cobre foi menor que 10%. Para o cobalto, a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,0$ se aproxima do que foi encontrado por Davidovits (2002), onde o geopolímero a base de metacaulim liberou menos de 10% do contaminante.

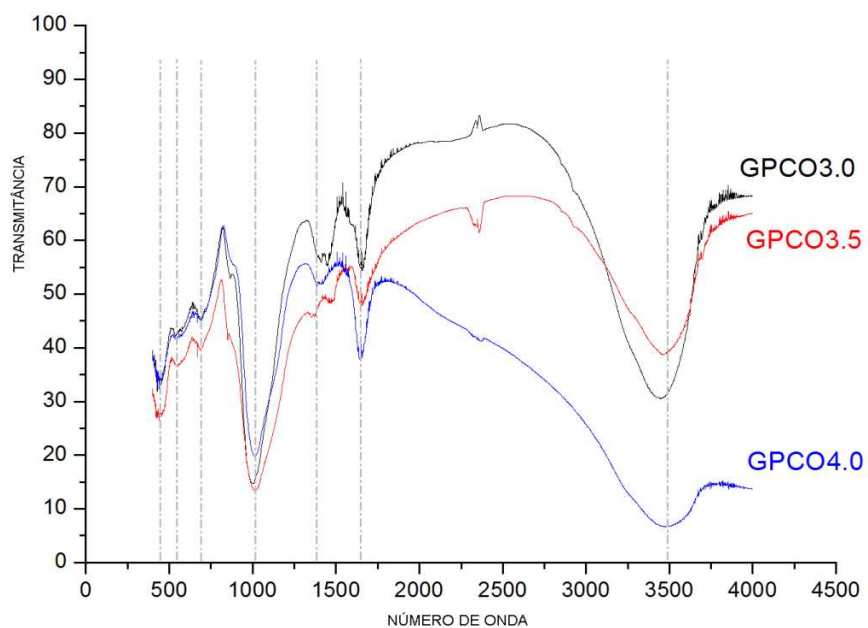
4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR das amostras de geopolímeros sem contaminantes são apresentados nos Gráficos 9, 10 e 11, e as atribuições de suas bandas estão na Tabela 9.



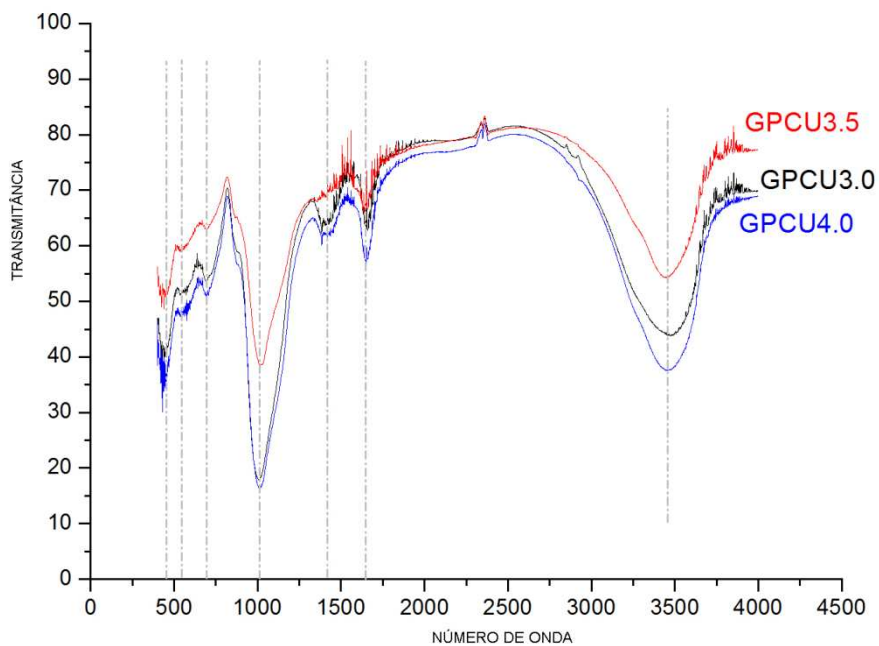
Fonte: O Autor (2017)

Gráfico 10 - Espectros FTIR das amostras contendo cobalto



Fonte: O Autor (2017)

Gráfico 11 - Espectros FTIR das amostras contendo cobre:



Fonte: O Autor (2017)

Tabela 9 - Bandas observadas nos espectros FTIR dos geopolímeros

Banda (cm ⁻¹)									Espécies
GP 3.0	GP 3.5	GP 4.0	GP CO3.0	GP CO3.5	GP CO4.0	GP CU3.0	GP CU3.5	GP CU4.0	
3454	3472	3476	3445	3470	3489	3472	3449	3461	≡Si-OH... H ₂ O e ≡Al-OH... H ₂ O
1658	1658	1658	1657	1657	1643	1658	1657	1645	NaOH
1450	-	1434	1445	1463	-	1439	-	-	Na ₂ CO
1384	1383	-	1383	1372	1383	1384	-	1383	Na ₂ CO
1003	1008	1007	1000	1010	1010	1005	1018	1012	Si-O-Si ou Al-O-Si
690	694	688	691	685	690	694	692	689	SiO ₄
541	537	536	538	551	538	538	540	574	Si-O-Al
431	434	430	436	438	428	430	436	430	Si-O-Si e Si-O-Al

Fonte: O Autor (2017)

A influência da geopolimerização pode ser observada ao comparar os resultados do espectro do metacaulim com os resultados obtidos nos geopolímeros. As bandas localizadas entre 3445 cm⁻¹ e 3489 cm⁻¹ são deslocamentos da banda observada no metacaulim, no comprimento de 3427 cm⁻¹ (VASSALO, 2013).

Nos geopolímeros, no intervalo espectral entre 1643 cm⁻¹ e 1658 cm⁻¹, observa-se o surgimento de interações que não eram intensos ou bem definidos no metacaulim, que também são atribuídos à concentração de NaOH (VASSALO, 2013). Segundo Komnitsas e Zaharaki (2007), as bandas que surgem entre 1372 cm⁻¹ e 1463 cm⁻¹, mais visíveis nas amostras com baixas relações SiO₂/Al₂O₃, como nas amostras GPCO3.0 e GPCU3.0, são devido à presença de Na₂CO, provavelmente o sódio presente na superfície das amostras reagiu com o CO₂ no ambiente, tendo em vista que a cura se deu no próprio laboratório.

A banda de 1036 cm⁻¹ do metacaulim foi deslocada para o intervalo espectral entre 1000 cm⁻¹ e 1018 cm⁻¹ nos geopolímeros, e são associadas às vibrações assimétricas das ligações Si-O-Si ou Al-O-Si e, segundo Yunsheng e outros (2007), essa mudança na direção das vibrações e na diminuição do

comprimento de onda pode ser atribuída à substituição parcial do tetraedro de SiO_4 pelo tetraedro AlO_4 . As bandas de 913 cm^{-1} e 795 cm^{-1} encontradas no metacaulim não foram observadas nos espectros das amostras dos geopolímeros. Para Yunsheng e outros (2007), isso significa que o Al hexacoordenado se transforma em outra coordenação no processo de reação de hidratação.

No metacaulim, a banda que surge em 691 cm^{-1} pode ser observada com pouca intensidade nos geopolímeros, entre 685 cm^{-1} a 694 cm^{-1} . De modo similar, a banda encontrada em 540 cm^{-1} no metacaulim teve sua intensidade diminuída, mas ainda pode ser observada nos geopolímeros produzidos, entre 536 cm^{-1} e 574 cm^{-1} .

El-Naggar e El-Dessouky (2017) associam o grau de polimerização com o deslocamento das bandas para faixas de vibrações mais baixas, essas mudanças podem ser devido a o aumento da substituição de Al na rede tetraédrica de silicato com a diferença de carga sendo compensada pelos íons alcalinos (SOUZA, 2005).

O comportamento dos espectros das amostras GP3.0, GP3.5 e GP4.0 são muito semelhantes. Tomando como base a amostra GP3.0, comparando com a o geopolímero GP3.5, os deslocamentos de banda foram de no máximo 18 cm^{-1} , ocorrido na banda 3454 cm^{-1} do GP3.0, que está mais relacionada a presença de água na amostra. É importante perceber o desaparecimento da banda 1450 cm^{-1} na amostra GP3.5 e da banda 1384 cm^{-1} no GP4.0. Essas bandas estão relacionadas à presença de Na_2CO e uma consequente diminuição da resistência mecânica nos geopolímeros, e de fato observou-se que houve os geopolímeros GP3.5 e GP4.0 apresentaram melhores resistências quando comparadas ao GP3.0. Aparentemente o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ não interferiu diretamente nos ambientes de ligação dos geopolímeros produzidos, mas de maneira secundária, com a consequente diminuição do teor de sódio.

Os deslocamentos observados em função da entrada do cobalto ou cobre nos geopolímeros também foram mínimos na maioria dos casos, justificando a manutenção da resistência das amostras de referencia. Pode-se destacar aqui o deslocamento da banda 537 cm^{-1} da amostra GP3.5 para 551 cm^{-1} no

GPCO3.5, e o grande deslocamento observado na banda 536 cm^{-1} da amostra GP4.0 para 574 cm^{-1} no geopolímero GPCU4. Para van Jaarsveld, van Deventer e Lukey (2002), esta mudança indica que o metal pesado influencia o meio ambiente desta ligação, a tal ponto que diferentes quantidades de energia são necessárias para que a vibração de flexão ocorra.

5 CONCLUSÕES

A caracterização do metacaulim o classifica como sendo de alta reatividade e sua composição química favorece a produção dos geopolímeros. A perda de massa observada pela TG, entre 400 e 550°C, aponta que o processo de calcinação não foi totalmente efetivo, sendo associado provavelmente à parcela de caulim revelada no difratograma. A composição química dos geopolímeros confirmou que as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram menores do que as esperadas, indicando que provavelmente as fases cristalinas não reagiram durante o processo de geopolimerização.

O aumento nas razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ resultou em um aumento no tempo de pega, provavelmente relacionado à diminuição de Na_2O no sistema e a dissolução mais lenta das espécies de silicato em relação à dissolução do alumínio. As amostras GP3.0, GP3.5 e GP4.0 apresentaram tempo de início de pega de 1 hora, 2,5 horas e 5 horas respectivamente, enquanto que os tempos de fim de pega foram de 1 hora, 3,5 horas e 7 , respectivamente.

As amostras sem contaminantes apresentaram aumento de resistência mecânica acima de 200% com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, saindo de 3 MPa no geopolímero GP3.0 para 8 MPa no GP3.5 e 7 MPa na amostra GP4.0. A presença dos contaminantes nas proporções adotadas trouxe um pequeno ganho na resistência mecânica aos geopolímeros, indicando que alguma parcela dos metais pode estar ligada quimicamente à estrutura. As amostras GPCO3.0 e GPCU3.0 alcançaram resistências de 3 MPa, as amostras GPCO3.5 e GPCU3.5 apresentaram resistências de 9 e 8 MPa respectivamente, e as amostras GPCO4.0 e GPCU4.0 obtiveram 8 e 12 MPa respectivamente. A maior resistência mecânica obtida foi do geopolímero GPCU4.0, com ganho de aproximadamente 70% sobre o geopolímero de referência.

Os resultados dos ensaios de lixiviação apontaram uma maior eficiência na retenção de contaminantes com o aumento as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tanto para o cobre quanto para o cobalto. Apesar da falta de dados da literatura referente à imobilização de cobalto em matriz geopolimérica, os resultados obtidos foram bastante expressivos. As quantidades de cobalto liberadas foram

de 29% na amostra GPCO3.0, 18% na amostra GPCO3.5 e 12% na amostra GPCO4.0, e para o cobre, os valores liberados foram de 39%, 18% e 1% nas amostras GPCU3.0, GPCU3.5 e GPCU4.0 respectivamente. É importante relacionar a resistência à compressão aos resultados observados no processo de lixiviação. A porosidade é um dos fatores determinantes para definir a melhor matriz geopolimérica quando se trata de imobilização de metais pesados, quanto maior a porosidade, maior a liberação de contaminantes, e menor a resistência do material.

As análises de FTIR indicam que a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ modifica significativamente as ligações Si-O-Al dos geopolímeros. A presença dos contaminantes deslocou as bandas localizadas entre 536 cm^{-1} e 541 cm^{-1} , associadas à ligação Si-O-Al ou Si-O-Si, indicando que a presença dos contaminantes influencia o meio ambiente desta ligação, a tal ponto que diferentes quantidades de energia são necessárias para que a vibração de flexão ocorra.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomendam-se para trabalhos futuros:

- Avaliar os efeitos de outras relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na produção e geopolímeros para imobilizar cobre ou cobalto;
- Avaliar a capacidade de retenção de outros contaminantes e de outras concentrações de contaminantes;
- Avaliar a influência de outros ativadores na produção e geopolímeros para imobilizar contaminantes;
- Realizar ensaios complementares para aprofundar a discussão dos eventos ocorridos neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12653**:.
Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 15895**:.
Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado -
Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5739**:.
Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10005**:.
Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de
Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR NM 18**:.
Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de
Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR NM 23**:.
Cimento portland e outros materiais em pó: Determinação da Massa específica.
Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR NM 65**:.
Cimento portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de
Janeiro, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **C-618**: Fly
ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in
Portland cement concrete. 2012.

AUTEF, A.; JOUSSEIN, E.; GASGNIER, G.; PRONIER, S.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. **Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis.** Powder Technology, v.250, p.33–39, 2013.

BAKHAREV T. **Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing.** Cement and Concrete Research, v.35, p. 1224–1232, 2005

BALCZÁR, I.; KORIM, T.; DOBRÁDI, A. **Correlation of strength to apparent porosity of geopolymers – Understanding through variations of setting time.** Construction and Building Materials, v.93, p.983-988, 2015

BALDÉ, C.P.; WANG, F.; KUEHR, R.; HUISMAN, J. **The global e-waste monitor – 2014.** United Nations, 2015. University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany.

BARBOSA, V.; MACKENZIE, K. J.; THAUMATURGO, C. **Synthesis and characterization of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica.** In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, p.65–78, 1999.

BONEN, D.; SARKAR, S. L. **The effects of simulated environmental attack on immobilization of heavy metals doped in cement-based materials.** Journal of Hazardous Materials, v.40, p.321-335, 1995.

CHEN, Q.; TYRER, M.; HILLS, C.; YANG, X.; CAREY, P. **Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review.** Waste Management, v.29, p.390–403, 2009.

CHENG, H.; LIN, K.; CUI, R.; HWANG, C.; CHANG, Y.; CHENG, T. **The effects of SiO₂/Na₂O molar ratio on the characteristics of alkali-activated waste catalyst–metakaolin based geopolymers.** Construction and Building Materials, v.95, p.710–720, 2015.

COBBING M. **Toxic Tech: Not in Our Backyard. Uncovering the Hidden Flows of e-waste.** Report from Greenpeace International. Amsterdam, 2008.

DAVIDOVITS, J. **Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications.** In Proceedings of 2002 Geopolymer Conference. Melbourne. Australia.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer, Green chemistry and sustainable development solutions.** Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005, Geopolymer Institute, p.9-15, 2005

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and applications.** Saint Quintin: Geopolymer Institute, 2ed., p.1-367, 2008

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers and geopolymeric materials.** Journal of Thermal Analysis, v.35, p.429-441, 1989.

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

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers Man-Made Rock Geosynthesis and the resulting Development of very early high strength cement.** Journal of Materials Education, v.16, p.91-139, 1994

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M.; DAVIDOVITS, N. **U.S. Patent N° 5,342,595:** Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained. 1994

DAVIDOVITS, J.; ROCHER, P.; GIMENO, D.; MARINI, C.; RINALDI, A.; TOCCO, S. **Cost effective GEOpolymeric Cements for Innocuos Stabilisation of Toxic Elements.** 1997.

DUCHESNE, J.; LAFOREST, G. **Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders.** Cement and Concrete Research, v.34, p.1173–1177, 2004.

DUXSON, P., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PROVIS, J., LUKEY, G., PALOMO, A., & VAN DEVENTER, J. **Geopolymer technology: the current state of the art.** Journal of Materials Science, v.42, p.2917–2933, 2006.

DUXSON, P.; MALLICOAT, S.; LUKEY, G.; KRIVEN, W.; VAN DEVENTER, J. **The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.292, p.8–20, 2007.

DUXSON, P.; PROVIS, J.; LUKEY, G.; VAN DEVENTER, J. **The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’.** Cement and Concrete Research, v.37, p. 1590–1597, 2007b.

DUXSON, P.; PROVIS, J.; LUKEY, G.; SEPAROVIC, F.; VAN DEVENTER, J. **²⁹Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels.** Langmuir, v.21, p.3028-3036, 2005.

EL-ESWED, B.; YOUSEF, R.; ALSHAAER, M.; HAMADNEH, I.; AL-GHARABLI, S.; KHALILI, F. **Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers.** International Journal of Mineral Processing, v.137, p.34–42, 2015.

ELIMBI, A.; TCHAKOUTE, K.; NJOPWOUO, D. **Effects of calcination temperature of kaolinite.** Construction and Building Materials, v.25, p.2805–2812, 2011.

EL-NAGGAR, M. R.; EL-DESSOUKY, M. I. **Re-use of waste glass in improving properties of metakaolin-based geopolymers: Mechanical and**

microstructure examinations. Construction and Building Materials, v.132, p.543–555, 2017.

FLETCHER, R.A.; MACKENZIE, K.J.D.; NICHOLSON, C.L.; SHIMADA, S. **The composition range of aluminosilicate geopolymers.** Journal of the European Ceramic Society v.25, p.1471–1477, 2005.

GERALDO, R. H.; CAMARINI, G. **Geopolymers Studies in Brazil: A Meta-Analysis and Perspectives.** International Journal of Engineering and Technology, v.7, p.390-396, 2015.

GOMES, K.C.; TORRES, S.M.; SILVA, Z.E.; BARBOSA, N,P.; FILHO, M.R.F.L. **Alkaline activation of aluminum and iron rich precursors.** Key Engineering Materials, v. 600, p. 329-337, 2014.

GLASSER, F. **Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation.** Journal of Hazardous Materials, v.52, p.151- 170 , 1997.

HUANG, X.; HUANG, T.; LI, S.; MUHAMMAD, F.; XU, G.; ZHAO, Z. **Immobilization of chromite ore processing residue with alkali-activated blast furnace slag-based geopolymer.** Ceramics International, v.42, p. 9538–9549, 2016

INDIAN STANDARD - **IS.1344:** SPECIFICATION FOR CALCINED CLAY POZZOLANA, 1981.

JIMÉNEZ, A.; A. PALOMO, S.; SANZ, J. **The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes.** Microporous and Mesoporous Materials, v.91, p.111-119, 2006.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. **Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review.** Journal of Materials Science, v.42, p. 729–746, 2007.

KOMLJENOVIC, M. **Mechanical strength and Young's modulus of alkali-activated cement-based binders.** Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars, and Concretes. Elsevier, p.171–215, 2015

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. **Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry.** Minerals Engineering, v.20, p.1261–1277, 2007.

KUENZEL, C.; NEVILLE, T.; DONATELLO, S.; VANDEPERRE, L.; BOCCACINI, A.; CHEESEMAN, C. **Influence of metakaolin characteristics on the mechanical properties of geopolymers.** Applied Clays Science, v.83-84, p.308-314, 2013.

LEE, W.K.W.; VAN DEVENTER, J.S.J. **Effects of anions on the formation of aluminosilicate gel in geopolymers.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.41, p.4550-4558, 2002.

MAJIDI, B. **Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review.** Materials Technology, v.24, p.79-87, 2009.

MEDINA, E. A. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e Hidróxido de Cálcio.** 2011. 134p. Dissertação (mestrado). Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

MEDRI, V.; FABBRI, S.; DEDECEK, J.; SOBALIK, Z.; TVARUZKOVA, Z.; VACCARI, A. **Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization.** Applied Clay Science, v.50, p.538–545, 2010.

MUÑIZ-VILLARREAL, M.; MANZANO-RAMÍREZ, A.; SAMPIERI-BULBARELA, S.; GASCA-TIRADO, J. R.; REYES-ARAIZA, J.; RUBIO-ÁVALOS, J. **The effect**

of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. Materials Letters, v.65, p.995-998, 2011.

NIKOLIC, V.; KOMLJENOVIC, M.; BAŠCAREVIC, Z.; MARJANOVIC, N.; MILADINOVIC, Z.; PETROVIC, R. **The influence of fly ash characteristics and reaction conditions on strength and structure of geopolymers.** Construction and Building Materials, v.94, p.361–370, 2015.

OZER, I.; SOYER-UZUN, S. **Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios.** Ceramics International, v.41, p.10192-10198, 2015

PALFY, P.; VIRCIKOVA, E.; MOLNAR, L. **Processing of arsenic waste by precipitation and solidification.** Waste Management, v.19, p.55-59, 1999.

PALOMO, A.; BLANCO-VARELA, M.; GRUTZECK, M. **Alkali-activated fly ashes A cement for the future.** Cement and Concrete Research, v.29, p.1323–1329, 1999.

PALOMO, A.; BLANCO-VARELA, M.; GRANIZO, M.; PUERTAS, F.; VAZQUEZ, T.; GRUTZECK, M. **Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin.** Cement and Concrete Research, v.29, p.997–1004, 1999.

PANDEY, B., KINRADE, S. D.; CATALAN, L. J. J. **Effects of carbonatation on the leachability and compressive strength of cement-solidified and geopolymer-solidified synthetic metal wastes.** Journal of Environmental Management, v.101, p.59-67, 2012.

PASSUELLO, A.; RODRÍGUEZ, E.D.; HIRT, E.; LONGHI, M.; BERNAL, S.A.; PROVIS, J.L.; KIRCHHEIMPANDEY, A.P. **Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-**

derived activators. Journal of Cleaner Production, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.08.007, 2017.

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S.; SMITH, J. D. **Mechanism of Polysialation in the Incorporation of Zirconia into Fly Ash-Based Geopolymers.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.39, p.2925 – 2934, 2000.

PHAIR, J.; VAN DEVENTER, J. **Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers.** International Journal of Mineral Processing, v.66, p.121– 143, 2002.

PINTO, E. **Aditivação de pastas geopoliméricas com tetraborato de sódio e látex não iônico para cimentação de poços de petróleo.** 2007. 94p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN .

PROVIS, J.; DUXSON, P.; LUKEY, G.; VAN DEVENTER, J. **Statistical thermodynamic model for Si/Al ordering in amorphous aluminosilicates.** Chemistry of materials, v.17, p. 2976-2986, 2005.

RANDALL, P., & CHATTOPADHYAY, S. **Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes.** Journal of Hazardous Materials, v.114, p.211–223, 2004.

RASHAD, A. **Alkali-activated metakaolin: A short guide for Civil Engineer – An overview.** Construction and Building Materials, v.41, p.751–765, 2013.

ROBINSON, B. H. **E-waste: An assessment of global production and environmental impacts.** Science of the Total Environment, v.408, p.183–191, 2009.

ROCHA, G. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. 2005. Dissertação (metrado). Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais .

ROWLES, M.; O'CONNOR, B. **Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite**. Journal of Materials Chemistry., v.13, p.1161–1165, 2003.

SANTA, R.; SOARES, C.; RIELLA, H. **Geopolymers with a high percentage of bottom ash for solidification/immobilization of different toxic metals**. Journal of Hazardous Materials, v318, p.145–153, 2016.

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

SHVARZMAN, A.; KOVLER, K.; GRADER, G. S.; SHTER, G. E. **The effect of dehydroxylaton/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite**. Cement and Concrete Research, v.33, p.405-416, 2003.

SILVA, P., SAGOE-CRENSTIL, K.; SIRIVIVATNAMOM, V. **Kinectis of Geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2** . Cement and Concrete Research, v.37, p.512-518, 2007.

SIYAL, A.A.; AZIZLI, K.A.; MANA, Z.; ULLAHA, H. **Effects of Parameters on the Setting Time of Fly Ash Based Geopolymers Using Taguchi Method** Procedia Engineering, v.148, p.302–307, 2016

SORE, S.; MESSAN, A.; PRUD'HOMME, E.; ESCADEILLAS, G.; TSOBNANG, F. **Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash**. Construction and Building Materials, v.124, p.301–311, 2016.

SOUZA, L. G. **Geopolímeros à Base de Resíduos Industriais**. 2005. Tese (Doutorado). 209p. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro .

STEP INITIATIVE. **Solving the E-Waste Problem (Step) White Paper, One Global Definition of E-waste**. Bonn, Germany, 2014

STEVESON, M.; SAGOE-CRENTSIL, K. **Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers Part I Metakaolin-derived inorganic polymers**. Journal of Materials Science, v.40, p.2023-2036, 2005.

SWADDLE, T. **Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems**. Coordination Chemistry Reviews, v.219-221, p.665–686, 2001.

TAYLOR, H.; FAMY, C.; SCRIVENER, K. **Delayed ettringite formation**. Cement and Concrete Research, v.31, p.683-693, 2001.

TCHAKOUTÉ, H.; RÜSCHER, C.; KONG, S.; KAMSEU, E.; LEONELLI, C. **Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study**. Construction and Building Materials, v.114, p.276–289, 2016.

TORGAL, F.; GOMES, J.; JALALI, S. **Alkali-activated binders: a review. Part 2. About materials and binders manufacture**. Construction and Building Materials, v.22, p.1315–1322, 2008.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2017, **Mineral commodity summaries 2017**: U.S. Geological Survey, 202p.

VALE. **Produção da Vale no 4T16**. Departamento de Relações com Investidores, 2017.

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

VAN JAARSVELD, J. G.; VAN DEVENTER, J. S.; SCHWARTZMAN, A. **The Potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilize Toxic Metals Part II. Material and Leaching Characteristics.** Minerals Engineering, v.12, p.75-91, 1999.

VAN JAARSVELD, J.; VAN DEVENTER, J. **Effect of the alkali metal activator on the properties of fly-ash based geopolymers.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v.38, p.3932–3941, 1999a.

VAN JAARSVELD, J.; VAN DEVENTER, J. **The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers.** Cement and Concrete Research, v.29, p.1189–1200, 1999b

VAN JAARSVELD, J.; VAN DEVENTER, J.; LORENZEN, L. **Factors Affecting the Immobilization of Metals in Geopolymerized Fly ash.** METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS, v.29, p.283-291, 1998.

VAN JAARSVELD, J.; VAN DEVENTER, J.; LUKEY, G. **The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers.** Chemical Engineering Journal, v.89, p.63–73, 2002.

VASSALO, E. **Obtenção de Geopolímero a partir de metacaulim ativado.** 2013. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal De Minas Gerais.

WANG, S.; SRIVENER, K. **^{29}Si and ^{27}Al NMR study of alkali-activated slag.** Cement and Concrete Research, v.33, p.769–774, 2003.

WANG, A.; SUN, D.; HU, P.; REN, X. **Experimental research on preparing geopolymeric cement with metakaolin activated by alkali activators.** J Hefei Univ. Tech. v.31, p.617–621, 2008.

XU, H. **Geopolymerisation of aluminosilicate minerals.** 2002. Tese (Pós doutorado). Department of Chemical Engineering, The University of Melbourne.

XU, Y.; LI, J.; LILILIU. **Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards.** Procedia Environmental Sciences, v.31, p. 162 – 170, 2016.

XU, X. H.; VAN DEVENTER, J. **The geopolymerisation of alumino-silicate minerals.** International Journal of Mineral Processing, v.59, p.247–266, 2000.

XU, X. H.; VAN DEVENTER, J. **Effect of Source Materials on Geopolymerization.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.42, p.1698-1706, 2003.

YAO, X.; ZHANG, Z.; ZHU, H.; CHEN, Y. **Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry.** Thermochimica, v.493, p.49–54, 2009.

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

ZHANG, J.; PROVIS, J.L.; FENG, D.; VAN DEVENTER, J.S.J. **Geopolymers for immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺.** Journal of Hazardous Materials, v.157, p.587–598, 2008

ZHANG, M.; ZHAO, M.; ZHANG, G.; MANN, D.; LUMSDEN, K.; TAO, M. **Durability of red mud-fly ash based geopolymer and leaching behavior of heavy metals in sulfuric acid solutions and deionized water.** Construction and Building Materials, v.124, p.373–382, 2016a

ZHANG, T.; HE, Y.; WANG, F.; GE, L.; ZHU, X.; LI, H. **Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: an approach by multi-analytical techniques.** Waste Manage. V.34, p.1051–1058, 2014.

ZHANG, Z.; WANG, H.; YAO, X.; ZHU, Y. **Effects of halloysite in kaolin on the formation and properties of geopolymers.** Cement and Concrete Composites, v.34, p.709–715, 2012.

ZHANG, Z.; ZHU, H.; ZHOU, C.; WANG, H. **Geopolymer from kaolin in China: An overview.** Applied Clay Science, v.119, p.31–41, 2016.

ZHOU, W.; YAN, C.; DUAN, P. Y., L.; ZHANG, Z.; QIU, X.; **A comparative study of high- and low-Al₂O₃ fly ash based-geopolymers: The role of mix proportion factors and curing temperature.** Materials and Design, v.95, p.63–74, 2016.

ZIBOUCHE, F.; KERDJOU DJ, H.; DE LACAILLERIE, J. B.; VAN DAMME, H. **Geopolymers from Algerian metakaolin: influence of secondary minerals.** Applied Clay Science, v.43, p.453–458, 2009.