

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

NATÁLIA SMANIOTTO BACH

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR
DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

DISSERTAÇÃO

**CURITIBA
2021**

NATÁLIA SMANIOTTO BACH

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DA
UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

Synthesis and characterization of geopolymers using industrial waste

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Civil da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Adalberto Matoski

Coorientador: Msc. Suelen Cristina Vanzetto

CURITIBA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho licenciado para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito. Os usuários não têm que licenciar os trabalhos derivados sob os mesmos termos estabelecidos pelo autor do trabalho original.



NATALIA SMANIOTTO BACH

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS
INDUSTRIAIS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Construção Civil.

Data de aprovação: 30 de Agosto de 2021

Prof Adalberto Matoski, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Arthur Medeiros, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Jose Marques Filho, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 30/08/2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado forças para conciliar este sonho com 10h diárias de trabalho e sempre ter me guiado pelos melhores caminhos.

Aos meus pais, Afonso e Marilene, que nunca mediram esforços para me apoiar na busca por meus objetivos e chegar até aqui.

Ao orientador, Prof. Dr. Adalberto Matoski, por todo suporte e apoio prestado.

À minha coorientadora Prof^a. Suelen Vanzetto, por todo o acompanhamento, orientação e confiança atribuída a mim, durante todo o período de mestrado.

Aos professores do Programa de pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, por todo aprendizado transmitido e por contribuírem na minha formação profissional e pessoal.

Aos colegas e amigos mestrandos e doutorandos que me auxiliaram ao longo da caminhada. Por fim, a todos que participaram direta ou indiretamente da realização deste trabalho.

“Ninguém chegou a ser sábio por acaso.”
Sêneca

RESUMO

BACH, Natália, S. **Síntese e caracterização de geopolímeros a partir da utilização de resíduos industriais**. 2021. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil - PPGEC, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

Com a crescente preocupação ambiental, há necessidade de minimizar as emissões de CO₂ oriundas das indústrias de cimento e ao mesmo tempo desenvolver produtos semelhantes ao cimento que possam reduzir o impacto ambiental. Os geopolímeros são desenvolvidos a partir de materiais precursores aluminossilicatos ativados em meio altamente alcalino através do processo de geopolimerização. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de utilização dos resíduos de carvão mineral e de vidro no desenvolvimento de pastas geopoliméricas. As misturas desenvolvidas foram compostas por quatro traços distintos. A solução ativadora foi composta por hidróxido de sódio (NaOH) dissolvido em 10M, 12M e 14M e silicato de sódio alcalino (Na₂SiO₃) na proporção 1:2. As relações líquido/sólido foram fixadas em 0,4; 0,6 e 0,8. As pastas produzidas foram mantidas em cura térmica à 65°C nas primeiras 24h, após, foram mantidas em câmara climatizada até os 28 dias de cura. Os ensaios realizados nos produtos sintetizados foram resistência à compressão, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX) e termogravimetria. O traço contendo 25% de resíduo de carvão e 75% de resíduo de vidro apresentou melhor resistência à compressão a medida que a relação líquido/sólido diminuiu, atingindo 23,34 MPa para l/s 0,4 com concentração de 12M. As análises de MEV/EDS indicaram a presença do gel aluminossilicato N-A-S-H composto por Na, Si e Al e gel C-A-S-H oriundo principalmente do aumento do cálcio presente no precursor. Os traços com maior quantidade de resíduo de carvão apresentaram partículas soltas que não reagiram no momento da geopolimerização deixando a estrutura fraca ou pouco ligada. Nos traços com maior proporção de resíduo de carvão, as análises de DRX indicaram que os produtos formados estão em um estado intermediário entre os estados amorfo e o semicristalino. As análises de DRX das amostras contendo vidro em sua maior proporção indicaram a presença da gismondina, característico da formação de aluminossilicatos hidratados proveniente da geopolimerização. Nas análises de termogravimetria foram observados eventos de perda de massa, todos inferiores a 5%, isto por causa da desidroxilação dos géis de aluminossilicatos hidratados formados durante a geopolimerização. Portanto, os resíduos de carvão e vidro tem potencial para serem utilizados em matrizes geopoliméricas, viabilizando aplicações como contrapisos, calçadas, blocos de concreto, fundações, entre outros.

Palavras chave: Geopolímeros. Resíduo de carvão. Resíduo de vidro.

ABSTRACT

BACH, Natália, S. **Synthesis and characterization of geopolymers using industrial waste**. 2021. 87 f. Dissertation (Master in Civil Construction) - Graduate Program in Civil Engineering - PPGEC, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2021.

With a growing in environmental discussions, there is a need to minimize CO₂ coming from the cement industries, at the same time develop similar products in order to reduce these impacts. Geopolymers are developed from aluminosilicate precursor materials activated in a highly alkaline system through the geopolymerization process. The objective of this work was to evaluate the potential use of mineral coal and glass residues in the development of geopolymeric masses. The mixtures developed were composed of four distinct traits. The activator solution is composed of sodium hydroxide (NaOH) dissolved in 10M, 12M and 14M and alkaline sodium silicate (Na₂SiO₃) in the ratio 1:2. The liquid/solid ratios were fixed at 0,4; 0,6 and 0,8. The masses produced were kept in thermal curing at 65°C for the first 24 hours, after that, they were kept in an air-conditioned chamber for up to 28 days of curing. The tests performed on the synthesized products were compressive strength tests, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetry. The trace containing 25% coal residue and 75% glass residue presented better compressive strength as the liquid / solid ratio decreased, reaching 23,34 MPa for l/s 0,4 with a concentration of 12M. The scanning electron microscopy analyzes indicated the presence of the aluminosilicate gel N-A-S-H composed of Na, Si and Al and the C-A-S-H gel coming mainly from the increase of Ca present without precursor. Traces with the highest amount of RC presented loose particles that did not react at the time of geopolymerization leaving a weak or poorly bound structure. At traces with a higher proportion of carbon residue, as the X-ray diffraction (XRD) analysis indicated that the products formed are in an intermediate state between the amorphous and semi-crystalline states. The XRD analysis of samples containing glass in its greatest proportion indicated the presence of gismondin, characteristic of the formation of hydrated aluminosilicates from geopolymerization. In the thermogravimetry analysis, mass loss events were observed, all of them below 5%, due to dehydroxylation of hydrated aluminosilicate gels formed during geopolymerization. Therefore, carbon and glass residues have the potential to be used in geopolymer matrices, enabling applications such as subfloors, sidewalks, concrete blocks, foundations, among others.

Keywords: Geopolymers. Coal residue. Glass residue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo conceitual de geopolimerização.....	20
Figura 2 – Microestrutura após polimerização	28
Figura 3 – Morfologia após geopolimerização	33
Figura 4 – Influência das razões molares $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ na resistência à compressão.....	35
Figura 5 – Programa experimental	40
Figura 6 – Depósito de rejeitos.....	41
Figura 7 – Obtenção do resíduo de vidro	41
Figura 8 – Moagem do resíduo de carvão.....	42
Figura 9 – Moagem do resíduo de vidro.....	43
Figura 10 – Esquema da solução ativadora NaOH.....	44
Figura 11 – Solução NaOH.....	45
Figura 12 – Esquema da solução ativadora NaOH + Na_2SiO_3	45
Figura 13 – Soluções em repouso.....	46
Figura 14 – Traços produzidos.....	46
Figura 15 – Geopolímeros produzidos.....	48
Figura 16 – Curva granulométrica dos resíduos.....	50
Figura 17 – Difratoograma do resíduo de vidro.....	53
Figura 18 – Difratoograma dos resíduos de carvão	53
Figura 19 – Resistência à compressão dos geopolímeros – traço A.....	55
Figura 20 – Resistência à compressão dos geopolímeros – traço B.....	57
Figura 21 – Resistência à compressão dos geopolímeros – traço C.....	59
Figura 22 – Resistência à compressão dos geopolímeros – traço D.....	61
Figura 23 – Difratoograma dos geopolímeros produzidos.....	62
Figura 24 – Microscopia da composição A-12-06.....	64
Figura 25 – Microscopia da composição B-10-04.....	65
Figura 26 – Microscopia da composição C-12-04.....	66
Figura 27 – Análise pontual da pasta geopolimérica C-12-04.....	66
Figura 28 – Análise semi-quantitativa (%) da pasta geopolimérica C-12-04.....	67

Figura 29 – Microscopia da composição D-12-04.....	67
Figura 30 – Análise térmica simultânea TG/DTA da amostra A-12-06	68
Figura 31 – Análise térmica simultânea TG/DTA da amostra B-10-04.....	69
Figura 32 – Análise térmica simultânea TG/DTA da amostra C-12-04.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Síntese dos estudos desenvolvidos.....	38
Tabela 2 – Ensaio de caracterização do material precursor.....	43
Tabela 3 – Composição dos traços.....	47
Tabela 4 – Análise granulométrica.....	50
Tabela 5 – Densidades	51
Tabela 6 – Análise de fluorescência de raios-x.....	52
Tabela 7 – ANOVA para os fatores relação líquido/sólido e molaridade na resistência à compressão para o traço A.....	55
Tabela 8 – ANOVA para os fatores relação líquido/sólido e molaridade na resistência à compressão para o traço B.....	57
Tabela 9 – ANOVA para os fatores relação líquido/sólido e molaridade na resistência à compressão para o traço C.....	58
Tabela 10 – ANOVA para os fatores relação líquido/sólido e molaridade na resistência à compressão para o traço D.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al_2O_3	Óxido de alumínio
$^{\circ}\text{C}$	Grau celsius
Ca	Cálcio
CaO	Óxido de cálcio
C-A-S-H	Aluminossilicato de cálcio hidratado
CO_2	Dióxido de carbono
FeS_2	Pirita
Fe_2O_3	Óxido de ferro
KOH	Hidróxido de potássio
K_2SiO_3	Silicato de potássio
K_2O	Óxido de potássio
M	Molaridade
MgO	Óxido de magnésio
MnO	Dióxido de manganês
MPa	Mega Pascal
Na_2O	Óxido de sódio
Na_2SiO_3	Silicato de sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
N-A-S-H	Aluminossilicato de sódio hidratado
RC	Resíduo de carvão
RV	Resíduo de vidro
Si	Sílica
SiO_2	Dióxido de sílica
SO_3	Trióxido de enxofre
TiO_2	Dióxido de titânio
O	Oxigênio
μm	Micrometro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 JUSTIFICATIVA	14
1.2 OBJETIVOS	15
1.2.1 Objetivo Geral	15
1.2.2 Objetivos Específicos	15
1.3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA	15
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	16
2. CONTEXTUALIZAÇÃO	17
2.2 MATERIAIS ÁLCALI ATIVADOS	18
2.3 GEOPOLIMERIZAÇÃO	19
2.4 PROPRIEDADES E APLICAÇÃO DOS GEOPOLIMEROS	21
2.5 PRECURSORES	24
2.5.1 Resíduo de Carvão Mineral	25
2.5.1.1 Características	26
2.5.1.2 Resíduo de carvão e a geopolimerização	27
2.5.2 Resíduo de Vidro	30
2.5.2.1 Características	30
2.5.2.2 Resíduo de vidro e a geopolimerização	32
2.6 ATIVADORES ALCALINOS	34
2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL	40
3.2 MATERIAIS	41
3.2.1 Materiais Precursores	41
3.2.2 Ativadores	43
3.3 PRODUÇÃO DAS PASTAS GEOPOLIMÉRICAS	46
3.4 ANÁLISES NO ESTADO ENDURECIDO	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1 MATERIAIS PECUSORES	50
4.1.1 Granulometria a Laser	50
4.1.1.2 Picnometria a Gás	51
4.1.1.3 Fluorescência de Raios-X	51
4.1.1.4 Difração de Raios-X	52
4.2 PASTAS GEOPOLIMÉRICAS	54

4.2.1 Resistência à Compressão	54
4.2.1.1 Traço A	54
4.2.1.2 Traço B	56
4.2.1.3 Traço C	58
4.2.1.3 Traço D	60
4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)	61
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS).....	63
4.2.4 Termogravimetria (TGA)	68
5. CONCLUSÕES	71
TRABALHOS FUTUROS	73
REFERÊNCIAS	734
APÊNDICE 1: Resultados de resistência à compressão.....	82
APÊNDICE 2: Resultados da análise por espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS).....	84

1. INTRODUÇÃO

O cimento é o material de construção mais utilizado em todo o mundo (BROOKS E NEVILLE, 2013) sua produção consome grande quantidade de energia e matéria-prima, e ao mesmo tempo, emite elevadas cargas de dióxido de carbono (CO_2), também conhecido como gás carbônico, responsável pelo aquecimento global. A produção global anual de cimento está estimada em 5,9 bilhões de toneladas com mais de 4,8 bilhões de toneladas de produção de CO_2 até 2020 (SINGH E MIDDENDORF, 2020).

Como a sociedade global demanda cada vez mais quantidades de cimento para atender às necessidades de infraestrutura do mundo, há uma necessidade urgente de minimizar as emissões de CO_2 oriundas das indústrias de cimento. Ao mesmo tempo desenvolver e comercializar ligantes alternativos, como por exemplo geopolímeros, que permitam o alívio da pressão sobre o meio ambiente e integrem uma gama de materiais como fontes precursoras locais (PINTO, 2004).

O termo geopolímero é usado para descrever o produto da reação entre aluminossilicatos e uma solução de hidróxido e/ou silicato alcalino (DUXSON, et al., 2007). Hafid, Hajjaji e Hafid, (2017) trataram como um polímero formado através da reação de policondensação de certos resíduos contendo aluminossilicato, com álcalis, compostos por estruturas tridimensionais amorfas a semi-cristalinas de aluminossilicatos formadas pela combinação tetraédrica de SiO_4 e AlO_4 .

Conforme Moghadam, Ajalloeian e Hajiannia (2019) são necessárias cerca de 1,7 toneladas de solo argiloso para produzir uma tonelada de clínquer e cada quilograma de clínquer consome 850 kcal de energia no processo de produção de cimento. Comparando com o cimento Portland comum, o processo de produção e utilização do geopolímero poderia reduzir o consumo de energia em 60%, além de reduzir a emissão de CO_2 em 20% (BERNAL et al., 2015).

Além da questão ambiental, Provis e Bernal (2014) citam algumas propriedades que podem viabilizar a utilização desses materiais que incluem: resistência à flexão e à compressão, resistência a altas temperaturas, incluindo propriedades de isolamento térmico, estabilidade sob ataque químico (incluindo

ácido), estabilidade dimensional em serviço, forte adesão a superfícies metálicas e não metálicas, passivação eficaz do aço, baixa permeabilidade a fluidos e íons cloreto, baixo custo e o beneficiamento e/ou valorização de resíduos industriais.

Como o geopolímero é um material heterogêneo, suas propriedades físicas e microestruturais são altamente dependentes da proporção dos precursores e ativadores (PROVIS E VAN DEVENTER, 2014). No entanto, é improvável que uma única formulação seja otimizada em todas as áreas. O material deve ser adaptado à aplicação desejada (PROVIS E BERNAL, 2014).

Devido à ampla variedade de matérias-primas como potencial de utilização em geopolímeros e o aproveitamento de subprodutos industriais, os resíduos de mineração de carvão e vidro, atraíram a atenção dos pesquisadores. Já que a produção de geopolímeros compostos por estes materiais, poderia diminuir a quantidade de matéria prima natural requerida (argila e calcário), como consequência minimizar a liberação de gases do efeito estufa (principalmente dióxido de carbono) para a atmosfera durante o processo produtivo do cimento (ALMEIDA, 2018).

Os rejeitos de carvão mineral ocupam grandes áreas para deposição como também são prejudiciais ao solo e às águas subterrâneas por conta da lixiviação de materiais pesados existentes em sua composição, além de serem uma fonte de emissões de gases orgânicos voláteis (MISZ-KENNAN E FABIANSKA, 2011). Sendo assim, se tornaram uma preocupação ambiental primária em todo o mundo, especialmente para os países que usam carvão como sua principal fonte de energia (ZHANG E LING, 2020).

Por sua vez, a produção de vidro plano atingiu a quantidade de 6.950 toneladas/dia no ano de 2016 (ABRAVIDRO, 2016). O crescente aumento na produção resultou em maior quantidade de resíduos provenientes do processamento, utilização e descarte, sem contar na facilidade de aquisição e seu baixo custo.

Apesar da indústria da construção ainda apresentar uma perspectiva muito conservadora para a efetividade de novas tecnologias e produtos como possíveis soluções, os geopolímeros aparecem como futuros materiais a serem otimizados e desenvolvidos para aplicações em diferentes áreas.

1.1 JUSTIFICATIVA

Nos últimos anos, muitos esforços foram feitos para reduzir o uso do cimento Portland comum devido aos grandes gastos energéticos e a grande poluição ambiental em escala industrial (DE ROUSSEAU, KASPRZYK E SRUBAR, 2018). Devido ao seu baixo custo e uma ampla fonte de matérias primas os estudos a cerca de geopolímeros atraíram muita atenção (HU et al., 2018).

O cimento e a cal ainda são os ligantes mais utilizados, porém, não eximem suas contribuições quanto aos problemas de caráter ambiental, como também do seu comportamento mecânico e desempenho diante às condições químicas do meio envolvente. Os concretos de cimento Portland, por exemplo, são susceptíveis à carbonatação, que acarretam a redução do pH provocando a despassivação das armaduras. Além disso, sofrem com reações álcali-agregado, ataques de ácidos e sulfatos, além de apresentarem um desempenho limitado frente à altas temperaturas. Diante disso, não existem empecilhos para que os pesquisadores não procurem alternativas para substituir esses ligantes (MOGHADAM, AJALLOEIAN E HAJIANNIA, 2019).

Países que contém grandes reservas de rejeito de carvão mineral como Estados Unidos, Rússia, China e Índia, entre outros, acumulam cerca de 10 trilhões de toneladas desse rejeito. Devido ao alto rendimento e à baixa utilização, o acúmulo dos rejeitos é potencialmente prejudicial ao solo e a água (MA et al., 2018).

Os principais componentes minerais do rejeito de carvão (quartzo, caulinita e moscovita) são decompostos em SiO_2 e Al_2O_3 quando submetidos à calcinação, tornando-se assim um dos mais promissores subprodutos industriais para substituir cinzas volantes, escórias e metacaulim como matéria-prima para produção de geopolímeros (MA, et al., 2018).

Além disso, as matrizes geopoliméricas são capazes de incorporar vários resíduos de fontes diferentes, o vidro também é um destes. O vidro pertence a classe de um material totalmente inerte e pode ser reciclado por meio de variadas técnicas sem impactar sua química. Apesar de não ser um material biodegradável, é depositado em áreas terrestres. Atualmente, as estimativas de despejo desse material em espaços terrestres ultrapassam 46 milhões de

toneladas anualmente, e chegará provavelmente a 77 milhões de toneladas até o final de ano 2025 (LUHAR et al., 2019).

Portanto, a reutilização de um resíduo industrial facilmente encontrado em diversas regiões combinado a necessidade de produção de novos materiais com propriedades cimentícias, pode ser um grande progresso por agregar valor a materiais de construção à base de rejeitos industriais ambientalmente amigáveis e com similar comportamento mecânico quando comparado à tecnologia tradicional (MEMON et al., 2011).

Sendo assim, os materiais álcali ativados estão sendo cada vez mais reconhecidos como ligantes ecológicos e tornaram-se os materiais cimentícios mais promissores para substituir o cimento (MA et al., 2020).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é a síntese e caracterização de geopolímeros a partir da utilização de resíduo de carvão mineral e resíduo de vidro.

1.2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos tem-se:

- Caracterizar o resíduo de carvão e o resíduo de vidro;
- Verificar a influência das relações líquido/sólido (l/s), molaridade (M) das soluções NaOH e diferentes composições de traços;
- Avaliar os geopolímeros produzidos através da resistência à compressão, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimetria.

1.3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

Algumas delimitações foram impostas para possibilitar a execução do trabalho em tempo hábil e com base na quantidade de material disponível.

- As relações líquido/sólido foram fixadas em 0,4; 0,6 e 0,8 com base na revisão bibliográfica de geopolímeros produzidos com resíduo de carvão;
- A solução ativadora foi composta por hidróxido de sódio (NaOH) dissolvido em 10M, 12M e 14M e silicato de sódio alcalino (Na_2SiO_3) na proporção 1:2;
- Foram confeccionados quatro traços distintos nas proporções de 75% de resíduo de carvão e 25% de vidro, 50% de resíduo de carvão e 50% de resíduo de vidro, 25% de resíduo de carvão e 75% de resíduo de vidro e por fim, traços com 100% de resíduo de vidro.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O trabalho foi dividido em cinco capítulos. O primeiro é dado como introdução, que apresenta a problemática, justificativa e os objetivos.

O segundo trata da revisão bibliográfica sobre os geopolímeros, as principais matérias-primas, ativação alcalina, propriedades e aplicações.

O terceiro descreve os materiais e métodos utilizados na produção da pasta geopolimérica e os ensaios utilizados.

O quarto apresenta os resultados e análises obtidos ao longo da pesquisa e as discussões.

O quinto capítulo apresenta uma breve discussão sobre as considerações acerca dos resultados obtidos.

2. CONTEXTUALIZAÇÃO

Em meados da década de 50, na União Soviética, o pesquisador Vitor Glukhovsky, propôs um mecanismo para a ativação alcalina de materiais compreendendo principalmente sílica e alumina reativa. O mesmo pesquisador caracterizou amostras de cimentos antigos através de difração de raios-x e microscopia eletrônica, entre outros, sobre amostras recolhidas em construções da antiguidade, com o objetivo de identificar quais seriam os fatores responsáveis por elevado grau de estabilidade. Esses estudos resultaram na detecção de fases cristalinas de géis de silicatos cálcicos semelhantes às fases dos cimentos modernos do tipo Portland (BOCA SANTA, 2012).

Segundo Fagundes (2019) é possível relacionar a durabilidade dos cimentos ativados por álcalis a partir da análise de construções antigas ao estabelecer uma correlação de que a durabilidade desses materiais é baseada na química dos aluminossilicatos.

Na década de 70, pesquisador francês Joseph Davidovits, motivado em desenvolver materiais resistentes ao fogo, devido a uma onda de incêndios na Europa, iniciou suas pesquisas sobre materiais inorgânicos (DAVIDOVITS, 2002). Por volta de 1978, o termo “geopolímero” foi introduzido por Davidovits para representar a reação química sob condições altamente alcalinas dos minerais Al-Si, produzindo a ligação polimérica Si-O-Al-O.

A partir das descobertas dos materiais geopoliméricos, o interesse em desvendar os mecanismos que envolvem esses materiais e elaborar novas formulações geopoliméricas se expandiram. Segundo Provis (2018), o fator chave que determina a probabilidade de aceitação de utilização desses aglutinantes alcalinos é a disponibilidade local de matérias primas adequadas (precursores e ativadores).

Os geopolímeros são materiais com grande potencial tecnológico por aceitarem formulações compostas por matérias-primas naturais ou resíduos industriais de diversas fontes. Seus precursores devem ricos em aluminossilicatos amorfos ou semicristalinos e que tenham passado por tratamento térmico, processo pelo qual os torna mais reativos para posteriormente sofrerem ativação alcalina ou geopolimerização e formarem produtos com propriedades cimentícias. Palomo et al. (2014) citam que a ciência

do cimento não deve medir esforços para empreender uma mudança tecnológica dos materiais tradicionais para os ecoeficientes.

2.2 MATERIAIS ÁLCALI ATIVADOS

A característica que identifica os geopolímeros (subgrupo dos materiais álcali ativados) é a formação de uma fase de ligação que compreende um gel de aluminossilicato alcalino em que os alumínio e silício estão ligados em uma estrutura tetraédrica tridimensional (DAVIDOVITS, 1994).

A ativação alcalina de materiais aluminossilicatos pode ser descrita como uma mistura de uma solução altamente básica (hidróxidos e/ou silicatos) e um sólido (com altas proporções de silicato e aluminato reativos). O sólido e o líquido, ou seja, precursor e ativador, podem ser misturados com base em formulações variadas com razões líquido/sólido que variam de 0,2 a 1,0, dependendo da finura do material sólido (SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ E PALOMO, 2011).

Segundo Provis (2018), aglutinantes ativados por álcalis podem se tornar produtos eficazes para a construção civil, se obtidos a partir de matérias-primas locais, em proporções bem formuladas de precursores e ativadores, com controle de qualidade de produção adequado. A escolha da natureza e a concentração dos ativadores precisa levar em consideração a estrutura as propriedades mecânicas dos produtos que se deseja obter, além da sua disponibilidade e o custo (ALVARENGA, 2018).

A química da ativação baseia-se na elevação da alcalinidade do meio para dissolver o silício e o alumínio por hidrólise da superfície das partículas (DUXSON et al., 2007).

A dissolução envolve primeiramente a separação das ligações Na-O, Si-O-Si, Al-O-Al e Al-O-Si. Com o aumento da concentração entre moléculas na fase aquosa formam-se os monômeros. À medida que os monômeros se condensam em grandes redes formam oligômeros, desencadeando a chamada policondensação. A taxa de policondensação é determinada pela dissolução dos íons e a existência das condições necessárias para a precipitação de um gel. Este gel é o principal produto de reação da polimerização, chamado de gel aluminossilicato de sódio hidratado (N-A-S-H), cuja composição química varia

dependendo do material precursor, do tipo de ativador alcalino e das condições de síntese (SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ E PALOMO, 2011).

Algumas fontes de aluminossilicato necessitam de grande energia para possibilitar a quebra de suas ligações, devido a isso, é amplamente utilizada a cura térmica em temperaturas que vão desde 30°C até 85°C. O uso de altas temperaturas aumenta a dissolução dos materiais precursores, potencializando a formação dos géis de reação, garantindo o ganho de resistência e endurecimento inicial (PALOMO et al., 2014). Um aumento elevado da temperatura faz com que as misturas sofram rápida perda de umidade que é um fator importante para que ocorra maior polimerização (BOCA SANTA, 2012).

Segundo Davidovits (1994) as transformações das fases são controladas inicialmente através das relações entre sílica, alumínio e sódio. O tempo necessário para que ocorra a formação da fase gel vai depender das condições de processamento dos materiais precursores, da composição do ativador e das condições de síntese (DUXSON et al., 2006).

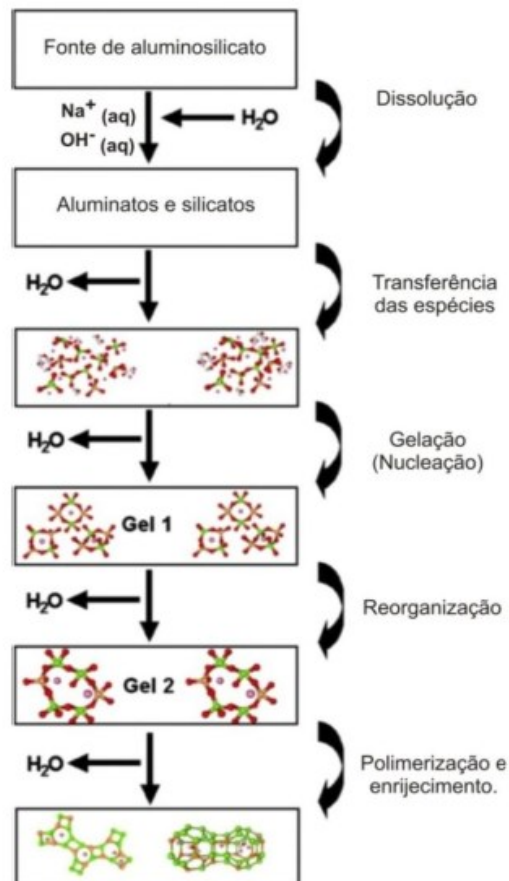
Existe uma característica que difere dois modelos de ativação alcalina com base no teor de cálcio presente na estrutura dos geopolímeros (PALOMO, GRUTZECK E BLANCO, 1999). O primeiro, consiste na composição do material a ser ativado composto por sílica e cálcio correspondendo a 70% da composição. Este sistema com alto teor de cálcio, como as escórias de alto forno, tem como principal produto um aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H). Enquanto sistemas com baixo teor de cálcio, como os à base de metacaulim ou cinzas volantes tendem a gerar um gel aluminossilicato alcalino de sódio hidratado (N-A-S-H) (PROVIS, PALOMO E SHI, 2015).

Diferentemente do que ocorre na hidratação do cimento Portland, na geopolimerização a água não participa na formação de produtos hidratados responsáveis pelo endurecimento da matriz (HARDJITO E RANGAN, 2005). A água consumida durante a dissolução é liberada no processo (GARCIA-LODEIRO, PALOMO E FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015).

2.3 GEOPOLIMERIZAÇÃO

De forma simplificada o início da formação dos geopolímeros caracteriza-se pelo ataque alcalino em materiais amorfos ou vítreos de aluminossilicatos, que acabam estabilizando e endurecendo (GARCIA-LODEIRO, PALOMO E FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; 2015). O modelo conceitual proposto inicialmente por Glukhovsky e adaptado por Duxson et al., (2007) está apresentado na figura 1:

Figura 1 – Modelo conceitual de geopolimerização



Fonte: Adaptado de Duxson et al., (2007)

O mecanismo de geopolimerização inicia-se com a dissolução dos aluminossilicatos em uma solução alcalina com pH maior que 10, cuja alcalinidade elevada se faz necessária para dissolver o silício e alumínio, por hidrólise da superfície das partículas (DUXSON et al., 2007). Os íons cátions sejam K^+ , Na^+ ou Ca^{2+} atuam como balanceadores de carga e catalisadores da reação, dissolvendo dos materiais precursores (VAN JAARVELD, VAN DEVENTER E LORENZEN, 1997).

Conforme Xu e Van Deventer (2002), a dissolução das partículas sólidas de aluminossilicatos depende da concentração alcalina, dos cátions de metal alcalino na solução, da taxa de mistura, do tempo, das propriedades da estrutura e composição das matérias primas.

No estágio de dissolução, as ligações Si-O-Si, Al-O-Si e Al-O-Al são destruídas e liberam moléculas de aluminatos e silicatos, que se aglutinam em forma de monômeros. Os monômeros interagem entre si formando oligômeros, que mais tarde irão sintetizar uma rede 3D de estruturas de aluminossilicatos (DAVIDOVITS, 1994). O tempo da reação é determinado pela disponibilidade de alumínio, conforme menciona Provis e Van Deventer (2014). A estrutura é então condensada com grande liberação de calor (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO E CRIADO, 2004).

Subsequentemente, uma camada de Si-Al é desenvolvida sobre a superfície dos grãos, formando um produto intermediário de reação (denominado gel 1) com alto teor de íons de alumínio. O gel inicial é rico em alumínio devido à alta concentração de alumínio nas idades iniciais da pasta, isso ocorre pois o alumínio é mais reativo que o silício, onde as ligações Al-O são mais fracas que Si-O. (GARCIA-LODEIRO, PALOMO E FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015). A medida que a reação avança, dissolvem-se os íons de sílica, evoluindo a formação de um novo gel (gel 2) rico em sílica.

Após a formação dos géis, é desencadeado o mecanismo de polimerização, onde é formada uma rede polimérica tridimensional responsável pelo desenvolvimento de resistência à compressão e pela variação nas propriedades da matriz cimentícia (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ E PALOMO, 2005).

2.4 PROPRIEDADES E APLICAÇÃO DOS GEOPOLIMEROS

Os geopolímeros oferecem muitas vantagens sobre os materiais tradicionais, principalmente pela capacidade de desenvolvimento de formulações para melhoria de propriedades específicas e desejadas (VAN DEVENTER et al., 2007).

A maior aplicação dessa nova classe de concreto geopolimérico se deu com a construção de uma pista do do Aeroporto Brisbane West Wellcamp (BWWA), em Toowoomba, Queensland, na Austrália. A obra foi construída com,

aproximadamente 40.000 m³ de concreto geopolimérico, segundo Davidovits (2002).

Segundo Van Deventer, Provis e Duxon (2011), em 2006, a empresa australiana Zeobond, lançou comercialmente, em escala piloto, o concreto geopolimérico denominado E-Crete, cujo material precursor é composto de cinzas volantes e de escória de alto forno. O E-Crete pode ser usado em uma variedade de aplicações pré-moldadas, sendo que seu desempenho até excede as especificações de desempenho tradicionais, como resistência química e resistência ao fogo.

O primeiro edifício no mundo a utilizar com sucesso um concreto geopolimérico para fins estruturais é o Global Change Institute em 2015, localizado no campus da Universidade de Queensland. Para esta construção foram necessários 330 m³ de concreto geopolimérico (WAGNERS, 2017).

Os materiais obtidos por ativação alcalina têm melhor comportamento mecânico pois apresentam maior teor de silicatos cálcicos e são mais estáveis do ponto de vista químico, contendo menor quantidade de hidróxido de cálcio que é o produto responsável por grande parte das limitações químicas do concreto. Além disso, apresentam maior durabilidade e atingem estes graus de comportamento muito mais rapidamente que os materiais que utilizam o cimento Portland (DAVIDOVITS, 2002)

A organização estrutural dos geopolímeros confere-lhes propriedades de confinamento iônico e portanto, promovem o encapsulamento de cátions de metais pesados como o ferro, mercúrio, zinco, cobre, chumbo, estanho, arsênio, entre outros, dentro da matriz do próprio geopolímero (BANKOWSKI et al., 2002).

Os geopolímeros podem ainda apresentar propriedades anticorrosivas melhores que os produtos a base de cimento Portland (SINGH E MIDDENDORF, 2020). Badar et al., (2014) relataram que pastas de geopolímeros formuladas com cinzas volantes de baixo teor de cálcio apresentaram menor taxa de corrosão se comparada às pastas de cimento Portland. O geopolímero de cinzas volantes possuem alta alcalinidade, proporcionando a passivação da barra de aço. Gunasekara et al., (2019) estudaram a possibilidade do aço ser protegido com concreto geopolimérico e observaram um bom desempenho dos geopolímeros frente à corrosão por ataque de íons cloretos.

Fernández-Jiménez et al. (2008) apresentaram estudos que mostram que os geopolímeros também mantêm suas boas propriedades mecânicas em altas temperaturas. Duan, Yan E Zhou (2015) avaliaram a resistência à compressão de pastas de cimento portland e geopolímeros aos 3 dias de cura. As amostras submetidas ao ensaio após a exposição de diferentes temperaturas revelaram que pastas de cimento Portland sofrem grande queda na resistência após serem submetidas à altas temperaturas. No entanto, os geopolímeros ganharam resistência em torno de 400 °C. O desenvolvimento da resistência aponta ainda uma queda drástica de quase 100% na pasta de cimento portland após 600°C, além de uma resistência final de 25MPa para pastas de geopolímeros expostas à temperatura de 1000°C.

Aliados à baixa permeabilidade, os produtos de reação formados na geopolimerização não são hidratos cálcicos como nos cimentos convencionais, como consequência têm-se a formação de uma matriz amorfa, mas quimicamente estável. Assim, possuem excelente durabilidade, não sofrendo os processos intensos de degradação por ataques ácidos, soluções de sulfato e ausência de reações do tipo álcali-agregado (apesar do forte ambiente alcalino da matriz) (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2008).

Vale ressaltar que Davidovits (2002) definiu possíveis aplicações dos materiais em função das razões Si/Al envolvendo maior ou menor intervenção tecnológica.

- Para relações Si/Al mais baixas, tem-se a obtenção de materiais de baixo custo, para utilização em grandes quantidades. Nestes produtos as matérias primas de base podem ser, além dos metacaulins, as escórias granuladas, as cinzas volantes e, em termos gerais, todos os aluminossilicatos em que a razão atômica Si/Al varie de 1 a 3. Ex: tijolos, cerâmicas, encapsulamento de resíduos tóxicos, além da produção de argamassas e concretos com baixa emissão de CO₂.
- Com o aumento da razão atômica Si/Al (até 35), vão-se obtendo materiais com maior caráter polimérico, formando cadeias mais largas e, portanto, mais adequadas a outro tipo de aplicações. Ex: compósitos com fibras resistentes ao fogo e às altas temperaturas.

2.5 PRECURSORES

Geralmente, qualquer material que contém grandes quantidades de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) pode ser usado como precursor na preparação de ligantes álcali ativados (MOGHADAM, AJALLOEIAN E HAJIANNIA, 2019). Segundo Provis, Palomo e Shi (2015), os materiais precursores são estruturalmente desordenados (amorfos) e podem apresentar características vítreas, como nas cinzas volantes e escórias de alto forno, ou apresentar estruturas em camadas provocadas por tratamentos térmicos, como no metacaulim e nas outras argilas calcinadas. O teor de cálcio disponível nos precursores tem influência direta na microestrutura dos materiais álcali ativados.

Apesar da semelhança nas características macroscópicas entre os geopolímeros formulados com diferentes fontes de aluminossilicatos, o produto final varia consideravelmente em função da microestrutura e das propriedades físicas, mecânicas, químicas e térmicas dos precursores. A grande variabilidade encontrada na composição química das diversas fontes de materiais precursores dificulta a comparação de dados encontrados na literatura, tornando difícil prever o mecanismo de polimerização (SINGH E MIDDENDORF, 2020).

A razão molar entre o $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ presente nos materiais precursores afeta significativamente o grau de polimerização (PIMRAKSA et al., 2011). Um aumento na relação Si/Al nas misturas ativas tende a gerar efeitos positivos na resistência mecânica (OZER E SOYER-UZUN, 2015).

Nazari, Bagheri e Riahi (2011) verificaram que partículas mais finas com elevada área superficial tendem a formar estruturas mais densas e, portanto, mais resistentes. Portanto, a determinação do tamanho médio das partículas é um fator importante para seleção de um material precursor.

Existe um enorme potencial nos materiais obtidos por ativação alcalina, pois estes permitem a incorporação de um vasto leque de agregados na fabricação de concretos e argamassas. Xu e Van Deventer (2003) explicam que mais de 65% da crosta terrestre consiste em materiais formados por Al-Si, dessa forma é pertinente a utilização dos minerais à base de Al-Si para o estudo de geopolímeros.

2.5.1 Resíduo de Carvão Mineral

O carvão é composto de hidrocarbonetos derivados da decomposição de matéria orgânica ao longo de milhões de anos. O rejeito de carvão é um resíduo sólido deixado no processo de mineração de carvão. É um subproduto problemático gerado a partir do processo de beneficiamento de carvão. Este material representa cerca de 10 a 15% em massa da produção de carvão. O rejeito coletado na China atingiu recentemente 4,5 bilhões de toneladas e a produção mundial é de cerca de 5 bilhões de toneladas por ano, além disso, seu estoque está crescendo a uma taxa de 200 milhões toneladas por ano (LI et al., 2016; HUANG et al., 2017).

Enormes quantidades de rejeito proveniente do processo de mineração de carvão foram armazenadas durante décadas de produção, exigindo grandes terras agrícolas para sua destinação, causando graves impactos ambientais como chuva ácida, poluição de aquíferos e poluição atmosférica (ZHANG et al., 2015).

A região carbonífera do estado de Santa Catarina no Brasil (do rejeito em estudo) é a que apresenta maiores transtornos relacionados aos rejeitos de carvão. Isto se deve às seguintes razões: mineração subterrânea mecanizada, grande volume de produção e características de suas jazidas, devido à presença do mineral pirita intercalado nas camadas de carvão. Além disso, as camadas de carvão são intercaladas no perfil litológico por folhelhos carbonosos, folhelhos, siltitos e tem em média entre 50 e 65% de cinzas, o que acarreta em um carvão de baixo poder calorífico (AMARAL FILHO, 2014).

Devido às características geológicas, o carvão necessita ser beneficiado para atingir os padrões de combustão em termoelétricas. De todo o carvão beneficiado, uma média de 60-70% da massa original é disposta em módulos de rejeito. Esses módulos são caracterizados por conter rochas sedimentares associadas ao carvão mineral e nódulos de pirita (KALKREUTH et al., 2010). Os módulos de rejeitos ocupam grandes áreas e possuem aproximadamente 6-8% de enxofre, predominantemente na forma do mineral pirita (FeS_2). A pirita se oxida na presença de oxigênio e água, gerando elevadas vazões de drenagem ácida de mina AMARAL FILHO, 2014).

Vale ressaltar que as cinzas das termoeletricas são aproveitadas integralmente na produção de cimentos e materiais cerâmicos. Portanto, o principal problema ambiental dentro da cadeia produtiva do carvão mineral de Santa Catarina diz respeito aos rejeitos do beneficiamento. Segundo dados estatísticos da ABCM, Associação Brasileira de Carvão Mineral (2013), estima-se que em 2012 foram gerados 5 milhões de toneladas de rejeitos no Brasil, sendo Santa Catarina responsável por 80% desta geração. A consequência foi um imenso impacto ambiental, comprometendo uma área superior a 6.000 ha e os recursos hídricos locais.

A gravidade da situação e área de abrangência levaram a região carbonífera do sul de Santa Catarina a ser enquadrada pelo Decreto Federal 86.206 de 1980 como a 14ª Área Crítica para efeito do “Plano Nacional para Controle da Poluição Ambiental”. O Governo Federal, o Governo Estadual e 22 empresas mineradoras de carvão de Santa Catarina foram condenados em sentença da Justiça Federal, em janeiro de 2000, a promover toda a recuperação ambiental da região afetada pela mineração (AMARAL FILHO, 2014).

Desde então, as empresas carboníferas do estado, juntamente com o poder público, vêm apoiando e investindo em pesquisas que reduzam a quantidade de resíduos gerados e dar um novo destino aos que estão dispostos (AMARAL FILHO, 2014).

2.5.1.1 Características

O resíduo bruto ou in natura é considerado um material comercialmente inútil e contém principalmente SiO_2 e Al_2O_3 inativos (com traços de Fe, S, Ca e Mn) que requerem ativação por meio de técnicas como calcinação e/ou adição de CaO durante a calcinação, ou ainda a ativação mecânica (MOGHADAM, AJALLOEIAN E HAJIANNIA, 2019). A ativação mecânica não apenas reduz o tamanho das partículas e desidrata as argilas, mas também desencadeia as transformações da estrutura cristalina (LIU E LING, 2018).

Ding et al. (2002) estudaram o efeito da ativação mecânica na estrutura e atividade pozolânica do rejeito de carvão, e descobriu que o grau de desidroxilação aumenta com o tempo de moagem. Guo (2005) perceberam aumento na atividade pozolânica com a diminuição do tamanho dos grãos, e

revelou que quando o tamanho de partícula atinge uma certa finura, a tendência de aumento da reatividade diminui. Este aspecto deve-se à aglomeração das partículas no processo de moagem. Portanto, é necessário controlar o tempo de moagem para evitar desperdício de energia.

Este rejeito é caracterizado pelo alto teor de cinzas e baixo teor de carbono. Devido a várias condições de formação em cada região, os constituintes mineralógicos dominantes geralmente são illite, caulinita e quartzo (MOGHADAM, AJALLOEIAN E HAJIANNIA, 2019; ZHANG E LING, 2020).

De acordo com a ASTM C618, o rejeito de carvão só é considerado um material pozolânico desde que a porcentagem de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ seja superior a 70% (ZHANG E LING, 2020).

O rejeito com alto teor de aluminossilicato amorfo têm capacidade de ser usado como precursor na preparação de materiais álcali ativados. No entanto, alguns pesquisadores relataram que devido ao baixo teor de cálcio a resistência à compressão do geopolímero produzido com este rejeito é baixa em comparação com os materiais álcali ativados baseados nas escórias de alto forno (MOGHADAM, AJALLOEIAN E HAJIANNIA, 2019).

2.5.1.2 Resíduo de carvão e a geopolimerização

Estudos recentes sobre subprodutos da mineração de carvão tem como foco principal o uso desses materiais para a suplementação pozolânica por meio de sistema geopoliméricos (CAO et al., 2016), como agregados miúdos ou graúdos (DONG et al., 2015), ou como matéria prima para a produção de tijolos (LUO et al., 2020). Essas possíveis aplicações reduziriam problemas de caráter ambiental, além de utilizarem menos área de terra para disposição final.

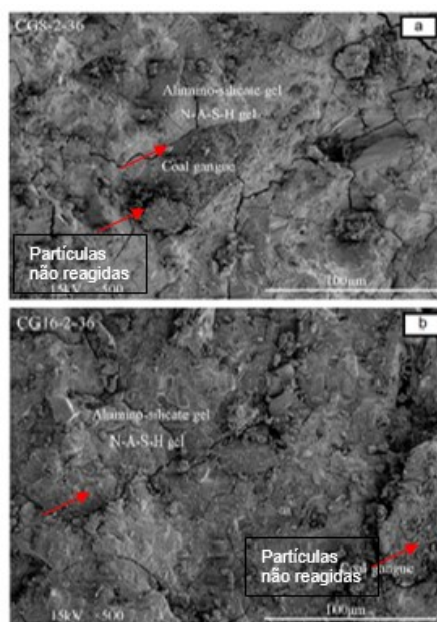
Ma et al. (2019) produziram argamassas contendo carvão ativado e escórias de alto forno. Traços com 100% do rejeito de carvão mineral atingiram 34,51 MPa de resistência à compressão e 6,54 MPa de resistência à flexão. As misturas com incorporação de teores de escória de 10%, 20%, 30%, 40% e 50% obtiveram um aumento da resistência à compressão aos 28 dias em 17,42%, 28,28%, 42,22%, 59,08% e 68,15%.

Cheng et al. (2018) exploraram os impactos de cinco módulos de hidróxido de sódio (8, 10, 12, 14 e 16 M); quatro razões em massa de hidróxido de sódio e silicato de sódio (1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5) e sete razões líquido sólido (0,28; 0,30; 0,32; 0,34; 0,36; 0,40). Os resultados mostraram que os valores de resistência à compressão em 1 dia dos módulos 8M, 10M, 12M e 16M excederam 50% da resistência à compressão de 28 dias e os valores de resistência à compressão de 3 dias, excederam 85% dos valores de resistência à compressão de 28 dias. Em outras palavras, as amostras têm alta resistência inicial, o que demonstra que a polimerização geológica ocorre nos estágios iniciais.

Em relação as razões líquido/sólido, Cheng et al. (2018) constataram que o aumento das razões apresentou decréscimos de resistência na idade inicial (1 dia). A resistência à compressão em 3 dias atinge o máximo quando a razão líquido/sólido chega a 0,30, à medida que a razão líquido/sólido aumenta, a resistência à compressão diminui. Razões inferiores levam à estruturas mais densas provocando maior resistência inicial.

Embora os geopolímeros produzidos com rejeito de carvão tenham uma estrutura densa, existem muitas partículas de carvão que não reagem no momento da geopolimerização conforme a figura 2.

Figura 2 – Microestrutura após polimerização: a) 8 M b) 16 M



Fonte: Cheng et al., (2018)

De acordo com a análise de imagens, os geopolímeros com rejeito de carvão são a mistura de géis N-A-S-H + aluminossilicatos e partículas de rejeito parcialmente não reagidas. As partículas que não reagiram, aumentaram a porosidade e reduziram a intensidade da polimerização. À medida que o módulo de hidróxido aumenta, a rugosidade da superfície dos geopolímeros aumenta e ocorrem fases de gel na superfície de partículas de carvão não reagidas o que indica a geração de mais produtos de polimerização. Como resultado, a resistência à compressão dos geopolímeros é aprimorado (CHENG et al., 2018).

Koshi et al. (2019) produziram geopolímeros à base de resíduo de carvão, resíduo de lama vermelha e cinzas volantes. O geopolímero sintetizado pela combinação de ganga de carvão, cinzas volantes e lama vermelha ofereceram valores de resistência mais elevados (até 5,7MPa) a uma temperatura de cura inferior a 80°C. Os autores concluíram que temperaturas mais altas podem ser prejudiciais à resistência desenvolvimento de geopolímeros devido ao formação de grandes vazios deixados para trás pela rápida evaporação e remoção de matéria orgânica.

Argamassas álcali ativadas contendo resíduos de carvão e escória de alto forno foram produzidas por Ma et al. (2019), conforme citado anteriormente. Constatou-se a formação de uma matriz densa originada pelos géis N-A-S-H e aglomerados, estes, constituintes de partículas de carvão não reagidas que desempenharam um papel de enchimento na estrutura. Quando o teor de escória atingiu 30% os principais produtos de reação mudaram de géis N-A-S-H para géis C-A-S-H, por conta do aumento do teor de cálcio no sistema. Ainda, através da análise EDS constatou-se o aumento do pico de cálcio com o aumento do teor de escória, enquanto o valor de pico do elemento alumínio diminui.

Frasson (2018) evidenciou a possibilidade de valorização de resíduos de mineração produzindo pastas e argamassas geopoliméricas. A argamassa contendo 100% de lama da bacia de decantação apresentou resultados de resistência à compressão e módulo de elasticidade com valores de 39,42 MPa e 21,86 GPa respectivamente. Esse valor pode estar relacionado com a baixa porosidade apresentada por essa argamassa (9,6%), que indica a formação de matriz cimentícia mais densa e resistente.

2.5.2 Resíduo de Vidro

Segundo o Manual Técnico do Vidro Plano para Edificações oriundo da Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro (ABIVIDRO) não há informações precisas sobre a origem do vidro, ou de sua fabricação. Estudos indicam a existência de artefatos desse tipo na Mesopotâmia desde o século 5º a.C., ou no Egito desde o século 4º a.C. Contas de vidro esverdeado foram encontradas em tumbas de faraós egípcios, marcando o início da fabricação intencional de vidro.

Com os avanços no processo de fabricação do vidro, em 1950, foi desenvolvido o processo de fabricação por flutuação da massa de vidro sobre um banho de estanho, no qual o produto final denominou-se vidro float, tal como é produzido nos dias atuais. Estima-se que cerca de 70% da produção total de vidros é usada na construção civil no Brasil, principalmente em novos edifícios ou renovação de fachadas (ABIVIDRO, 2016).

O vidro pode ser reciclado várias vezes sem alteração considerável de suas propriedades químicas e físicas. O panorama internacional, relata que nos EUA, são produzidos 12,5 milhões de toneladas anualmente, dos quais apenas 20% são reciclados. Em Hong Kong, nos anos 2000, 64.000 toneladas de vidro foram geradas por ano e apenas 12,5% (8 mil toneladas) foram reaproveitadas ou recicladas, enquanto no Brasil são descartados cerca de 21,6 mil toneladas de vidro laminado apenas advindos da indústria automobilística (LUHAR et al., 2019).

Apesar do vidro ser um material 100% reciclável, pesquisas realizadas pelo CEMPRE, Compromisso Empresarial para Reciclagem em 2009, mostram que o índice de reciclagem do vidro no país está em torno de 45%. O baixo custo de produção a partir da matéria-prima e o baixo valor agregado deste produto para os catadores e cooperativas de reciclagem, tornam o vidro um material com pouco investimento, originando mais iniciativas de reaproveitamento do material, o que ainda é inexpressivo diante da quantidade produzida anualmente.

2.5.2.1 Características

O vidro é formado pelo processo de fusão de suas matérias-primas (carbonato de sódio, sílica e carbonato de cálcio) em temperaturas de 1600° a 1800°C e posteriormente por um rápido resfriamento (XIAO et al., 2020). Em seguida, o vidro passa pelo recozimento, que é responsável pelo alívio de tensões internas provenientes do processo. Após o recozimento do vidro, o mesmo é resfriado até temperatura ambiente, inspecionado e pronto para ser cortado e comercializado (SPRICIGO, 2017).

Existem vários tipos de vidros, dependendo dos diferentes aditivos usados em sua produção como sódio, cálcio, alumínio e magnésio (DADSETAN, et al., 2021). De acordo com a Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro, a ABIVIDRO (2016), o vidro pode ser classificado em três tipos, de acordo com a composição química:

- vidro boro-silicato: utilizados em utensílios domésticos resistentes a choques térmicos;
- vidro sodo-cálcico: utilizado em embalagens, de forma geral (garrafas, potes etc.) e o chamado vidro plano, aplicado na indústria automobilística, construção civil e em eletrodomésticos;
- vidro ao chumbo: utilizado em peças que requerem mais brilho, função atribuída à adição de chumbo, como copos, taças, cálices, ornamentos etc.

Os vidros do tipo sodo-cálcico representam cerca de 90% do total produzido. O vidro possui grandes quantidades de SiO_2 e CaO (acima de 70%) apresentando estrutura amorfa e natureza homogênea. Devido à sua estrutura, pode ser utilizado de forma otimizada como material pozolânico, como aglutinante na substituição parcial do cimento, como agregado fino (efeito filler) para concretos, ou ainda como precursor na produção de sistemas geopoliméricos (ARULRAJAH et al., 2016).

A geração do vidro plano utilizado na indústria da construção civil e também nesta pesquisa, inicia-se com a lapidação das chapas de vidro sodo-cálcico, cujo mecanismo apara as extremidades, evitando o acabamento cortante das chapas. A água é indispensável no processo de lapidação e no polimento do vidro, pois ameniza o atrito e a temperatura das peças durante o processo, no intuito de prolongar a durabilidade e evitar que as chapas se quebrem pelo atrito excessivo (SANTOS, 2016).

Os resíduos oriundos de corte e/ou beneficiamento dos vidros, não têm um destino definido, são geralmente descartados em aterros sanitários. Apesar de ser um material inerte, se dispostos em rios, provocam turbidez da água, assoreamento e podem aumentar o potencial hidrogeniônico (pH) (LUZ E RIBEIRO, 2005).

2.5.2.2 Resíduo de vidro e a geopolimerização

O mecanismo de ativação alcalina do pó de vidro é instável quando em contato com o NaOH. A fração do vidro reagida se dissolve e os íons hidroxila (OH) interrompem as ligações Al-O-Al, Si-O-Al e Si-O-Si resultando na formação de grupos Al-OH e Si-OH com capacidade de condensação e contribuição para a produção de um gel de aluminossilicato alcalino (XIAO et al., 2020).

De acordo com estudos, a eficiência de geopolímeros derivados de resíduos de vidro está relacionada com a distribuição do tamanho das partículas, temperatura de cura, concentração da solução alcalina e os materiais fontes de alumina, sendo que pode ocorrer a geopolimerização mesmo sem a fonte de alumina (CYR, IDIR E POINOT, 2012).

Christiansen (2013) produziu geopolímeros com resíduos de vidro isoladamente. Os materiais formados apresentaram valores de resistência variando de 7,5 a 57MPa em 28 dias, o maior dos quais (57 MPa) foi obtido pela reação de vidro de 3,5mm e 10mols de solução de hidróxido de sódio curados a 80° C. No entanto, estudos anteriores sugeriram que possa existir um limite de temperatura para geopolímeros a base de vidro e a temperatura ideal de cura seria entre 40°C e 80°C.

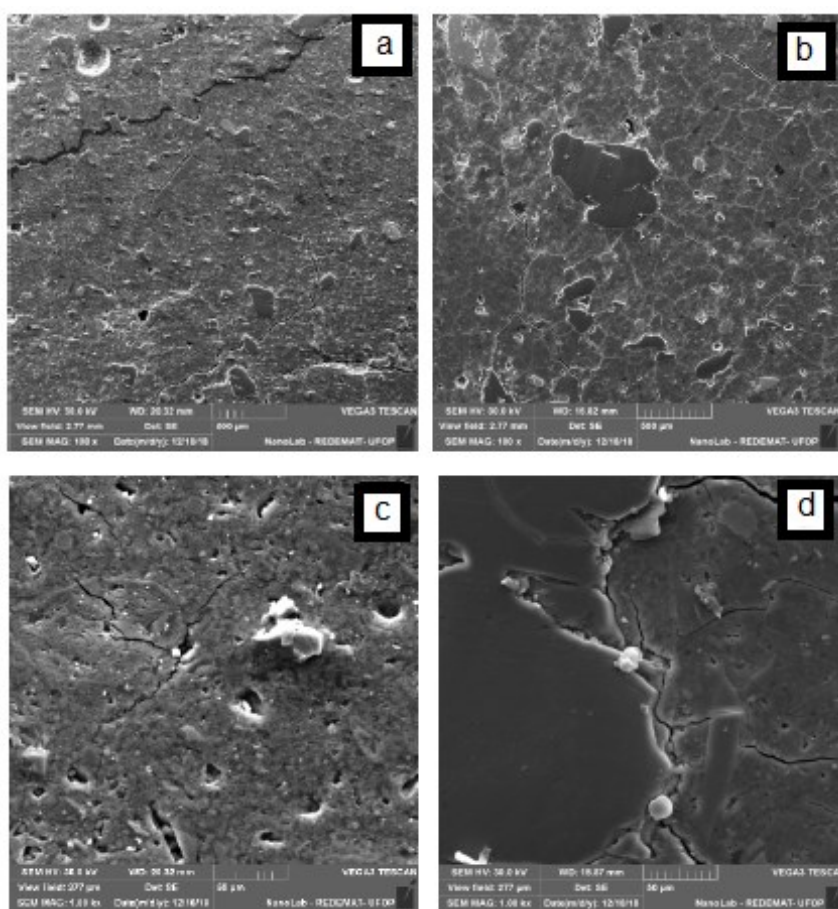
Spricigo (2017) avaliou geopolímeros com resíduo de vidro plano e uma fonte complementar de alumina. A resistência aos 7 dias de cura foi de 2,37MPa, aos 14 dias chegou a 14,83MPa e aos 90 dias de cura em torno de 47,02MPa. Dentre as variáveis escolhidas pelo autor, o resíduo de vidro plano e o silicato de sódio influenciaram positivamente na resistência, enquanto que o NaOH prejudicou.

Fagundes (2019) produziu geopolímeros composto de resíduo de vidro e resíduo de lama vermelha. Os corpos de prova foram rompidos aos 10, 28 e

56 dias em três diferentes razões molares ($\text{Si}/\text{Al} = 4, 5 \text{ e } 6$) e em três condições de concentração molar da solução ativadora ($\text{NaOH} = 6, 8 \text{ e } 10\text{M}$). Foi verificado que os valores médios de resistência à compressão crescem na medida que aumentou-se a razão molar (Si/Al) e a concentração da solução ativadora. Constatou-se ainda que em mais de 60% dos traços experimentados, foram observadas quedas de resistência mecânica entre as idades de 28 para 56 dias.

A morfologia das pastas geopoliméricas de Fagundes (2019) estão apresentadas na figura 3 abaixo:

Figura 3 – Morfologia após geopolimerização



Fonte: Fagundes (2019)

Observa-se, em todas as imagens da figura 3, estruturas com fissuras, poros de diferentes tamanhos e partículas não reagidas, porém, nota-se que, na pasta com menor concentração molar (a e c), a porosidade apresenta-se mais acentuada. Essa observação vai ao encontro do ensaio de absorção. No ensaio de absorção de água, a pasta com 6M apresenta uma maior absorção de água

se comparada à pasta 10M. A utilização de solução ativadora com maior concentração molar sugere um grau de reação mais elevado e, conseqüentemente, uma pasta mais coesa, com menor porosidade e maior resistência mecânica (FAGUNDES, 2019).

Xiao et al. (2020) testaram geopolímeros produzidos com resíduo de vidro e cinzas volantes curado à temperatura ambiente e a uma temperatura de 60°C. Os resultados mostraram que o tempo de pega das misturas curadas à temperatura ambiente estava acima de 24 horas e a resistência em 28 dias ainda era fraca, indicando uma taxa de geopolimerização extremamente lenta. Já as amostras curadas à 60 °C eram fortes o suficiente para serem desmoldadas após 24h.

Xiao et al. (2020) relataram ainda que o uso insuficiente de ativador alcalino (NaOH) pode gerar uma dissolução incompleta de matérias-primas e portanto menor grau de geopolimerização. No entanto, a ativação alcalina em excesso bloqueia o desenvolvimento da resistência, reduzindo a atividade dos íons e impedindo a precipitação de novas fases sólidas, concluindo que para os geopolímeros feitos por 5M e 7,5M de NaOH, a quantidade de álcalis no sistema estava perto do equilíbrio onde o NaOH poderia garantir o grau de geopolimerização mas não limita a reatividade do resíduo devido ao blindagem eletrostática.

Como o vidro apresenta grande quantidade de sílica amorfa têm-se realizado um grande número de estudos sobre sua utilização em geopolímeros, apesar de várias contradições serem encontradas na literatura devido aos diferentes processos de fabricação do vidro original (DADSETAN, et al., 2021). A maioria dos estudos concorda com a baixa solubilidade do pó de vidro na rede geopolimérica.

2.6 ATIVADORES ALCALINOS

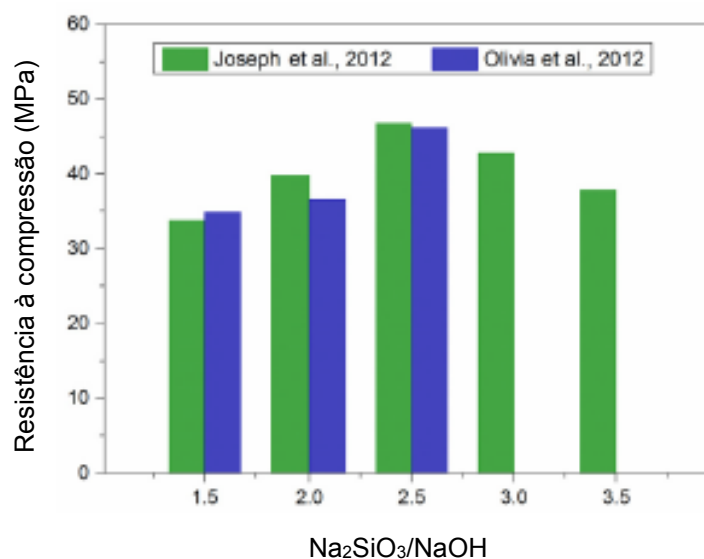
Os ativadores são responsáveis por exercerem função de ligante geopolimérico, extraíndo e ativando os átomos de Si e Al. O tipo de ativador alcalino e suas concentrações governam o processo de polimerização (SINGH E MIDDENDORF, 2020).

A concentração alcalina desempenha um papel importante na reação do geopolímero e conseqüentemente no desenvolvimento da resistência. Com o aumento da concentração de álcalis a relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ também aumenta, contribuindo mais efetivamente na formação de geopolímero. A alta molaridade de álcalis, eleva o pH favorecendo o desenvolvimento da fase amorfa. Em concentrações mais baixas de álcalis (menor razão Na/Al), a dissolução dos íons de sílica e alumínio é insuficiente. Isso causa redução no grau de geopolimerização e nas propriedades mecânicas (HUSEIEN et al., 2018).

A diferença mais aparente entre os materiais geopoliméricos e um cimento Portland tradicional é que o endurecimento do cimento é induzido simplesmente pela mistura com água, enquanto que os geopolímeros requerem a adição de um componente alcalino na forma aquosa (PROVIS E BERNAL, 2014). Os ativadores tradicionais são os hidróxidos (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH) e os silicatos (Na_2SiO_3 e K_2SiO_3), podendo ser utilizados separadamente ou em conjunto para a ativação (XU et al., 2010).

A combinação de silicato de sódio (Na_2SiO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) é mais comumente utilizada como ativador alcalino (HARDJITO et al., 2004). Embora se tenha uma variedade de razões molares $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ (de 0,4 a 4,5) foram adotados por alguns pesquisadores, as relações $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 2 e 2,5 como mostrado na figura 4.

Figura 4 – Influência das razões molares $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ na resistência à compressão



Fonte: Zhang et al (2020)

Especialmente, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2,5$ foi aceita e adotada por grande número de pesquisadores como Joseph e Mathew (2012), Olivia et al. (2012), Castel e Foster (2015), Okoye et al. (2016) como a melhor relação referência.

Se tratando de custo, as soluções à base de sódio são as mais indicadas (ZHANG et al. 2020). Misturas ativadas por hidróxido podem apresentar maior trabalhabilidade do que os ligantes ativados por silicatos, porque a viscosidade de soluções concentradas de hidróxido alcalino é muito menor do que o das soluções de silicato alcalino (PROVIS E BERNAL, 2014). Zhang et al. (2020) citaram as três molaridades de soluções de NaOH adotadas por pesquisadores: 10M, 12M e 14M e concluíram que maiores concentrações são ideais para acelerar o processo de geopolimerização, potencializando a dissolução dos materiais precursores.

Segundo Palomo et al. (1999) a solução alcalina contendo apenas silicatos solúveis promove uma taxa de reação mais rápida do que em relação a soluções com hidróxidos para produção de geopolímeros. O hidróxido alcalino é utilizado para o processo de dissolução, enquanto o silicato alcalino atua como ligante, reagente e dispersante ou plastificante.

A natureza da solução ativadora pode influenciar no desenvolvimento da resistência do geopolímero, bem como a quantidade de íons hidroxilas, que são responsáveis por quebrar as ligações entre Si-O-Si, Si-O-Al e Al-O-Al, presentes na fase vítrea, para formar os grupos Si-OH e Al-OH e, posteriormente, condensar-se originando o gel aluminossilicato (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ E PALOMO, 2005). Portanto, um aumento na concentração molar da solução resulta em geopolímeros com forte aderência da fase gel (XU E VAN DEVENTER, 2003).

2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sabe-se que os geopolímeros podem ser produzidos a partir de resíduos minerais reciclados. A introdução e o amplo uso de cimentos geopoliméricos com baixo teor de CO_2 reduziriam as emissões de dióxido de carbono das indústrias de cimento. Se comparado ao cimento portland, os geopolímeros apresentam-se melhor avaliados quando analisados do ponto de vista ecológico.

Entretanto, os geopolímeros também possuem suas desvantagens, como o custo elevado para a produção em relação ao concreto, que resulta em menor interesse em sua utilização e o surgimento de eflorescências, que pode exceder a resistência à tração de ligantes endurecidos e gerar danos estruturais (SCOLARO, 2019).

Apesar da grande quantidade de pesquisas realizadas em todo o mundo, alguns aspectos necessitam de uma melhor compreensão. Entre os principais, destacam-se o completo entendimento do processo de geopolimerização e dos produtos formados a partir do uso de diferentes precursores e diferentes formas de ativação.

Perante os precursores, tem-se um amplo conhecimento para os materiais tradicionais com cinzas volantes e metacaulim. Demais fontes de aluminossilicato, que normalmente apresentam uma maior quantidade de impurezas apresentam um processo de geopolimerização não totalmente compreendido, como é o caso dos resíduos de carvão e vidro, assim como seus produtos formados no momento da geopolimerização. Isso se deve principalmente às características de reatividade dos materiais e da presença de diferentes óxidos, que podem causar diferentes reações e produtos.

Em relação as diversas formas de ativação, os estudos baseiam-se na utilização do hidróxido e silicato de sódio, onde o silicato apresenta uma taxa de reação mais rápida e eficiente. Apesar disso o mesmo necessita de um elevado consumo energético e representativa emissão de CO₂, além do seu elevado custo. No entanto, não se tem um amplo conhecimento das partículas que são dissolvidas e as não reagidas, o que dificulta a compreensão dos produtos formados.

Com base nas diversas publicações com os mais variados focos de estudo, percebe-se a complexidade de entendimento da natureza e composição química da matéria-prima e como influencia no desenvolvimento da fase gel e conseqüentemente da resistência à compressão. Os principais resultados divulgados por autores selecionados são apresentados na tabela 1.

As siglas adotadas representam: RC (resíduo de carvão), RV (resíduo de vidro), CV (cinza volante), RLV (resíduo de lama vermelha), FM (fíler mineral), E (escória), MK (metacaulim), LA (lodo de anodização de alumínio), HS (hidróxido de sódio), SS (silicato de sódio), SP (silicato de potássio), HP

(hidróxido de potássio). Quanto aos tipos de cura, foram denominadas em A (ambiente com controle de temperatura e umidade) e B (estufa) onde a temperatura em °C e a duração em horas estão entre parênteses.

Tabela 1 – Síntese de estudos desenvolvidos

Autor e ano	Composição	Estudo	Resistência à compressão (MPa)	Idade (dias)	Tipos de cura	Corpo de prova (mm)
Spricigo, 2017	RV + LA + HS + SS	Pasta	0,32 a 47,02	7, 28 e 90	B (45°C)	cilíndrico 50x100
Cheng et al., 2018	HS + SS + RC	Pasta	20 a 75	1, 3, 7 e 28	A	cúbico 40x40x40
Alvarenga, 2018	RV + MK + HP + SP	Pasta	25 a 36	1, 7 e 28	A e B (40°C/24h)	cilíndrico 21,6x43,2
Huang et al., 2018	HS + SS + RC + E	Argamassa	16,34 a 60	3, 28, 60	A	prismático 40x40x160
Frasson, 2018	HS + SS + RC + MK	Pasta	1,65 a 70	1, 7 e 28	B (50°C/24h)	cilíndrico 50x100
Koshy et al., 2019	SS + RC + RLV + CV	Pasta	1 a 8	1	B (80, 300, 500, 800°C/2h)	cilíndrico 40x100
Ma et al., 2019	HS + SS + RC + E	Argamassa	34,51 a 60,41	28	A	prismático 40x40x160
Grillo, 2019	RV + FM + LA + HS + SS	Pasta	2 a 18	7, 28 e 90	A	cilíndrico 50x100
Fagundes, 2019	RV + RLV + HS	Pasta	9,70 a 43,10	10, 28 e 56	A e B (75°C/10 dias)	prismático 40x40x160
Zhang et al., 2020	RC + HS + SS	Pasta	8,55 a 17,85	7	A	cilíndrico 50x100
Ma et al., 2020	HS + SS + RC + E	Concreto	23,55 a 66,80	28 e 90	A	cúbico 100x100x100
Catauro et al., 2020	MK + RV + HS + SS	Pasta	18 a 39	28	B (50°C/24h)	cilíndrico 21x32
Xiao et al., 2020	RV + CV + HS	Pasta	34,5	3, 7, 14 e 28	A e B (60°C/24h)	cilíndrico 20,5x50
Dadsetan et al., 2021	MK + RV + HS + SS	Pasta	2 a 16	7, 28 e 90	A	não informado

Sendo: RC (resíduo de carvão), RV (resíduo de vidro), CV (cinza volante), RLV (resíduo de lama vermelha), FM (fíler mineral), E (escória), MK (metacaulim), LA (lodo de anodização de alumínio), HS (hidróxido de sódio), SS (silicato de sódio), SP (silicato de potássio), HP (hidróxido de potássio). Tipos de cura: A (ambiente) e B (estufa). **Fonte: Autora (2021)**

A presente revisão de literatura permitiu identificar que os geopolímeros representam uma classe alternativa de materiais com possibilidade de substituição, mesmo que em escala reduzida, ao uso de cimento Portland, em decorrência do uso de materiais precusores obtidos com reduzido teor de geração de gás carbônico.

As propriedades aglutinantes e mecânicas e os produtos finais formados são desenvolvidas a partir da ativação alcalina através de uma gama de materiais ricos em óxidos de silício e alumínio. Dentre eles, os resíduos de carvão e vidro mostraram-se atrativos por alguns fatores: (i) suas características físicas e químicas; (ii) disponibilidade graças a uma parceria com a Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina; (iii) por se tratar de resíduos industriais de reaproveitamento, sem valor agregado.

Quanto as soluções ativadoras necessárias a ativação alcalina em grande maioria são utilizados o hidróxido de sódio e o silicato de sódio. O hidróxido de sódio apresenta a vantagem de menor custo para sua aquisição e a um maior consentimento quanto à sua influência no mecanismo de ativação. Já o silicato pode ser utilizado para obter uma taxa de reação mais rápida. Porém, o custo de aquisição é um limitador.

No que tange à cura térmica, a literatura indica que pode ser conduzida em estufa com temperaturas de até 80°C com duração usualmente entre 2 horas e 24 horas, e/ou câmaras climatizadas com controle de temperatura e umidade. Em seguida os materiais são desmoldados e mantidos em cura ambiente ou úmida até a idade dos ensaios.

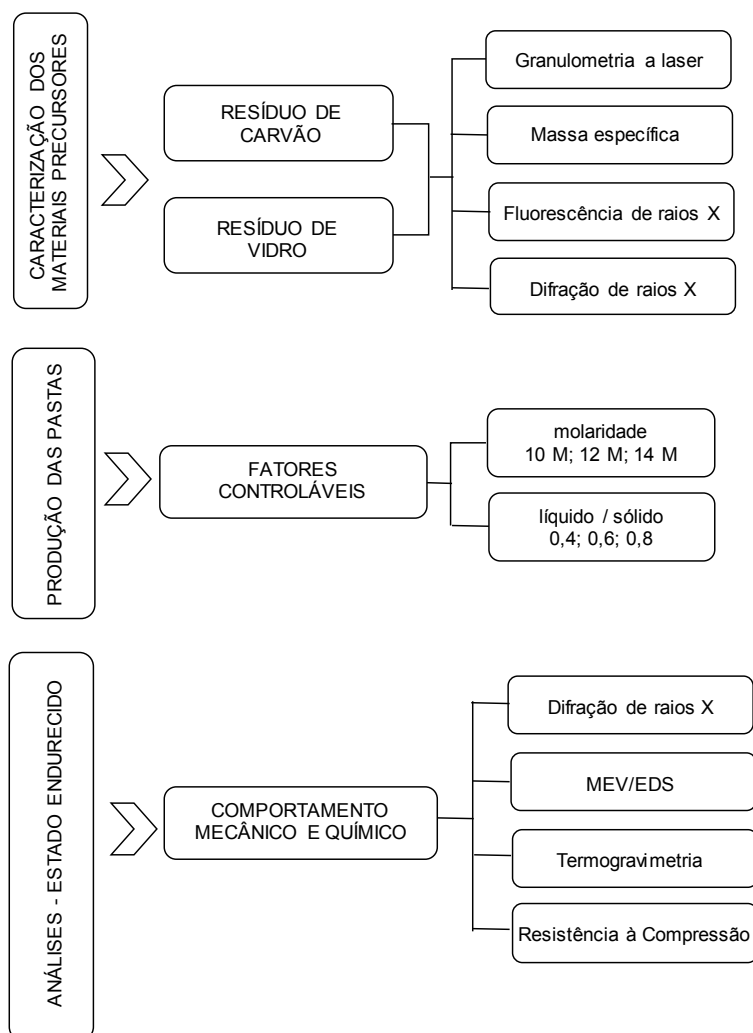
De posse dessas informações, delineou-se o programa experimental reportado nesta dissertação de mestrado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Com o intuito de atingir os objetivos propostos, neste capítulo, serão descritas as caracterizações das matérias-primas e demais materiais, metodologias, assim como os equipamentos utilizados para síntese dos geopolímeros. Na figura 5 é apresentado o fluxograma das atividades que norteiam o programa experimental.

Figura 5 – Programa experimental



Fonte: Autora (2021)

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Materiais Precursores

A metodologia incluiu a coleta e a caracterização do rejeito de carvão proveniente da região carbonífera de Criciúma, em Santa Catarina. A coleta foi realizada em vinte locais distintos com profundidade de 0,5 m da superfície onde o material está disposto chamado “depósito de rejeitos” conforme figura 6. Foram coletados aproximadamente 50 kg de material úmido, por meio de equipamentos manuais.

Figura 6 – Depósito de rejeitos



Fonte: Autora (2021)

O resíduo de vidro foi obtido pelo corte e lapidação de vidro plano de uma vidraçaria de médio porte localizada em Curitiba no Paraná, conforme a figura 7.

Figura 7 – Obtenção do resíduo de vidro



Fonte: Autora (2021)

Após a coleta, os resíduos de carvão e vidro foram secos em estufa à temperatura de 100°C por 24 horas, misturadas e quarteadas seguindo o estabelecido na NBR 10007 (ABNT, 2004) e posteriormente submetidas às operações de caracterização.

O beneficiamento do rejeito de carvão consistiu no processo de cominuição iniciado pelo triturador de mandíbulas. Processo utilizado para moagem de materiais duros ou semiduros, caracterizado por uma moagem rápida, reduzindo os grãos do material para tamanhos menores e auxiliando a próxima etapa de moagem. Após o triturador de mandíbulas o material foi conduzido para o moinho de discos. Esta etapa foi realizada em lotes de aproximadamente 300 gramas de material de cada vez, devido ao limite do funil de carregamento, limitando o tamanho nos grãos em passantes na peneira 0,6mm. A fim de reduzir a granulometria, o resíduo de carvão ainda passou pelo moinho de panelas por 60 segundos. Os moinhos utilizados estão ilustrados na figura 8.

Figura 8 - Moagem do resíduo de carvão: a) moinho de mandíbula b) moinho de discos c) moinho de panela



Fonte: Autora (2021)

Para a redução das partículas grosseiras do resíduo de vidro utilizou-se almofariz de porcelanata e pistilho conforme a figura 9. Em seguida, o material passou pelo moinho de panelas cujo tempo de moagem foi fixado em 60s.

Figura 9 - Moagem do resíduo de vidro



Fonte: Autora (2021)

Para avaliar as características dos materiais precursores foram realizados ensaios descritos na tabela 2.

Tabela 2 – Ensaio de caracterização do material precursor

Técnica	Determinação	Equipamento
Granulometria a laser	Tamanho médio e distribuição granulométrica das partículas	Marca Battersize, modelo S3 PLUS, Faixa de análise de 0,01 a 3500 μm
Massa específica	Relação entre massa e volume	Picnômetro a gás Hélio, modelo MVP-D160-E
Fluorescência de raios x (FRX)	Proporção em que cada elemento se encontra presente na amostra	Marca Shimadzu, modelo EDX720/800HS
Difração de raios x (DRX)	Minerais cristalinos constituintes da amostra de maneira qualitativa	Marca Shimadzu, modelo XRD-7000

Fonte: Adaptado de Longhi (2015)

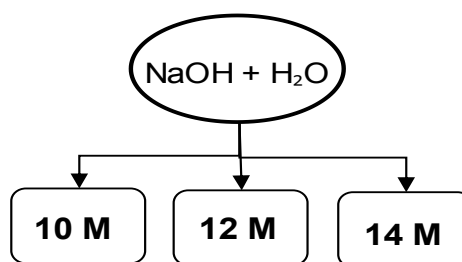
3.2.2 Ativadores

O sistema geopolimérico deve possuir pH altamente alcalino para que o processo de geopolimerização ocorra. Foi utilizada a combinação de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio alcalino (Na_2SiO_3). O hidróxido de sódio utilizado foi em pérolas PA, com pureza mínima de 97%, conforme informações do fabricante.

3.2.2.1 Produção das soluções ativadoras

O primeiro processo envolvido para a preparação da solução ativadora é a mistura do hidróxido com a água em concentração de 10, 12 e 14 M como mostrado na figura 10.

Figura 10 – Esquema da solução ativadora NaOH



Fonte: Autora (2021)

A quantidade de soluto foi determinada a partir da equação 1, em que $NaOH$ é a concentração molar ou molaridade da solução de hidróxido de sódio (M ou mol/L), m é a massa de soluto (g), M a massa molecular do soluto (40 g/mol) e V o volume do balão volumétrico (500 mL). Na figura 11 estão apresentadas as soluções em repouso.

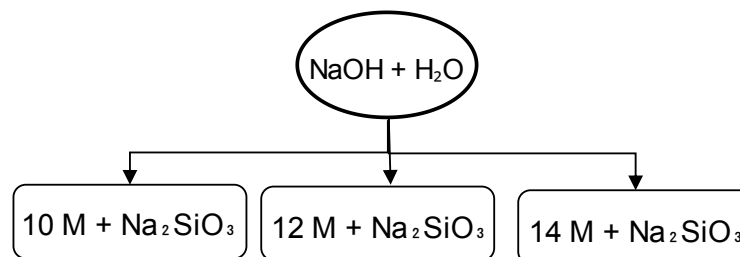
$$NaOH = \frac{m}{M \cdot V}$$

Equação (1)

Figura 11 – Solução NaOH de 10M; 12M, 14M

Fonte: Autora (2021)

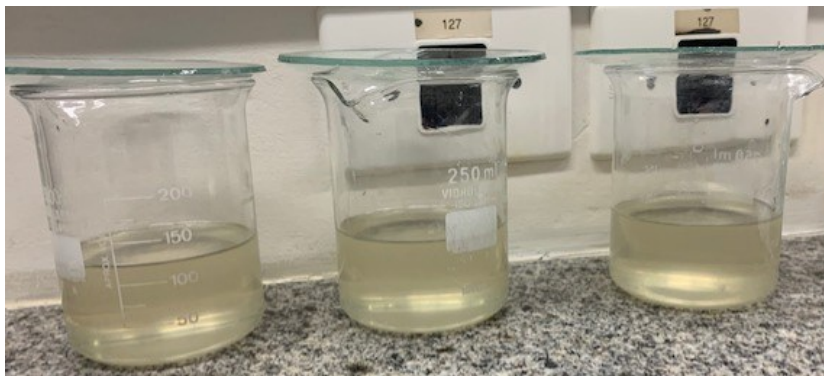
Ressalta-se que a solução de hidróxido de sódio é extremamente reativa e pode causar queimaduras, por este motivo deve-se priorizar a utilização de equipamentos de proteção individual. Devido a reação exotérmica que ocorre no momento da dissolução do hidróxido com a água, as soluções foram mantidas em repouso por 24 horas. O segundo processo para preparo da solução ativadora envolve a mistura da solução de hidróxido de sódio com o silicato de sódio conforme mostrado na figura 12.

Figura 12 - Esquema da solução ativadora NaOH + Na₂SiO₃

Fonte: Autora (2021)

Após a mistura os recipientes com as soluções foram vedados e mantidos em repouso por 24h em temperatura controlada ($23^\circ\text{C} \pm 2$) antes da sintetização dos geopolímeros, conforme figura 13.

Figura 13 – Soluções em repouso



Fonte: Autora (2021)

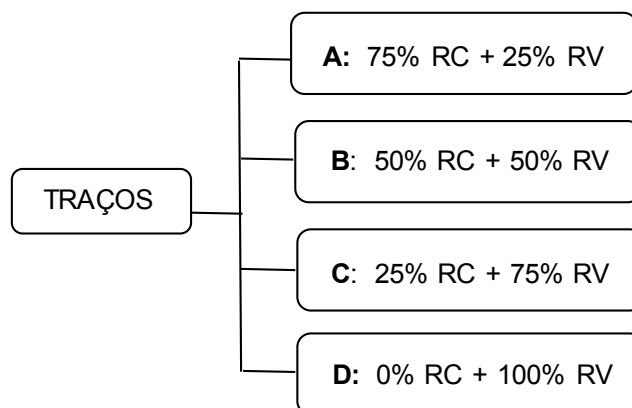
3.3 PRODUÇÃO DAS PASTAS GEOPOLIMÉRICAS

Para a verificação de interação entre os fatores e níveis adotados foi utilizado a análise de variância (ANOVA) a uma confiabilidade de 95% com auxílio do software *Statistica 8.0*.

3.3.1 Proporcionalamento das misturas e moldagem

Foram confeccionados 4 traços distintos denominados A, B, C e D, cuja composição está resumida na figura 14. Cada traço foi testado com 3 molaridades (10; 12; e 14M) e 3 relações líquido/sólido (0,4; 0,6 e 0,8), os quais foram definidos com base na metodologia de Cheng et al. (2018). A solução ativadora foi desenvolvida fixando uma relação $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ igual a 2 (1:2).

Figura 14 – Traços produzidos



Fonte: Autora (2021)

A composição dos traços pode ser visualizada na tabela 3.

Tabela 3 – Composição dos traços

Nome	RV (g)	RC (g)	Soma	M (mols)	NaOH (g)	Na ₂ SiO ₃ (g)	liq/sol
A-10-04	112,5	337,50	450	10	60	120	0,4
A-10-06	75	225,00	300	10	60	120	0,6
A-10-08	56,25	168,75	225	10	60	120	0,8
B-10-04	225	225,00	450	10	60	120	0,4
B-10-06	150	150,00	300	10	60	120	0,6
B-10-08	112,5	112,50	225	10	60	120	0,8
C-10-04	337,5	112,50	450	10	60	120	0,4
C-10-06	225	75,00	300	10	60	120	0,6
C-10-08	168,75	56,25	225	10	60	120	0,8
D-10-04	450	0,00	450	10	60	120	0,4
D-10-06	300	0,00	300	10	60	120	0,6
D-10-08	225	0,00	225	10	60	120	0,8
A-12-04	112,5	337,50	450	12	60	120	0,4
A-12-06	75	225,00	300	12	60	120	0,6
A-12-08	56,25	168,75	225	12	60	120	0,8
B-12-04	225	225,00	450	12	60	120	0,4
B-12-06	150	150,00	300	12	60	120	0,6
B-12-08	112,5	112,50	225	12	60	120	0,8
C-12-04	337,5	112,50	450	12	60	120	0,4
C-12-06	225	75,00	300	12	60	120	0,6
C-12-08	168,75	56,25	225	12	60	120	0,8
D-12-04	450	0,00	450	12	60	120	0,4
D-12-06	300	0,00	300	12	60	120	0,6
D-12-08	225	0,00	225	12	60	120	0,8
A-14-04	112,5	337,50	450	14	60	120	0,4
A-14-06	75	225,00	300	14	60	120	0,6
A-14-08	56,25	168,75	225	14	60	120	0,8
B-14-04	225	225,00	450	14	60	120	0,4
B-14-06	150	150,00	300	14	60	120	0,6
B-14-08	112,5	112,50	225	14	60	120	0,8
C-14-04	337,5	112,50	450	14	60	120	0,4
C-14-06	225	75,00	300	14	60	120	0,6
C-14-08	168,75	56,25	225	14	60	120	0,8
D-14-04	450	0,00	450	14	60	120	0,4
D-14-06	300	0,00	300	14	60	120	0,6
D-14-08	225	0,00	225	14	60	120	0,8

Fonte: Autora (2021)

Após 24 horas de repouso das soluções ativadoras o procedimento de moldagem teve início, os materiais precursores foram pesados e depositados no recipiente de uma batedeira doméstica, em seguida foi adicionado à solução ativadora e agitado por cerca de 5 minutos até a total homogeneização. A frequência de agitação nesta etapa foi de 60Hz, conforme metodologia de Alvarenga (2018).

Após a mistura, foram moldados quatro corpos de prova cúbico nas dimensões 40x40x40mm (LONGUI, 2015; CHENG et al., 2018) para cada amostra, cujas dimensões também são citadas na NBR 13279 (ABNT, 2005) para resistência à compressão de argamassas. O processo de adensamento foi realizado manualmente com preenchimento do corpo de prova em duas camadas e aplicação de 25 golpes com soquete metálico em cada camada.

Para a cura, os corpos de prova foram submetidos a cura térmica, através de uma estufa em temperatura de 65°C por 24 horas, após, foram desmoldados e mantidos em câmara climatizada com uma umidade de 95±2%, temperatura de 23±2°C até a data de ruptura. Na figura 15 estão apresentados os corpos de prova de geopolímeros produzidos desmoldados após o período de cura.

Figura 15 – Geopolímeros produzidos



Fonte: Autora (2021)

3.4 ANÁLISES NO ESTADO ENDURECIDO

A seguir serão descritas as análises que foram realizadas nas pastas de geopolímeros produzidos como citado no item 3.1 Programa experimental.

- a) Resistência à compressão: O ensaio foi realizado no Laboratório de Construção Civil da UTFPR, com base na NBR 13279 (ABNT, 2005). O

equipamento utilizado foi uma prensa EMIC DL 20000, com uma célula de carga acoplada de 200kN com precisão de 1N, e com um deslocamento de 0,5mm/min.

- b) Difração de raios X (DRX): O ensaio foi realizado com o material em formato de pó, passante na peneira #200. A moagem tanto dos precursores como dos geopolímeros foi realizada em cadinho e almofariz de porcelana. O ensaio de DRX foi realizado no equipamento Shimadzu, modelo XRD-7000, passo $0,02^\circ$, velocidade de $1^\circ/\text{min}$, 2θ (3° a 118°) no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR/Centro. Para a análise das fases cristalinas foi utilizado o software X'Pert High Score Plus.
- c) Microscopia eletrônica de varedura (MEV/EDS): Esta análise teve o objetivo de confirmar a presença das fases encontradas por meio dos ensaios de DRX, além de analisar a morfologia e composição química (EDS) das estruturas encontradas. As amostras estavam em formatos de fragmentos, foram coladas na fita de carbono sob os stubs, e posteriormente recobertas com ouro. O equipamento é da marca ZEISS, modelo EVO MA 15 do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR.
- d) Termogravimetria (TGA/DTG): As análises de termogravimetria foram executadas no Laboratório de Materiais da UTFPR/PB, em equipamento analisador térmico modelo SDT Q600, que realiza, de forma simultânea, a termogravimetria (TGA) e a termogravimetria derivada (DTG). Para os ensaios, foram utilizadas uma faixa de 30 a 1000°C e taxa de aquecimento de $10^\circ/\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar. Os ensaios permitiram analisar as perdas de massa em função da temperatura associada a picos exotérmicos (calor liberado) ou endotérmicos (calor absorvido) durante as transições de fase ou reações químicas à medida que as amostras sofrem aquecimento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MATERIAIS PECURSORES

4.1.1 Granulometria a Laser

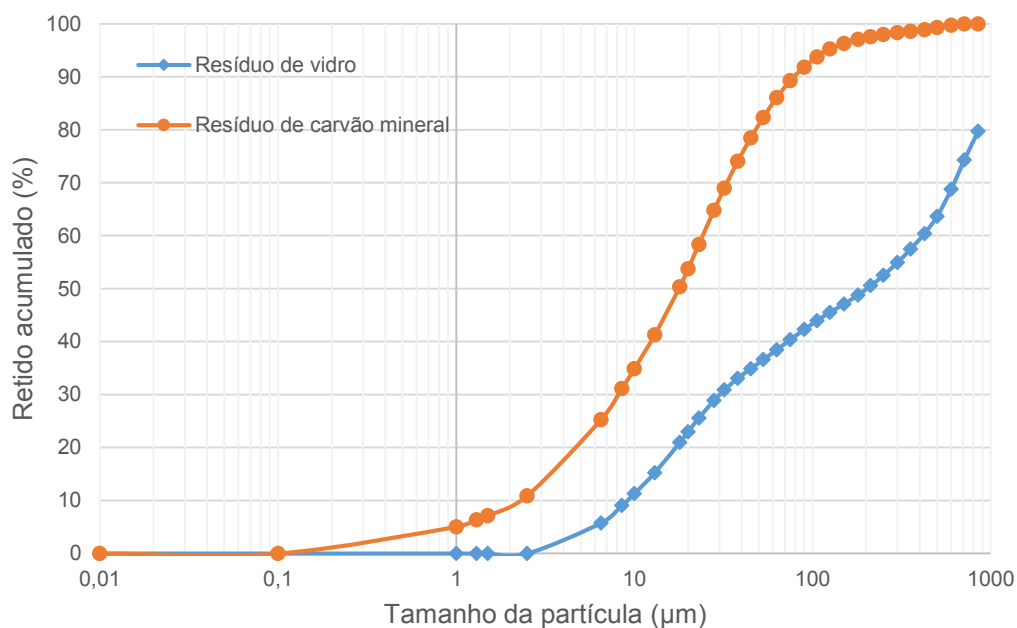
A distribuição granulométrica do resíduo de carvão e vidro foi realizada com o analisador de tamanho de partículas a laser. A análise da granulometria está apresentada na tabela 4 e a curva granulométria na figura 16.

Tabela 4 – Análise granulométrica

Material	Diâmetro (μm)	
	Resíduo de carvão (RC)	Diâmetro a 10%
Diâmetro a 50%		17,78
Diâmetro a 90%		78,74
Resíduo de vidro (RV)	Diâmetro a 10%	9,11
	Diâmetro a 50%	201,5
	Diâmetro a 90%	1146

Fonte: Autora (2021)

Figura 16 – Curva granulométria dos resíduos



Fonte: Autora (2021)

As curvas de distribuição de tamanho das partículas de resíduo de carvão e resíduo de vidro são mostradas na figura 15, com tamanhos médios de partículas de 17,78 μm e 201,5 μm , respectivamente. Pode-se verificar ainda que o RC possui finura superior quando comparado à RV. Constatou-se ainda que 90% das partículas de RC ficaram abaixo de 80 μm , enquanto que 90% das partículas de RV ficaram abaixo de 1146 μm .

Para o resíduo de carvão é desejável que a maioria das partículas sejam menores que 65 μm , conforme literatura, pois quanto mais finas as partículas, maior a área de superfície e mais reativo será o material.

Apesar do diâmetro médio das partículas de vidro ser maior que as de carvão a variação entre os tamanhos de partículas influencia na composição granulométrica e conseqüentemente no preenchimento de vazios, diminuindo a porosidade.

3.2.1.2 Picnometria a Gás

A massa específica do resíduo de vidro e de carvão bruto foi determinada com o uso do picnômetro a gás (hélio) e são mostrada na tabela 5.

Tabela 5 – Densidades

Material	Densidade (g/cm³)
Resíduo de vidro	2,30
Resíduo de carvão	2,36

Fonte: Autora (2021)

Os valores apresentados na tabela 5 são compatíveis com Ribeiro e Santos (2020) para o resíduo de vidro, com valor de 2,34 g/cm³. Frasson (2018) encontrou 2,35 g/cm³ para o resíduo de carvão. Tais valores são compatíveis com os resultados encontrados.

3.2.1.3 Fluorescência de Raios-X

Na tabela 6 estão apresentados os resultados da caracterização físico-química dos resíduos utilizados.

Tabela 6 – Análise de fluorescência de raios-x

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	MgO
RC	52,32	12,98	9,74	6,87	-	0,31	1,53	16,25	-	
RV	78,00	-	-	16,37	-	-	-	-	-	5,63

Fonte: Autora (2021)

Observou-se que aproximadamente 70% da composição química do resíduo de carvão é representada por óxido de silício (SiO₂) com 52,32% e óxido de alumínio (Al₂O₃) com 12,98%, totalizando uma relação SiO₂/Al₂O₃ igual a 4, compatível com a literatura. Davidovits (2002) recomenda razões molares de SiO₂/Al₂O₃ para os sólidos entre 3,3-4,5.

Apesar do resíduo de vidro ser rico em sílica (78%) não possui teor de alumínio, o qual está relacionado com o aparecimento das fases de gel da geopolimerização. O RV também é formado por 16,37% de óxido de cálcio, o que é positivo para o sistema geopolímero. Van Deventer, Lukey e Provis (2006) sugerem que a existência de cálcio fornece locais adicionais de nucleação para as reações de geopolimerização e acelera a velocidade de enrijecimentos dos geopolímeros.

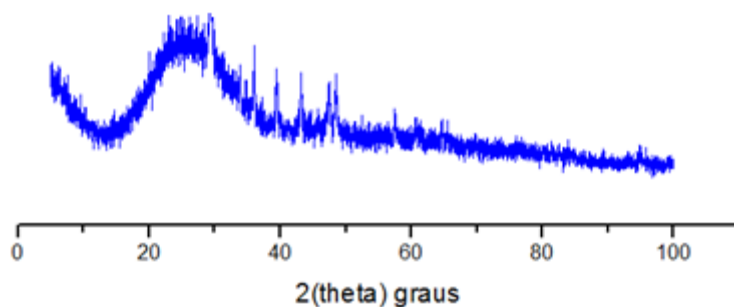
Pode-se afirmar ainda o vidro utilizado nesta pesquisa é do tipo soda-cal-sílica, formado pelo derretimento de suas matérias primas, as quais são: sílica (SiO₂), soda e cal, na forma de Ca(OH)₂ e dolomita (CaMg(CO₃)₂), que fornece o óxido de magnésio, conforme resultado semelhante apresentada por GRILLO (2019).

O óxido de sódio (Na₂O) está ausente nos dois resíduos precursores, o qual não apresenta problemas, pois o Na₂O necessário para a formação do N-A-S-H é provenientes dos ativadores alcalinos e não dos sólidos.

3.2.1.4 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) permite identificar a composição mineralógica dos materiais precursores. O difratograma do resíduo de vidro está apresentado na figura 17.

Figura 17 – Difratoograma do resíduo de vidro

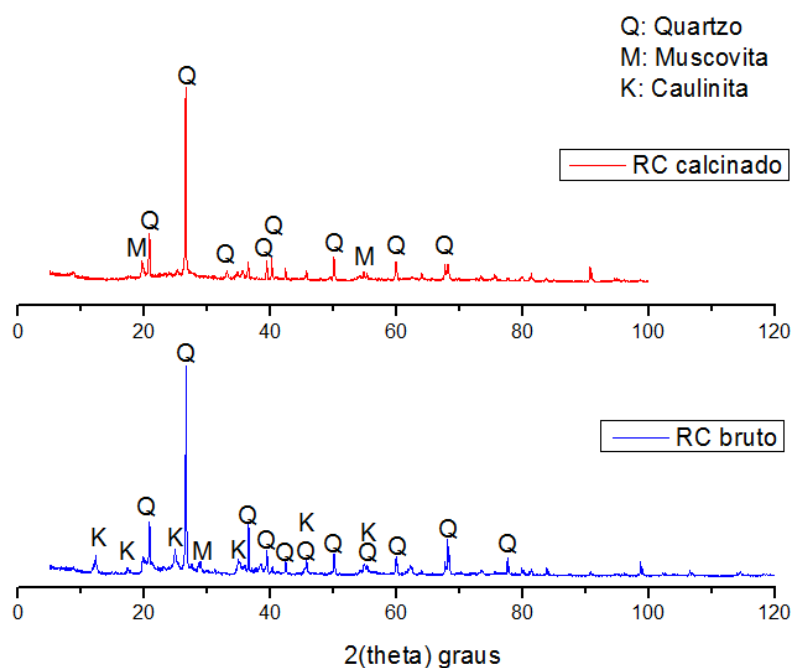


Fonte: Autora (2021)

O difratograma apresenta característica de material amorfo, este espectro representa um halo amorfo na faixa 2θ entre 20 e 35° proveniente da presença de sílica amorfa, principal constituinte do vidro. Porém, na faixa 2θ entre 40 e 50° apresenta picos de cristalinidade que não são bem definidos caracterizando um material semi-cristalino.

O difratograma do resíduo de carvão está apresentado na figura 18. Para a análise das fases cristalinas foi utilizado o software X'Pert High Score Plus.

Figura 18 – Difratoograma do resíduo de carvão



Fonte: Autora (2021)

Pela análise da figura 18, observa-se que a amostra bruta apresenta quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e muscovita ($\text{H}_2\text{KAl}_3\text{SiO}_{12}$). Como pode ser observado, no $\theta=29^\circ$ tem-se ocorrência do maior pico que indica que a estrutura apresenta como fase cristalina majoritária o quartzo. É possível verificar grande presença de fases minerais, podendo indicar baixo teor de material reativo necessário para a álcali ativação.

A amostra calcinada apresentou redução dos picos cristalinos de quartzo, e o desaparecimento de picos provenientes da desidroxilação da caulinita em temperaturas entre 600° e 800°C . Não foi identificado nenhum pico do mineral pirita (FeS_2) nas amostras devido ao tempo de exposição que os resíduos estavam sujeitos.

4.2 PASTAS GEOPOLIMÉRICAS

4.2.1 Resistência à Compressão

Neste capítulo são apresentados os resultados de resistência à compressão dos traços A, B, C e D nos quais foi avaliada a influência da variável molaridade e a relação líquido/sólido nos geopolímeros com idade de 28 dias.

4.2.1.1 Traço A

A análise de variância resumida na tabela 7, indicou a existência de diferenças significativas entre os valores médios de resistência à compressão para os fatores relação líquido/sólido (L/S) e molaridade (M), bem como a interação entre eles (L/S*M) para as composições realizadas com 75% de RC e 25% de RV.

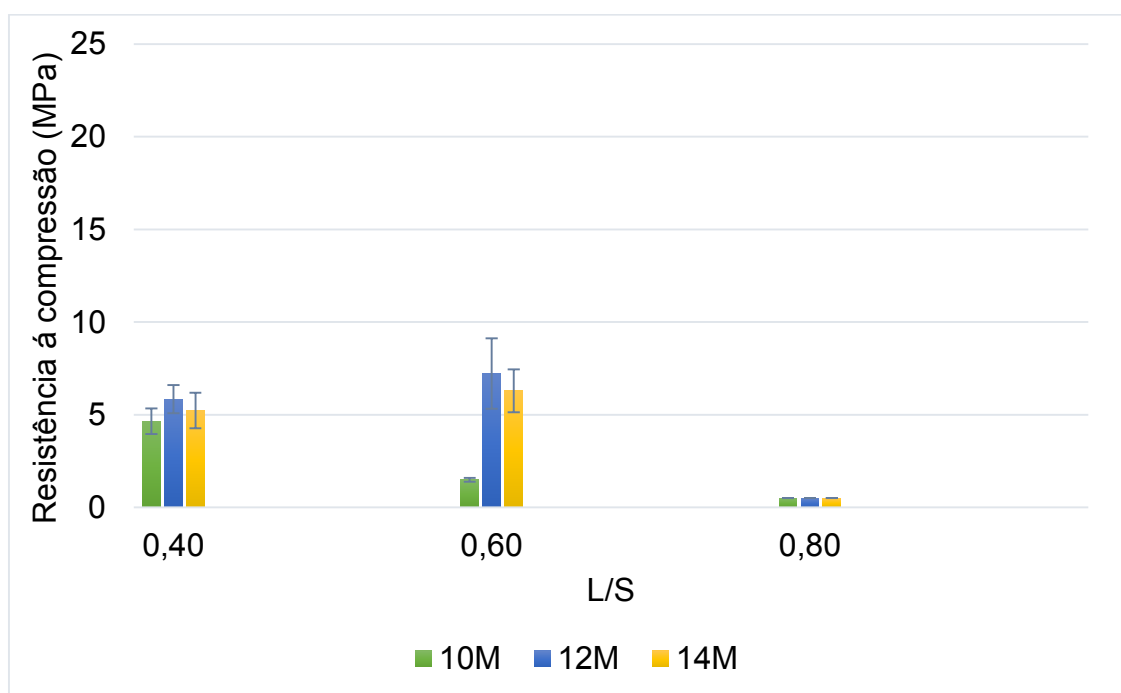
Tabela 7: ANOVA para os fatores relação líquido/sólido e molaridade na resistência à compressão para o traço A

Efeito	SS	GDL	MS	F (calc.)	P
L/S	128,1	2	64,03	53,01	0,000
M	26,4	2	13,20	11,11	0,001
L/S*M	32,5	4	8,13	6,84	0,002

Sendo: L/S: relação líquido/sólido; M: molaridade; GDL: grau de liberdade; MS: média simples; F(cálc.): valor calculado de F; P: nível de significância; S: valor significativo; Se $P < 0,05$ valor significativo. **Fonte: Autora (2021)**

Através da análise de variância conclui-se que os fatores empregados influenciaram na resistência à compressão dos corpos de prova, sendo $P < 0,05$ o valor é significativo. Na figura 19 estão apresentados os resultados de resistência à compressão dos geopolímeros.

Figura 19 – Resistência à compressão dos geopolímeros – traço A



Fonte: Autora (2021)

Conforme observa-se na figura 18, para 10M os valores médios de resistência foram 4,65MPa, 1,48MPa e 0,5MPa para as relações 0,4, 0,6 e 0,8 respectivamente. Os geopolímeros com 12M apresentaram melhor desempenho mecânico para as relações 0,6 e 0,4, com valores de resistência à

compressão de 7,22 MPa e 5,84 MPa, respectivamente. Para 14M, os valores de resistência seguiram a mesma tendência para 12M, sendo 6,28MPa e 5,22MPa para as relações 0,6 e 0,4.

O aumento da concentração de NaOH resulta em maior lixiviação da sílica, o que deveria ter acelerado e aprimorado o processo de geopolimerização o que não ocorreu neste caso em nenhuma das relação l/s. Observa-se decréscimo da resistência nas concentrações de 12M para 14M em 10% e 13%, para l/s 0,4 e 0,6 respectivamente.

Como pode ser observado na figura 18 e em concordância com a comparação múltipla de médias pelo teste de Tukey, aceitaram-se iguais as pastas preparadas com concentração molar igual a 10, 12 e 14M, para a relação 0,4.

Para a relação l/s 0,8 os resultados de resistência foram negativos, 0,5MPa para todas as molaridades. Com o aumento da relação l/s tem-se uma maior quantidade de água (misturada ao hidróxido) disponível no sistema, que pode ter gerado um maior número de vazios, afetando a porosidade e consequentemente a resistência. A relação líquido/sólido é uma condicionante importante, pois influencia na cinética da reação e também no desenvolvimento da microestrutura. Como o traço A, é constituído de 75% de RC, no momento da cura, o calor influenciou na formação de grandes vazios deixados pela rápida evaporação da água, conforme também foi constatado por Koshi et al. (2019).

Portanto, para estas composições o desempenho insatisfatório se deu principalmente pela baixa reatividade do material precursor preponderante nas misturas.

4.2.1.2 Traço B

A análise de variância resumida na tabela 8, indicou a existência de diferenças significativas entre os valores médios de resistência à compressão para os fatores relação líquido/sólido (L/S) e molaridade (M), bem como a interação entre eles (L/S*M) para as composições realizadas com 50% de RC e 50% de RV.

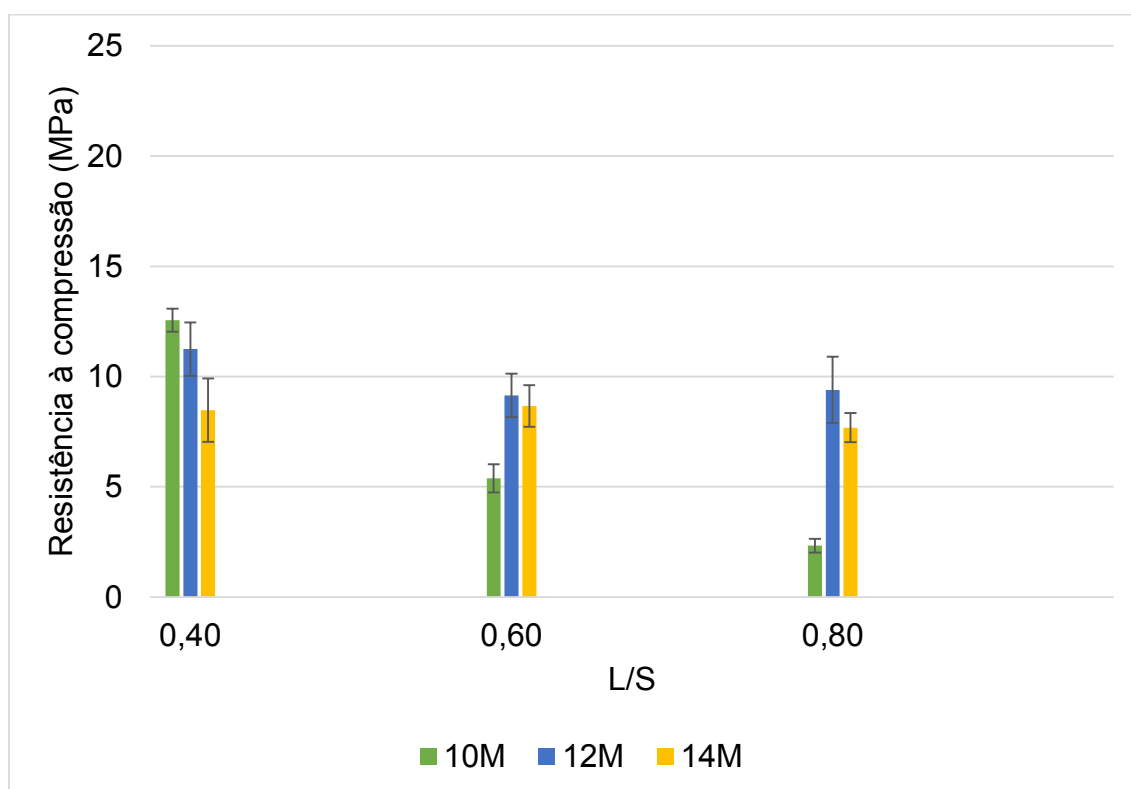
Tabela 8: ANOVA para os fatores relação líquido/sólido e molaridade na resistência à compressão

Efeito	SS	GDL	MS	F (calc.)	P
L/S	87,61	2	43,81	29,89	0,000
M	45,34	2	22,67	15,47	0,000
L/S*M	87,35	4	21,84	14,90	0,000

Fonte: Autora (2021)

Através da análise de variância conclui-se que os fatores empregados influenciaram na resistência à compressão dos corpos de prova, sendo $P < 0,05$ o valor é significativo. Na figura 20 estão apresentados os resultados de resistência à compressão dos geopolímeros.

Figura 20 – Resistência à compressão dos geopolímeros – traço B



Fonte: Autora (2021)

Conforme observa-se na figura 20 os geopolímeros com 12M apresentaram melhor desempenho com valores de 9,40MPa e 9,15MPa para as relações 0,8 e 0,6 respectivamente. Para l/s 0,4 a concentração de 10M obteve 12,56MPa, melhor desempenho para o traço B.

As resistências entre os traços analisados até o momento (A e B) foram melhores para B tanto em relação as concentrações de molaridade, quanto para as relações l/s. As relações 0,4; 0,6 e 0,8 do traço B tiveram aumento de resistência em relação ao traço A, em 51%, 35% e 92%. Este fato se deve ao acréscimo de RV no sistema proporcionando maior quantidade de sílica amorfa e cálcio, além da redução do RC composto por material com poucas características amorfas.

Com o acréscimo de cálcio no sistema conseqüentemente o número de ligações Ca-O envolvidas na geopolimerização é maior do que as ligações Si-O e Al-O o que pode indicar a formação géis C-A-S-H, o que vem ao encontro de Ma et al. (2020) que afirma que o Ca ativo em precursores sólidos tem impacto significativo na polimerização.

4.2.1.3 Traço C

A análise de variância resumida na tabela 9, indicou a existência de diferenças significativas entre os valores médios de resistência à compressão para os fatores relação líquido/sólido (L/S) e molaridade (M), bem como a interação entre eles (L/S*M) para as composições realizadas com 25% de RC e 75% de RV.

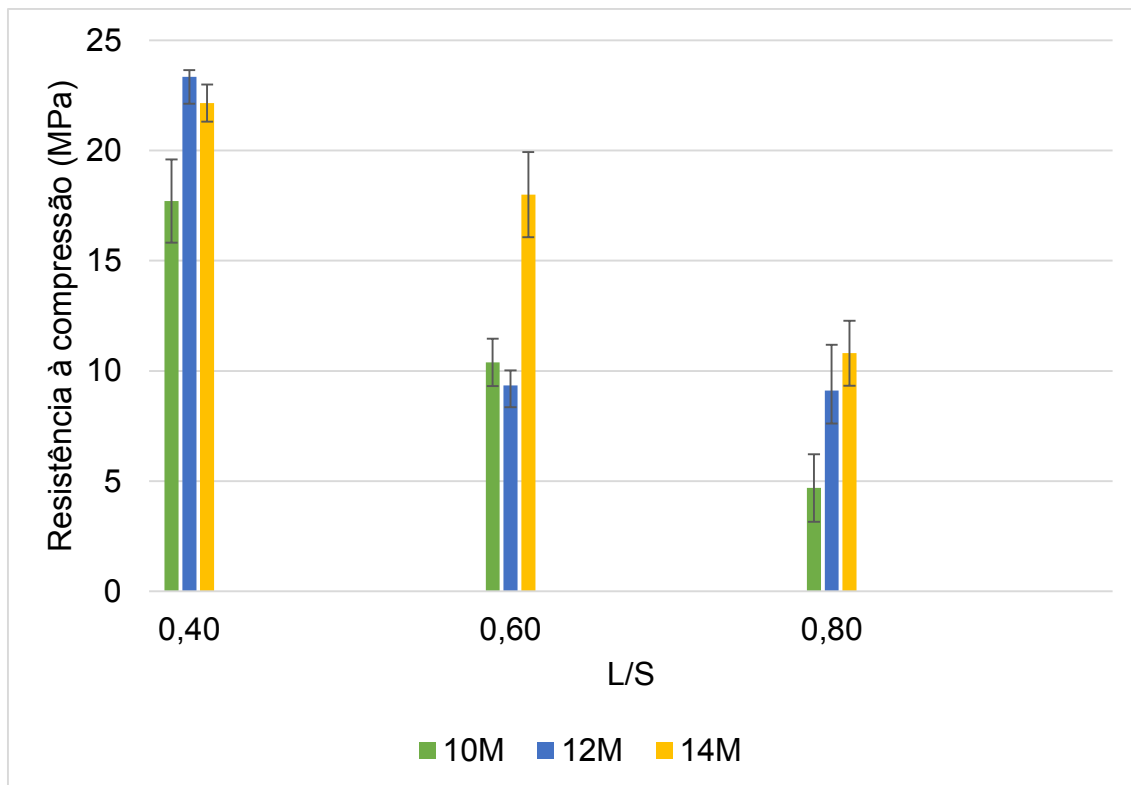
Tabela 9: ANOVA para os fatores relação líquido/sólido e molaridade na resistência à compressão

Efeito	SS	GDL	MS	F (calc.)	P
L/S	770,0	2	385,0	139,7	0,000
M	165,0	2	82,5	29,9	0,000
L/S*M	81,5	4	20,4	7,4	0,000

Fonte: Autora (2021)

Através da análise de variância conclui-se que os fatores empregados influenciaram na resistência à compressão dos corpos de prova, sendo $P < 0,05$ o valor é significativo. Na figura 21 estão apresentados os resultados de resistência à compressão dos geopolímeros.

Figura 21 – Resistência à compressão dos geopolímeros – traço C



Fonte: Autora (2021)

Neste traço, observa-se uma tendência de redução da resistência com aumento da relação l/s para todas as molaridades. Os valores de resistência à compressão para a relação l/s 0,4 foram maiores em relação a 0,6 e 0,8 em 40% e 61%, respectivamente. Tal comportamento também foi observado por Cheng et al. (2018) que moldou corpos de cúbicos (40x40x40mm). Menores relações líquido/sólido propiciam misturas mais densas o que também pôde ser observado no momento da moldagem, enquanto maiores relações contém uma maior quantidade água (misturada ao hidróxido) levando a maior número de vãos. O comportamento observado corrobora com estudos que evidenciam elevada porosidade em relações mais altas, reduzindo o desempenho mecânico.

Para a relação 0,8 observou-se uma tendência de melhora da resistência com o aumento da molaridade (14M), que era o esperado. Os aumentos foram de 57% para 10M e 16% para 12M. Os geopolímeros sintetizados com relação l/s 0,8 tanto para as amostras do traço C como para A e B apresentaram aspecto de umidade devido a maior quantidade de líquidos na composição. Nota-se que a resistência mecânica para estas amostras foram menores o que evidencia que ainda não estavam totalmente curados.

A amostra C-12-04 atingiu 23,34MPa, melhor desempenho entre todas os geopolímeros produzidos. Este resultado, está relacionado com as análises de MEV que indicaram maior intensidade de formação dos géis de reação (como será observado nos itens a seguir), e uma matriz mais densa e menos heterogênea do que os geopolímeros compostos pelos outros traços, além da redução dos picos cristalinos na análise de DRX.

4.2.1.3 Traço D

A análise de variância resumida na tabela 10, indicou a existência de diferenças significativas entre os valores médios de resistência à compressão para os fatores relação líquido/sólido (L/S) e molaridade (M), bem como a interação entre eles (L/S*M) para as composições realizadas com 100% de RV.

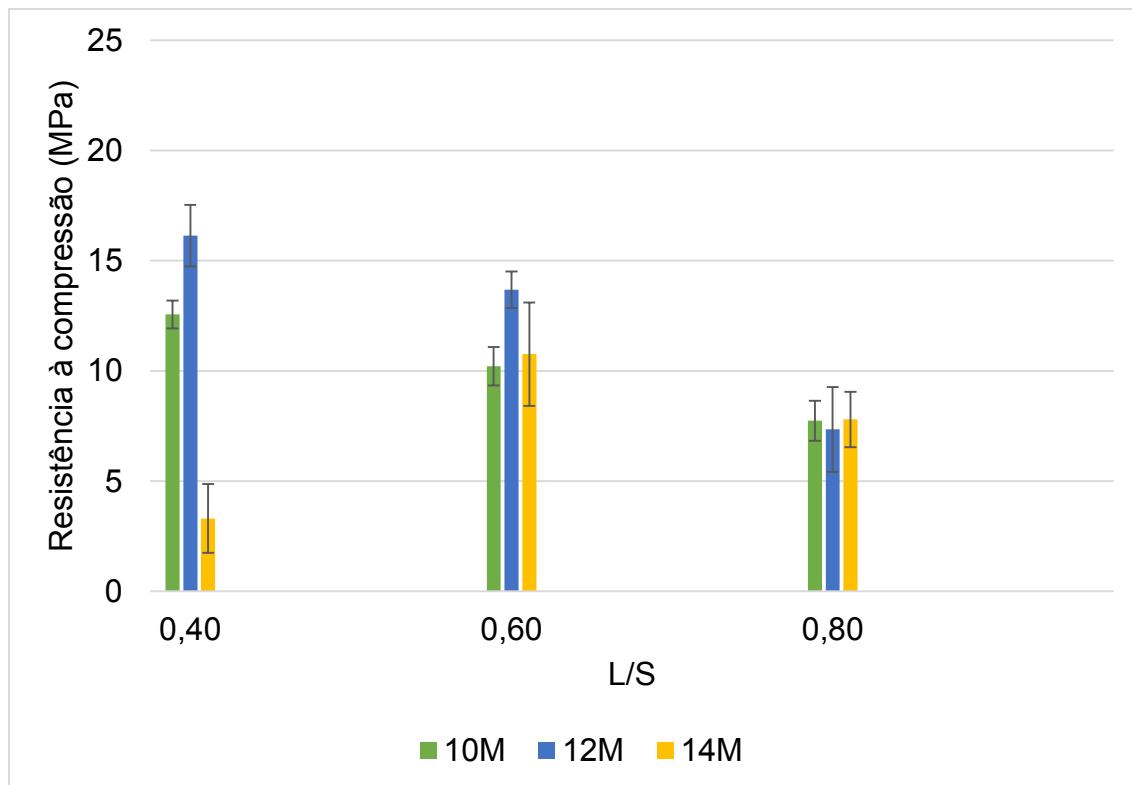
Tabela 10: ANOVA para os fatores relação líquido/sólido e molaridade na resistência à compressão

Efeito	SS	GDL	MS	F (calc.)	P
L/S	64,9	2	32,43	12,21	0,001
M	102,6	2	51,32	19,33	0,000
L/S*M	150,6	4	37,64	14,18	0,000

Fonte: Autora (2021)

Através da análise de variância conclui-se que os fatores empregados influenciaram na resistência à compressão dos corpos de prova, sendo $P < 0,05$ o valor é significativo. Na figura 22 estão apresentados os resultados de resistência à compressão dos geopolímeros.

Figura 22 – Resistência à compressão dos geopolímeros – traço D



Fonte: Autora (2021)

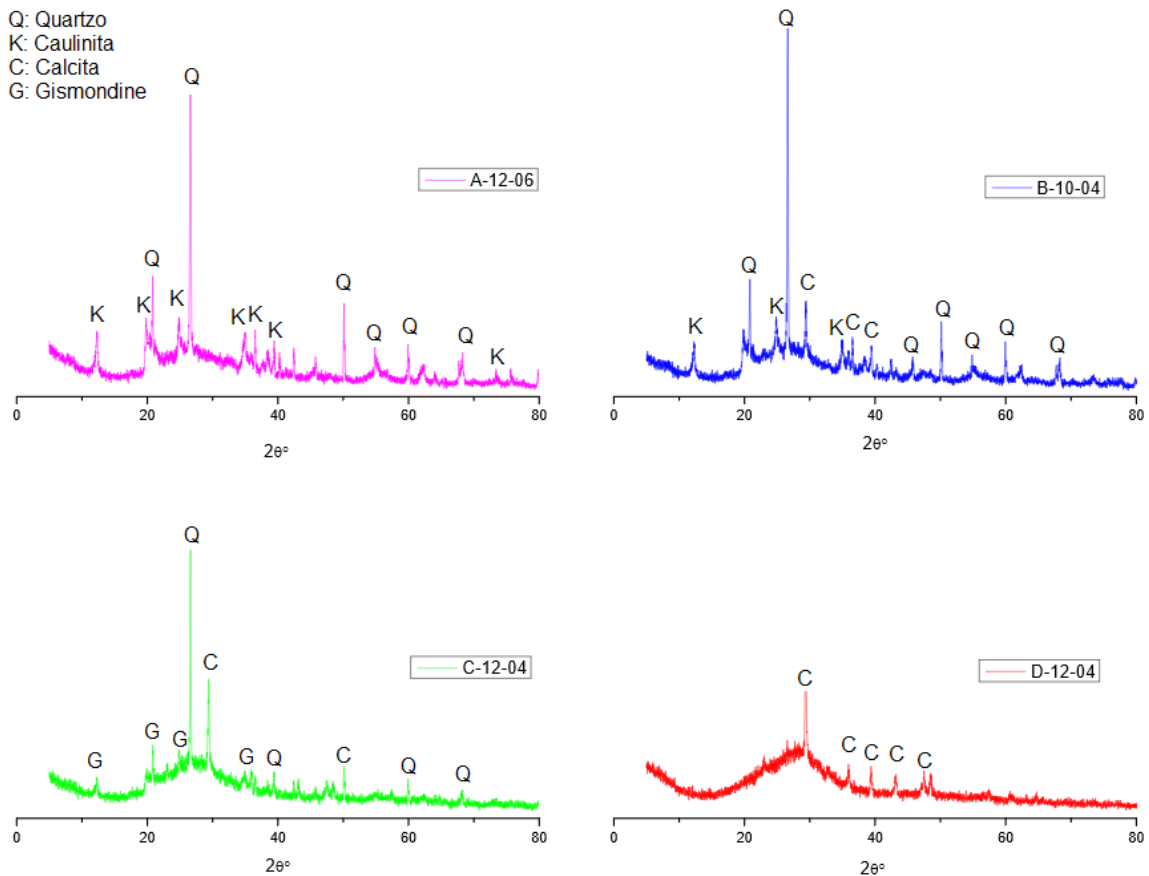
Observa-se que a melhor resistência para este traço foi atingida com a amostra D-12-04 com 16,14MPa, a qual apresentou decréscimo de 31% na resistência em relação a amostra C-12-04, o que indica que a presença de Al é necessária ao processo de geopolimerização, já que influencia no desenvolvimento da resistência.

Para a relação l/s 0,6 as amostras seguiram a mesma tendência da relação 0,4, ou seja, tiveram decréscimos de resistência de 25% e 21% para 10M e para 14M, respectivamente. Em relação a 0,8 pode-se considerar que os valores de resistência para 10, 12 e 14M foram estatisticamente iguais conforme comparação por Tukey. Todas as amostras foram prejudicadas pela falta de alumínio no precursor.

4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Na figura 23 é apresentado o difratograma das melhores composições (A-12-06; B-10-04; C-12-04 e D-12-04) dos geopolímeros produzidos.

Figura 23 – Difratoograma dos geopolímeros produzidos



Fonte: Autora (2021)

Como pode ser observado na figura 23, os principais minerais constituintes das pastas geopoliméricas incluem o quartzo (SiO_2), a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e a calcita (CaCO_3).

Os picos característicos dos geopolímeros A-12-06 e B-10-04 principalmente, permanecem no mesmo padrão do material precursor (RC) independentemente de polimerização geológica, indicando que possivelmente algumas fases cristalinas do resíduo de carvão atuam como preenchedores internos e não participam da polimerização geológica, originando partículas soltas não reagidas, o que também pôde ser observado na imagens de MEV.

De acordo com os padrões de DRX da literatura, para as amostras A-12-06 e B-10-4 a faixa 2θ entre 17° e 32° indica que os produtos formados estão em um estado intermediário entre os estados amorfo e o semicristalino. O pico de quartzo é o principal pico das pastas geopoliméricas, o qual diminuiu a medida que há aumento da molaridade de 10M para 12M.

Os picos provenientes do mineral calcita estão mais evidentes nos geopolímeros com maior proporção do resíduo de vidro, visto que, o cálcio está presente no precursor.

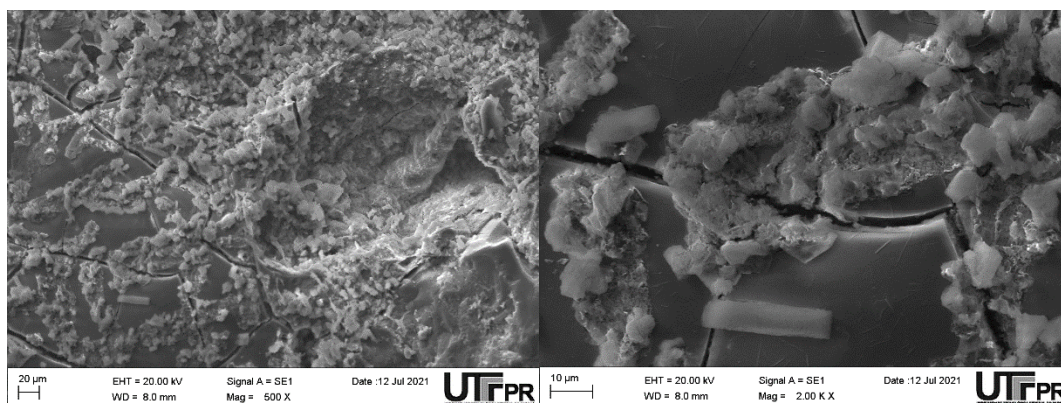
Para C-12-04 é possível identificar um pequeno halo amorfo ou semi-cristalino entre 22° e 32° que está relacionado com o maior ganho de resistência e menor quantidade de partículas não reagidas na superfície dos geopolímeros. Este halo é observado em materiais amorfos e polímeros inorgânicos, devido a presença de silicatos na composição.

As reduções dos picos cristalinos estão relacionadas ao aumento do conteúdo amorfo, o que sugere a geopolimerização. Para C-12-04 foi identificado picos da gismondina ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), o qual caracteriza-se por um zeólito ou aluminossilicato hidratado proveniente da geopolimerização.

Para D-12-04 o halo amorfo orindo do RV manteve-se indicando a presença do mineral calcita, no qual, sozinho, produziu uma matriz fraca e pouco ligada quimicamente, devido a falta de Al no precursor.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

Com a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), objetivou-se observar a uniformidade do sistema (partículas que não reagiram), trincas, porosidade e a formação cristais (identificados pela técnica de DRX). As melhores composições de cada traço foram avaliadas por microscopia, utilizando-se aumentos de 500X e 2000X nas composições geopoliméricas selecionadas. Na figura 24 estão apresentadas as imagens da microscopia da composição A-12-06.

Figura 24 – Microscopia da composição A-12-06A – Imagem ampliada 500X; B – Imagem ampliada 2000X. **Fonte: Autora (2021)**

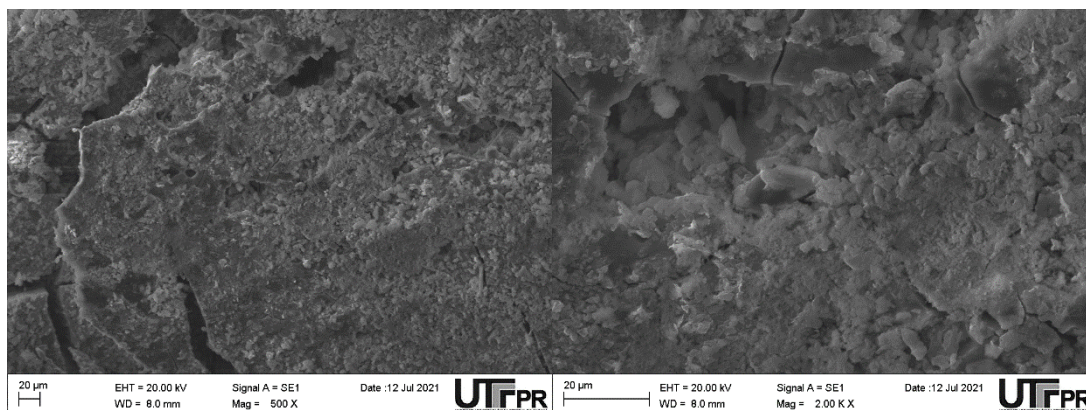
Apesar da pasta ter apresentado uma boa densificação, e uma aparência relativamente homogênea, pode-se observar que muitas partículas de RC não reagiram. As partículas não reagidas, com formatos irregulares geraram aglomerados que acabaram levando a um aumento de porosidade, interferindo na intensidade de polimerização.

As trincas visualizadas devem-se ao ensaio mecânico pois a amostra sofreu um esforço mecânico de compressão antes de ser analisada por MEV ou ainda pela desidratação da amostra, visto que, utilizou-se da cura em alta temperatura. Apesar da temperatura acelerar o processo de geopolimerização, houve evaporação rápida da água. A água presente na reação é proveniente dos ativadores alcalinos (silicato de sódio + solução de hidróxido de sódio).

Não é possível identificar partículas oriundas do resíduo de vidro. As partículas “soltas” encontradas se assemelham a bibliografia de geopolímeros com resíduo de carvão (Cheng, 2018; Ma, et al., 2020). Além de que, o traço A apresenta 75% de resíduo de carvão em sua composição.

Na figura 25 estão apresentadas as imagens da microscopia da composição B-10-04.

Figura 25 – Microscopia da composição B-10-04

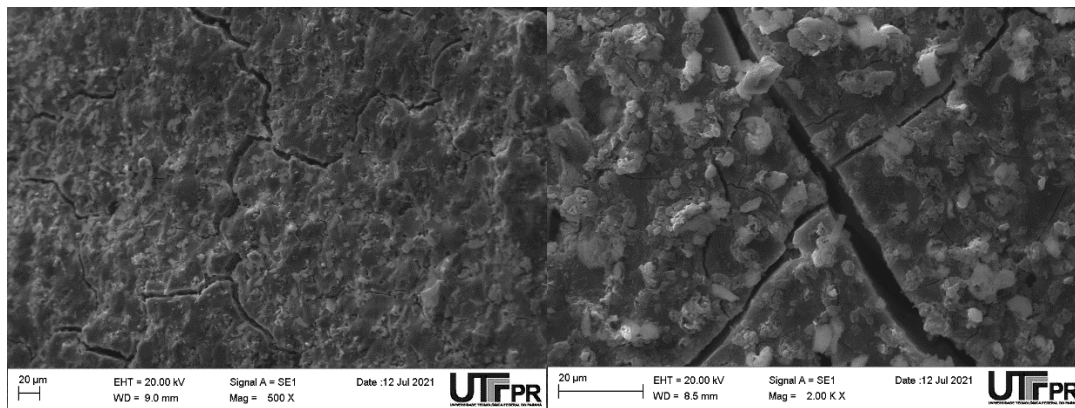


A – Imagem ampliada 500X; B – Imagem ampliada 2000X. **Fonte: Autora (2021)**

A estrutura desta composição se mostrou mais densa se comparada a anterior. Ainda que as imagens apresentam “partículas soltas”, estas são em menor quantidade se comparadas a composição anterior, indicando em ambos os casos que a dissolução completa não foi alcançada. Além disso, a aparência de homogeneidade reflete no maior valor de resistência à compressão se comparada a A-12-06.

Nesta composição, observou-se também poros e trincas oriundos do ensaio de resistência mecânica ou da rápida evaporação da água. Porém, os vazios apresentados tem menor dimensão e são em menores quantidades, conforme análise visual através da microscopia. Ainda assim, nota-se a que a superfície tem um aspecto rugoso e poros entre as partículas soltas na matriz, o que representa cura incompleta do material.

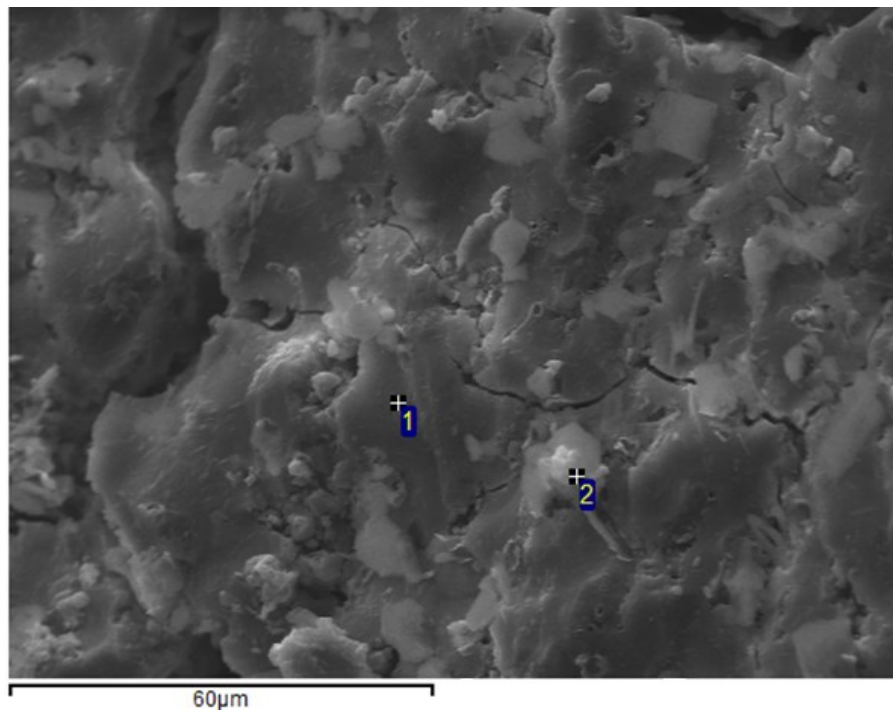
Na figura 26 estão apresentadas as imagens da microscopia da composição C-12-04.

Figura 26 – Microscopia da composição C-12-04

A – Imagem ampliada 500X; B – Imagem ampliada 2000X. **Fonte: Autora (2021)**

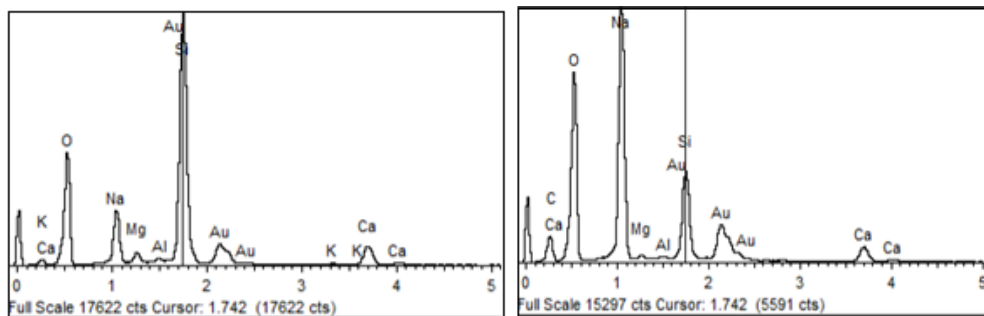
A figura 26 apresenta as imagens de MEV do melhor traço em relação a resistência à compressão (23,34MPa). Quanto maior o teor de resíduo de vidro, mais compacto é a estrutura do geopolímero, sendo assim, maior grau de polimerização, refletindo na resistência.

Associado à análise de MEV, foi realizada a análise química pontual por EDS da pasta geopolimérica, como apresentado nas figuras 27 e 28. Nessas figuras, estão demarcadas as regiões utilizadas para a análise pontual por EDS.

Figura 27 – Análise pontual da pasta geopolimérica C-12-04

Fonte: Autora (2021)

Figura 28 – Análise semi-quantitativa (%) da pasta geopolimérica C-12-04

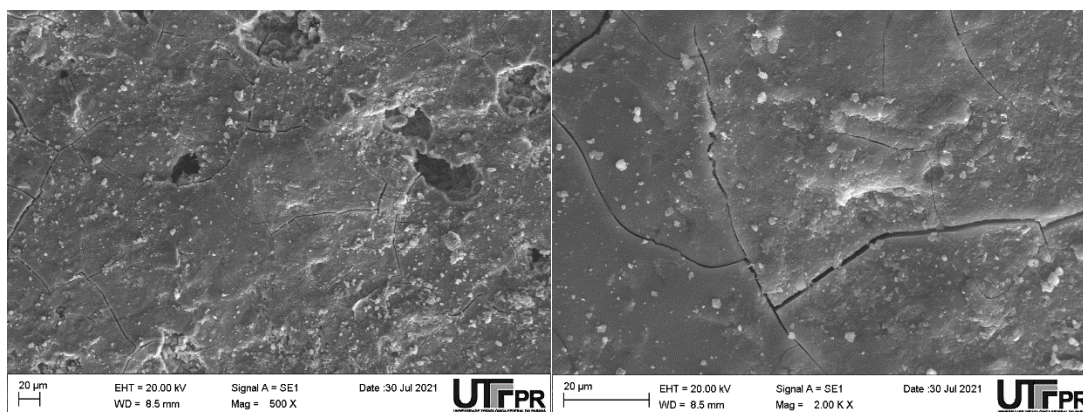


Fonte: Autora (2021)

Apesar dos picos de Si, Al e Ca estarem presentes na amostra com pouca intensidade pode-se afirmar que houve a formação de um gel geopolimérico constituído principalmente, por Na, Al e Si (N-A-S-H), este em maior quantidade devido a presença de Na, e o gel (C-A-S-H) constituído por Ca, Al e Si. Os componentes do resíduo de carvão incluem principalmente SiO_2 e Al_2O_3 , enquanto os produtos se referem principalmente a géis N-A-S-H. Devido a mistura com o resíduo de vidro, os principais produtos de reação mudam de géis N-A-S-H para géis C-A-S-H, isto se deve ao aumento do teor de Ca.

Na figura 29 estão apresentadas as imagens da microscopia da composição D-12-04.

Figura 29 – Microscopia da composição D-12-04



A – Imagem ampliada 500X; B – Imagem ampliada 2000X. Fonte: Autora (2021)

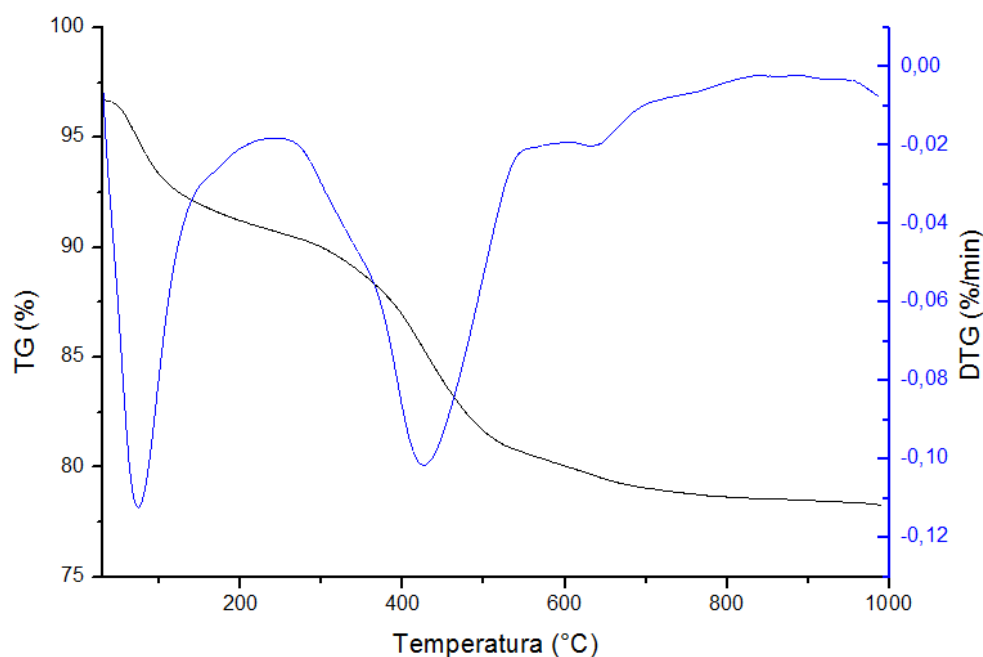
As imagens apresentam uma matriz densificada, com aspecto mais compacto e as partículas menores que as amostras anteriores, característicos deste tipo de material, semelhante as apresentadas por Fagundes (2019). Não houve aparecimento de partículas não reagidas, devido a ausência do resíduo

de carvão. Poros e trincas oriundos do ensaio de resistência mecânica ou da rápida evaporação da água contiuam a aparecer, porém em menor dimensão e quantidade que A-12-06, conforme análise visual através da microscopia.

4.2.4 Termogravimetria (TGA)

As curvas de TG/DTG das amostras A-12-06, B-10-04 e C-12-04, conforme figuras 30, 31 e 32 respectivamente.

Figura 30 – Análise térmica simultânea TG/DTA da amostra A-12-06

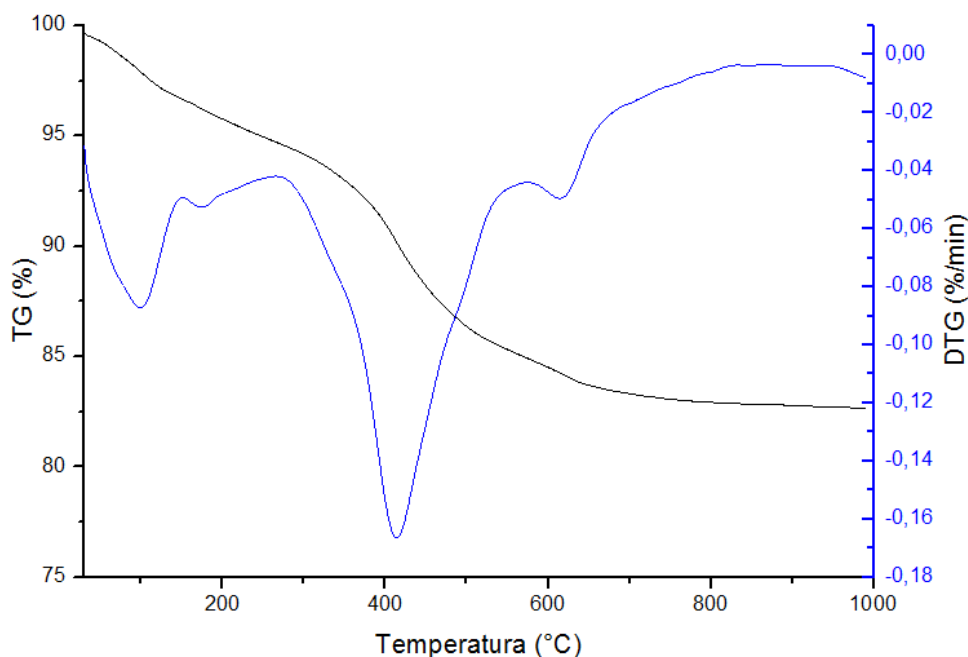


Fonte: Autora (2021)

Na figura 30 que refere-se a amostra A-12-06 é possível identificar na curva de DTG, duas faixas de perda de massa. A região I compreendida entre a temperatura ambiente até 180°C, apresenta uma grande perda de massa de aproximadamente 16%, [esta devido à evaporação da água adsorvida na superfície dos grãos, além da perda da matéria orgânica existente no resíduo de carvão, através da combustão de carbono. A região II compreendida entre 300°C a 580°C tem-se o segundo evento de perda de massa correspondente a 15%, esta devido desidroxilação da caulinita que segundo Cao et al. (2016) ocorre nesta faixa.

Como a amostra A-12-06 é composta de 75% do resíduo de carvão e a caulinita é um dos principais componentes deste resíduo identificado pela difração de raios-X (conforme figura 18) justifica-se o alto percentual (15%) de perda de massa nesta faixa de temperatura.

Figura 31 – Análise térmica simultânea TG/DTA da amostra B-10-04



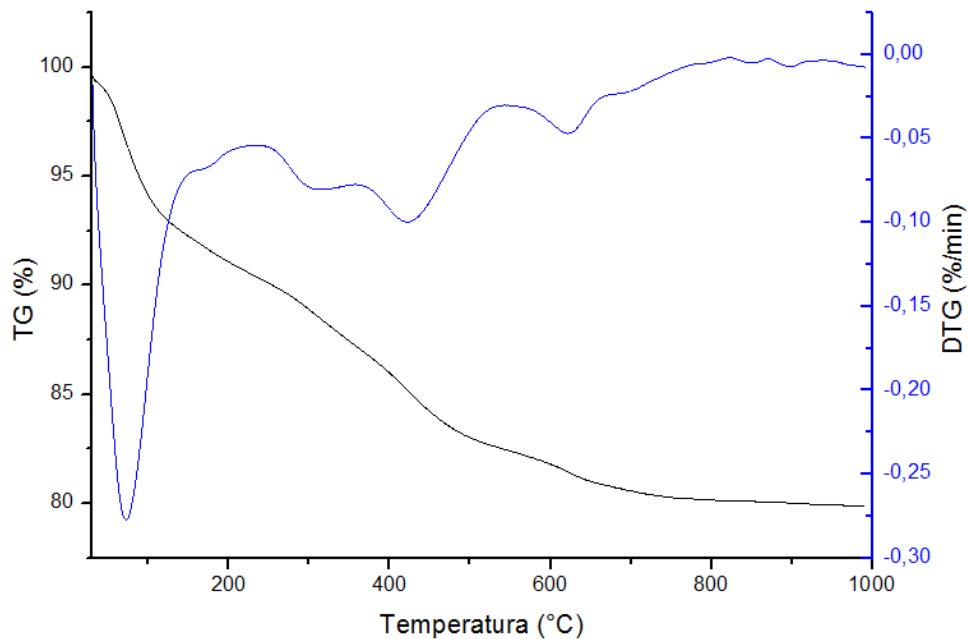
Fonte: Autora (2021)

Na figura 31 que refere-se a amostra B-10-04 é possível identificar na curva de DTG, três faixas de perda de massa. A região I compreendida entre a temperatura ambiente até 180°C, apresenta perda de massa de aproximadamente 5% devido à evaporação da água adsorvida na superfície dos grãos, além da perda da matéria orgânica. Porém, esta perda é 11% menor em relação a da amostra anterior, devido a composição do traço do geopolímero apresentar menor quantidade do resíduo de carvão. A região II compreendida entre 300°C a 580°C tem-se o segundo evento de perda de massa, correspondente a 17% esta devido desidroxilação da caulinita.

A região III próximo a temperatura de 600°C, pode estar relacionada a desidroxilação dos géis de aluminossilicatos hidratados formados durante a geopolimerização. Porém, como os géis não foram identificados pela técnica de DRX e pela microscopia, não é possível afirmar que este pequeno pico de perda seja ocasionado pelo motivo mencionado. Segundo GENG, ZHOU e TING

(2016) a desidroxilação causa uma perda de massa de, aproximadamente, 3% até a temperatura de 850°C e, a partir daí, a tendência é o término da perda de massa. Com o fim da região III, a massa se mantém constante.

Figura 32 – Análise térmica simultânea TG/DTA da amostra C-12-04



Fonte: Autora (2021)

Na figura 32 que refere-se a amostra C-12-04 é possível identificar uma região compreendida entre a temperatura ambiente até 180°C, apresenta perda de massa de aproximadamente 13% esta devido à evaporação da água adsorvida na superfície dos grãos, além da perda da matéria orgânica existente no resíduo de carvão, através da combustão de carbono. A segunda compreendida entre 300°C a 700°C tem-se vários picos de evento de perda de massa, todos inferiores a 5%, estes devido desidroxilação dos géis de aluminossilicatos hidratados formados durante a geopolimerização. Neste caso, como houve a formação do mineral gismondina, produto da reação de geopolimerização, pode-se afirmar que estas perdas referem-se a tal formação. Não foram encontrados regiões de desidroxilação da caulinita, visto que, o traço é composto de somente 25% de resíduo de carvão.

A amostra D-12-04 não foi apresentada, por não haver picos de perda de massa.

5. CONCLUSÕES

Através da caracterização dos resíduos de carvão e vidro e posteriormente sintetização de amostras de geopolímeros, foi concluído que tais resíduos tem potencial para serem utilizados para a produção de materiais geopoliméricos.

Para o resíduo de carvão, por meio da análise de DRX foi identificado o quartzo como fase cristalina majoritária, além da presença de outros argilominerais como a caulinita e a muscovita, o que pode ter prejudicado o desempenho dos geopolímeros que continham este resíduo em sua maior proporção (75% e 50%). Não foi identificado o mineral pirita nas amostras do resíduo, devido ao grande tempo de exposição ao meio que o material estava sujeito.

O resíduo de vidro possui 78% de sílica, e não possui teor de alumínio, necessário para a álcali-ativação. Por outro lado, também é formado de 16,37% de cálcio, responsável pela melhora na transformação das fases dos geopolímeros produzidos.

Na análise microestrutural das pastas foi identificado por meio de DRX à formação de halo amorfo ou semicristalino entre os valores de $17-35^\circ$ (valores de 2θ), indicando que os produtos formados estão em um estado intermediário entre os estados amorfo e o semicristalino. Os geopolímeros do traços A (75%RC-25%RV) e B (50%RC-50%RV) apresentaram muitas partículas soltas que não reagiram no momento da geopolimerização, originando uma matriz fraca e pouco ligada, ocasionado pela baixa reatividade do material precursor preponderante nas misturas.

Segundo a análise através da ANOVA, as variáveis (molaridade e relação l/s) influenciaram nas médias das resistências em todos os traços produzidos. Os geopolímeros do traços A (75%RC-25%RV) e B (50%RC-50%RV) não seguiram uma tendência de aumento de resistência a medida que as molaridades aumentaram. Por outro lado, as resistências obtiveram ganhos com o aumento da relação líquido/sólido, tendo em vista que, com o aumento da relação l/s tem-se uma maior quantidade de água (misturada ao hidróxido) disponível no sistema, que pode ter gerado um maior número de vazios, afetando a porosidade e consequentemente a resistência.

A redução dos picos cristalinos e o acréscimo de resistência ocorreu com a inclusão do resíduo de vidro na proporção de 75% no sistema geopolimérico. A amostra com concentração de 12M e relação líquido/sólido 0,4 atingiu 23,34MPa, aos 28 dias, melhor desempenho entre todas as geopolímeros produzidos. Este resultado, está relacionado com as análises de MEV que indicaram a formação dos géis de reação e uma matriz mais homogênea que as demais amostras. Para esta amostra, foi confirmada a presença do zeólito ou aluminossilicato hidratado, caracterizado como gismondina.

A análise das amostras contendo somente resíduo de vidro mostraram que o resíduo de vidro sozinho não é suficiente para a álcali-ativação demonstrando que o alumínio ocupa um papel de grande importância na matriz geopolimérica. O alumínio é o responsável por proporcionar a formação do gel 1 (rico em Al) e garantir a resistência nas primeiras idades. Apesar do resíduo de carvão conter alumínio em sua composição, foi insuficiente para promover a geopolimerização das amostras devido a grande quantidade de partículas de carvão que não reagiram na superfície dos grãos.

Na análise de termogravimetria, para a amostra C-12-04 na região compreendida entre 300°C e 700°C foram observados eventos de perda de massa, todos inferiores a 5%, estes devido desidroxilação dos géis de aluminossilicatos hidratados formados durante a geopolimerização.

Portanto, objetivando produzir geopolímeros a partir da reutilização de materiais facilmente encontrados que não contenham valor agregado, os resultados foram viáveis para aplicações em produtos de até 20MPa, como contrapisos, calçadas, blocos de concreto, fundações, entre outros. Materiais comerciais no mercado como metacaulim, cinzas volantes e escórias que já foram avaliadas e testadas como precursores para sistemas geopolímeros por outros autores e tiveram resultados positivos, poderiam ser adicionados nas matrizes geopoliméricas para melhora do desempenho e maior formação de géis.

TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para dar continuidade a este trabalho:

- Avaliar a adição de materias comercialmente conhecidos que conttenham maior quantidade de alumínio como precursores em sistemas alcali-ativados;
- Verificar a absorção de água dos geopolímeros produzidos;
- Analisar a lixiviação dos produtos obtidos;
- Realizar a calcinação do resíduo de carvão a temperaturas maiores que 600°C para maior reatividade do material;
- Verificar as propriedades dos geopolímeros em diferentes idades;
- Verificar a influência de diferentes temperaturas de cura.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.
- ABCM. Associação Brasileira de Carvão Mineral. Carvão Mineral – Dados Estatísticos – Ano:2013 Disponível em https://www.carvaomineral.com.br/conteudo/gm_estatisticas/estatisticas_2013.pdf. Acesso em 07/08/2020.
- ABIVIDRO. Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro. Manual Técnico do Vidro Plano para Edificações. Disponível em https://abividro.org.br/wp-content/uploads/2019/01/Abividro_Manual_Tecnico-do-Vidro_Plano_Edificacoes.pdf Acesso em 03/10/2020.
- ABRAVIDRO. Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidros Planos. Disponível em <http://abraavidro.org.br/mercado/panoramaabraavidro/2017> Acesso em 03/10/2020.
- ALMEIDA, T. M. **Uso potencial de resíduos da indústria do alumínio na produção de geopolímeros**. 2018. 73f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Estado de São Paulo. Diadema, 2018.
- ALVARENGA, C. B. C. S. **Síntese e caracterização de geopolímeros à base de metacaulim e micropartículas de vidro soda cal**. 2018. 81 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2018.
- AMARAL FILHO, J. R. **Aproveitamento de rejeitos de carvão em Santa Catarina, Brasil**. 2014. 161 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.
- ARULRAJAH, A.; et al. Strength and microstructure evaluation of recycled glass-fly ash geopolymer as low-carbon masonry units. **Construction and Building Materials** 114 (2016) 400–406.
- BADAR, S.; et al. Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes. **Construction and Building Materials** 61 (2014) 79–89.

BANKOWSKI, P.; ZOU, L.; HODGES, R.; SINGH, P.S.; TRIGG, M. Brown Coal Fly- Ash Stabilization by Inorganic Polymers. **Proceedings of the Geopolymer Conference**, Melbourne, Australia, 2002.

BERNAL, S. A.; et al. Performance at high temperature of alkali-activated slag pastes produced with silica fume and rice husk ash based activators. **Materiales de construcción**, v. 65, n. 318, p. 1–10, 2015.

BOCA SANTA, R.A.A.B. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da industrial de papel**. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

BROOKS J. J., NEVILLE A. M. **Tecnologia do Concreto**. Segunda edição. Capítulo 1 – Concreto como um Material Estrutural. 2013.

CAO, Z.; et al. Effect of calcination condition on the microstructure and pozzolanic activity of calcined coal gangue, **International Journal of Mineral Processing** 146 (2016) 23–28.

CHENG, Y.; et al. Preparation and characterization of coal gangue geopolymers. **Construction and Building Materials** 187 (2018) 318–326.

CHRISTIANSEN, M. U. An investigation of waste glass-based geopolymers supplemented with alumina. 2013. (Dissertation) - Michigan Technological University, Michigan, 2013.

CYR, M.; IDIR, R.; POINOT, T. Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. **Journal of Materials Science** 47 (2012) 2782 e 2797.

DADSETAN, S.; SIAD H.; LACHEMI, M.; MUSTAFA S. Evaluation of the tridymite formation as a technique for enhancing geopolymer binders based on glass waste. **Journal of Cleaner Production** 278 (2021).

DAVIDOVITS J. Properties of geopolymer cements. In: International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Scientific Research Institute on Binders and Materials, 1994, Kiev. Proceedings, 1994.

DAVIDOVITS, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. **Geopolymer Conference**, p. 1–16, 2002.

DE ROUSSEAU, M.A.; KASPRZYK, J.R.; SRUBAR, W.V. Computational design optimization of concrete mixtures: a review. **Cement and Concrete Research** 109, 42 e 53 (2018).

DING, S.; et al. Effect of mechanical grinding on thermal behavior of coal series kaolin in Pinglu. **Journal of Geochemical Exploration** 30 (2002) 15–18.

DONG, Z.; et al. Activity of calcined coal gangue fine aggregate and its effect on the mechanical behavior of cement mortar. **Construction and Building Materials** 100 (2015) 63–69.

DUAN, P.; YAN, C.; W. ZHOU. Influence of partial replacement of fly ash by metakaolin on mechanical properties and microstructure of fly ash geopolymer paste exposed to sulfate attack. **Ceramics Internacional** 42 (2015) 3504 – 3517.

DUXSON, P. et al. Geopolymer Technology: the Current State of the Art. *Advances In Geopolymer Science & Technology*, Springer Science+Business, 2006.

DUXSON, P. et al. 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, n. 1, p. 8–20, 2007.

FAGUNDES, J. T. **Obtenção e Caracterização de Geopolímero a partir da Lama Vermelha “In Natura” e do Resíduo da Laminação de Vidros Planos**. 2019. 92f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Construção Metálica. Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2019.

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

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

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A; PALOMO, A.; PASTOR, J.Y.; MARTÍN, A. New cementitious materials based on alkali-activated fly ash: performance at high temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 91, p. 3308-3314, 2008.

FRASSON, B. J. **Aproveitamento de subprodutos de mineração de carvão para a produção de cimentos álcali ativados**. 2018. 168 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2018.

FRÍAS, M.; et al. Effect of activated coal mining wastes on the properties of blended cement. **Cement and Concrete Composites** 34 (5) (2012) 678–683.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In: PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIT,

P. (Org.). **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. p. 19–47, 2015.

GENG, J.; ZHOU, M.; TING, Z. Preparation of blended geopolymer from red mud and coal gangue with mechanical co-grinding preactivation. **Materials and Structures**, v. 109, p. 1-11, out. 2016.

GRILLO, F. **Caracterização de geopolímeros a partir de resíduos de vidro e lodo de anodização do alumínio**. 2019. 110 f. Mestrado (Dissertação). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2019.

GUNASEKARA, C.; et al. Chloride induced corrosion in different fly ash based geopolymer concretes. **Construction and Building Materials** 200 (2019) 502–513.

GUO, W. **Research on coal gangue activation and its activity evaluation method**. PhD Thesis, Nanjing University of Technology, Nanjing, 2005. in Chinese.

HAFID, K.; HAJJAJI, M.; HAFID, H. Influence of NaOH concentration on microstructure and properties of cured alkali-activated calcined clay **Journal of Building Engineering** (2017) 11: 158-165.

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

HARDJITO, B.; RANGAN, B. V. **Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete**. Research Report GC1. Faculty of Engineering, Curtin University of Technology. Perth, Australia, p. 103. 2005.

HU, W.; et al. Mechanical and microstructural characterization of geopolymers derived from red mud and fly ashes. **Journal of cleaner production** (2018) 186, 799 e 806.

HUANG, Y.; et al. Microstructure of coal gangue and precipitation of heavy metal elements. **Journal of Spectroscopy** 2017 (2017).

HUANG, G.; et al. Improving strength of calcinated coal gangue geopolymer mortars via increasing calcium content. **Construction and Building Materials** 166 (2018) 760–768.

HUSEIEN, G.; et al. Synergism between palm oil fuel ash and slag: Production of environmental-friendly alkali activated mortars with enhanced properties. **Construction and Building Materials** (2018) 235-244.

KALKREUTH, W. et al. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 84, p. 213-236, 2010.

KOSHY, N.; DONDROB, K.; HU, L.; WEN, Q.; MEEGODA, J. N. Synthesis and characterization of geopolymers derived from coal gangue, fly ash and red mud. **Construction and Building Materials** 206 (2019) 287–296.

LI, C.; et al. Investigation on the activation of coal gangue by a new compound method. **Journal of Hazardous Materials** 179 (2010) 515–520.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 40, n. 9, p.1341-1349, set. 2010.

LI, Y.; et al. Improvement on pozzolanic reactivity of coal gangue by integrated thermal and chemical activation. **Fuel** 109 (2013) 527– 533.

LI, L.; et al The thermal activation process of coal gangue selected from Zhungeer in China. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** 126 (2016) 1559–1566.

LIU, X.; WANG, P. Hydration process and properties difference of activated coal gangue cement and fly ash cement. **Construction and Building Materials** 13 (3) (2010) 371–375.

LIU, Y.; LING, T.C. Potential Use of Calcined Kaolinite-Based Wastes as Cement Replacements in Concrete—An Overview. In IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering** No. 3, IOP Publishing, 2018.

LUO L.; LI, K.; FU, W.; LIU, C.; YANG, S. Preparation, characteristics and mechanisms of the composite sintered bricks produced from shale, sewage sludge, coal gangue powder and iron ore tailings. **Construction and Building Materials** 232 (2020) 117250.

LONGHI, M. A. **Álcali-ativação do lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. 2015. 184 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LUHAR, S.; et al. Valorisation of glass wastes for the development of geopolymer composites – Durability, thermal and microstructural properties: A review. **Construction and Building Materials** 222 (2019) 673–687.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S. Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato. 49° **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 1–12, 2005.

MA, H. Q.; et al. Property and cementation mechanism of alkali-activated coal gangue-slag cementitious materials. **Chinese Journal of Materials Reserch**. 32 (12) (2018) 898–904.

MA, H.; et al. Study on the drying shrinkage of álcali-activated coal gangue-slag mortar and its mechanisms. **Construction and Building Materials** 225 (2019) 204–213.

- MA, H., et al. Study on compressive strength and durability of alkali-activated coal gangue-slag concrete and its mechanism. **Powder Technology** 368 (2020) 112–124.
- MEMON, F. A.; NURUDDIN, M. F.; DEMIE, S.; SHAFIQ, N. Effect of curing conditions on strength of fly ash-based self-compacting geopolymer concrete. **Engineering and Technology**, v. 80, p. 860-863, 2011.
- MISZ-KENNAN, M.; FABIAŃSKA, M. J. Application of organic petrology and geochemistry to coal waste studies. **International Journal of Coal Geology** 88 (2011) 1–23.
- MOGHADAM M. J.; AJALLOEIAN, R.; HAJIANNIA, A. Preparation and application of álcali-activated materials based on waste glass and coal gangue: A review. **Construction and Building Materials** 221 (2019) 84–98.
- NAZARI, A.; BAGHERI, A.; RIAHI, S. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash. **Materials Science and Engineering**, v. 528, n. 24, p. 7395– 7401, 2011.
- OZER, I.; SOYER-UZUN, S. Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 10192–10198, 2015.
- PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M.T.. Alkali-activated fly ashes A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 29, p.1323-1329, mar. 1999.
- PIMRAKSA, K. et al. Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various Na₂O/Al₂O₃ and SiO₂/Al₂O₃ ratios. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 21, p. 6616–6623, 2011.
- PINTO, A. T. **Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metaucalino**. 2004. 400 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Guimarães, 2004.
- PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, n. 1, p. 299–327, 2014.
- PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Alkali activated materials: State-of-the-Art Report. 1. ed. Austrália: Springer, 2014.
- PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 110–125, 2015.
- PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 50, n. 4, p. 50–51, 2018.

SANTOS, D. P. **Influência do resíduo de vidro nas propriedades de uma argamassa colante**. 2016.135f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2016.

SCOLARO, L. M. **Argamassas geopoliméricas com areia descartada de fundição obtidas por ativação em meio alcalino sódico**. 84f. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville, 2019.

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

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

SPRICIGO, L. P. **Valorização de resíduos de vidro plano e de anodização de alumínio para síntese de geopolímeros**. 162 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do Extremo Sul Catarinense. Criciúma, 2017.

VAN JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and Applications. **Minerals Engineering**, v. 10, p. 659-669, 1997.

VAN DEVENTER J. S.J.; LUKEY, C.; PROVIS, J. L. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, p. 506-513, 2006.

VAN DEVENTER, J.S.J.; PROVIS, J.L.; DUXSON, P.; LUKEY, G.C. Reaction Mechanisms in the Geopolymeric Conversion of Inorganic Waste to Useful Products. **Journal of Hazardous Materials**, V. A139, 2007, p. 506-513.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89–104, 2011.

WAGNERS CO; **Global change institute (GCI) building**; 2017; Disponível em: <[https://www.wagner.com.au/main/our-projects/global-change-institute-\(gci\)-building](https://www.wagner.com.au/main/our-projects/global-change-institute-(gci)-building)> Acesso em: 28 ago. 2021.

WANG, L.; LI, X.; CHENG, Y.; BAI, X. Effects of coal-metakaolin on the properties of cemented sandy soil and its mechanisms. **Construction and Building Materials** 166 (2018) 592–600.

XIAO, R.; et al. Strength, microstructure, efflorescence behavior and environmental impacts of waste glass geopolymers cured at ambient temperature. **Journal of Cleaner Production** 252 (2020) 119610.

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

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of the alkalis metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineer Aspects**, v. 216, p. 27-44, 2003.

XU, H. et al. Synthesis of thermostable geopolymer from circulating fluidized bed combustion (CFBC) bottom ashes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 198–204, 2010.

YI, C.; et al. Study on chloride binding capability of coal gangue based cementitious materials, **Construction and Building Materials** 167 (2018) 649–656.

ZHANG et al. Co-combustion and emission characteristics of coal gangue and low-quality coal. **J Therm Anal Calorim** (2015) 120:1883 –1892.

ZHANG, Y.; LING, T. C. Reactivity activation of waste coal gangue and its impact on the properties of cement-based materials – A review. **Construction and Building Materials** 234 (2020).

APÊNDICE A: Resultados de resistência à compressão

TRAÇO A	10M			12M			14M		
	REP (MPa)	MÉDIA	DP	REP (MPa)	MÉDIA	DP	REP (MPa)	MÉDIA	DP
0,40	5,63	4,65	0,69	6,94	5,84	0,76	5,54	5,22	0,96
	4,21			5,47			3,92		
	4,10			5,22			6,20		
	4,66			5,73			5,21		
0,60	1,48	1,48	0,10	6,32	7,22	1,90	7,29	6,28	1,16
	1,61			5,47			6,73		
	1,37			9,86			4,62		
	1,47			7,20			6,48		
0,80	0,50	0,50	0,00	0,50	0,50	0,00	0,50	0,50	0,00
	0,50			0,50			0,50		
	0,50			0,50			0,50		
	0,50			0,50			0,50		

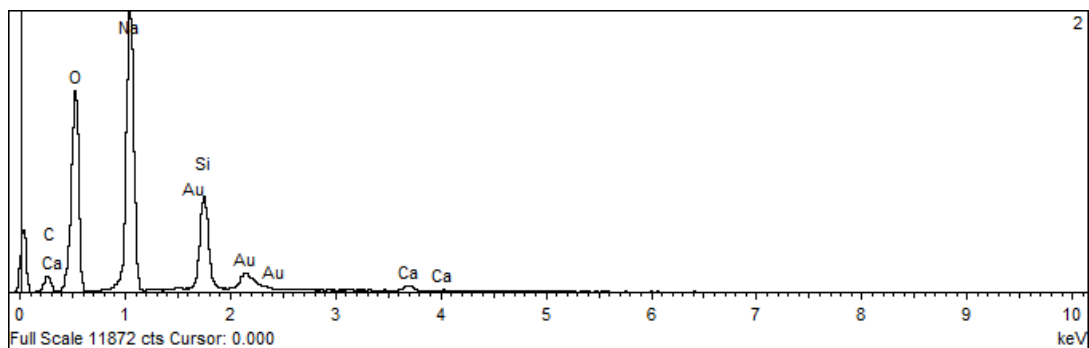
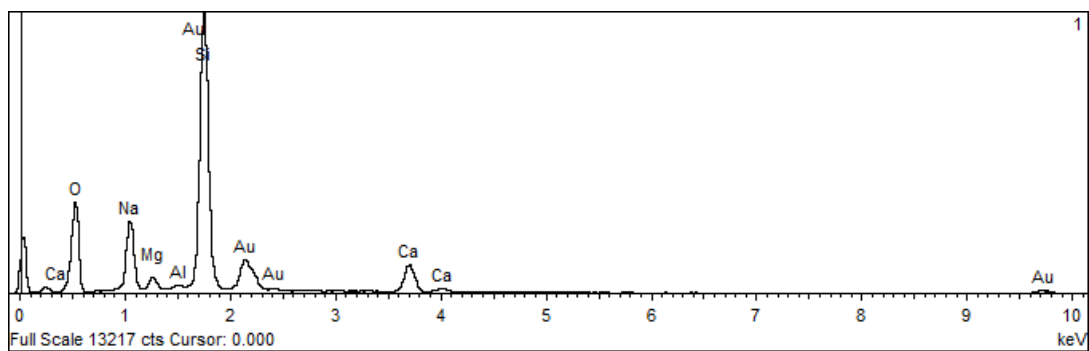
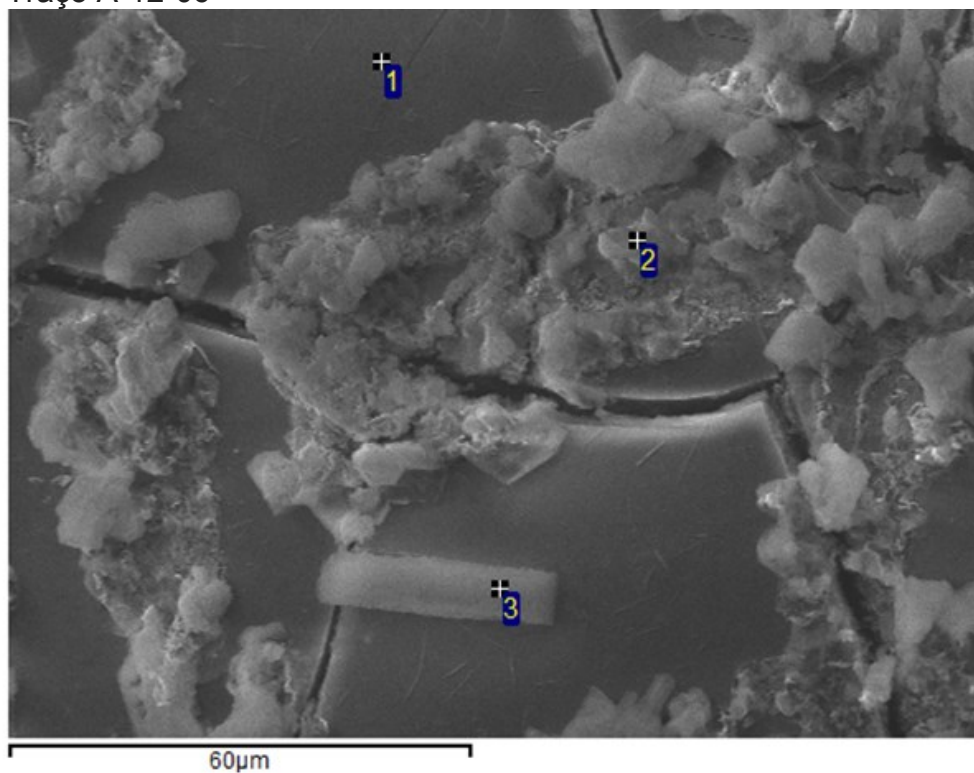
TRAÇO B	10M			12M			14M		
	REP (MPa)	MEDIA	DP	REP (MPa)	MEDIA	DP	REP (MPa)	MEDIA	DP
0,40	13,27	12,56	0,52	10,58	11,25	1,21	9,86	8,48	1,43
	12,04			12,95			6,50		
	12,37			10,21			9,07		
	12,54			11,26			8,48		
0,60	5,74	5,38	0,64	10,07	9,15	0,99	9,76	8,66	0,94
	4,56			9,60			8,77		
	5,22			7,78			7,45		
	6,00			9,14			8,68		
0,80	1,90	2,33	0,31	8,50	9,40	1,50	8,45	7,68	0,66
	2,50			11,51			7,78		
	2,60			8,18			6,83		
	2,32			9,42			7,65		

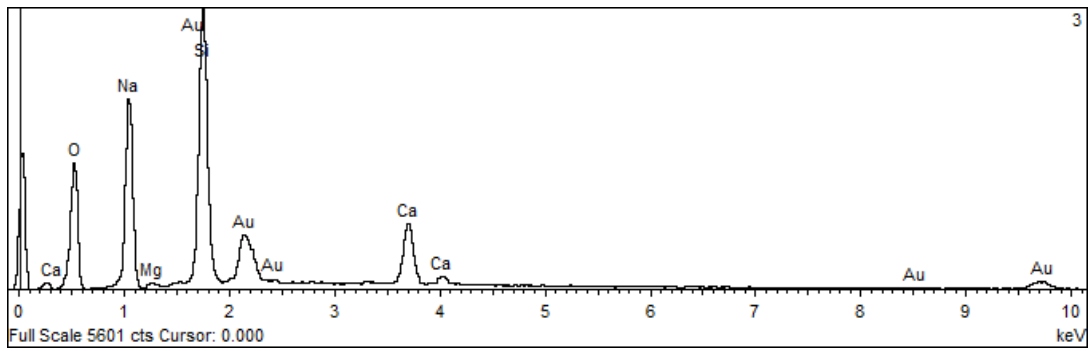
TRAÇO C	10M			12M			14M		
	REP (MPa)	MEDIA	DP	REP (MPa)	MEDIA	DP	REP (MPa)	MEDIA	DP
0,40	16,58	17,71	1,89	23,76	23,34	0,30	22,76	22,15	0,85
	16,54			23,06			20,95		
	20,50			23,19			22,74		
	17,22			23,35			22,15		
0,60	9,23	10,39	1,08	8,81	9,34	0,67	15,89	18,00	1,93
	11,82			10,30			20,56		
	10,12			8,93			17,56		
	10,40			9,33			17,99		
0,80	6,84	4,69	1,53	11,44	9,11	2,08	12,29	10,80	1,47
	3,83			8,83			8,80		
	3,41			9,72			11,33		
	4,68			6,45			10,79		

TRAÇO D	10M			12M			14M		
	REP (MPa)	MEDIA	DP	REP (MPa)	MEDIA	DP	REP (MPa)	MEDIA	DP
0,40	12,42	12,56	0,64	15,30	16,14	1,40	5,52	3,31	1,56
	12,71			16,98			2,22		
	11,79			14,65			2,18		
	13,32			17,63			3,32		
0,60	10,00	10,22	0,87	12,73	13,68	0,83	12,97	10,76	2,35
	9,29			14,63			7,51		
	11,38			13,32			11,80		
	10,20			14,04			10,75		
0,80	6,72	7,74	0,91	7,82	7,35	1,93	7,22	7,80	1,25
	8,76			5,25			6,64		
	7,29			9,77			9,54		
	8,19			6,56			7,81		

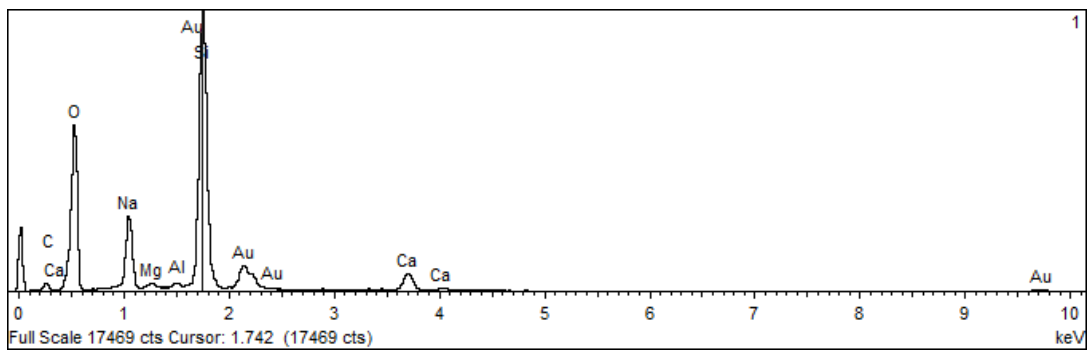
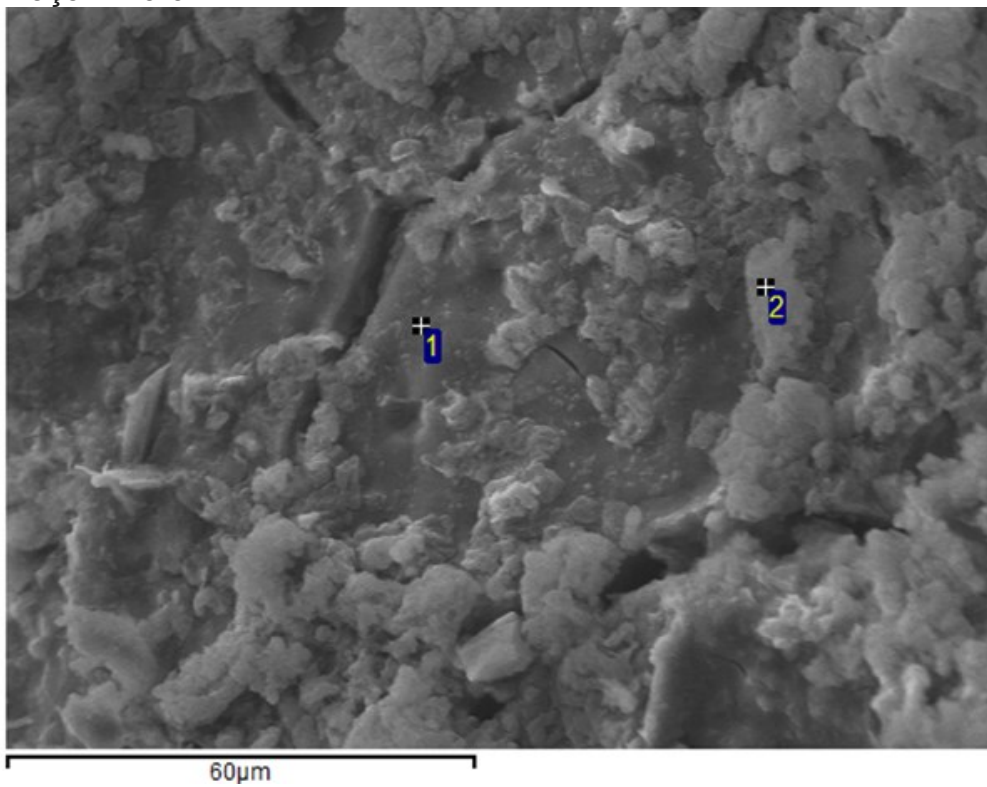
APÊNDICE B: Resultados da análise por espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS)

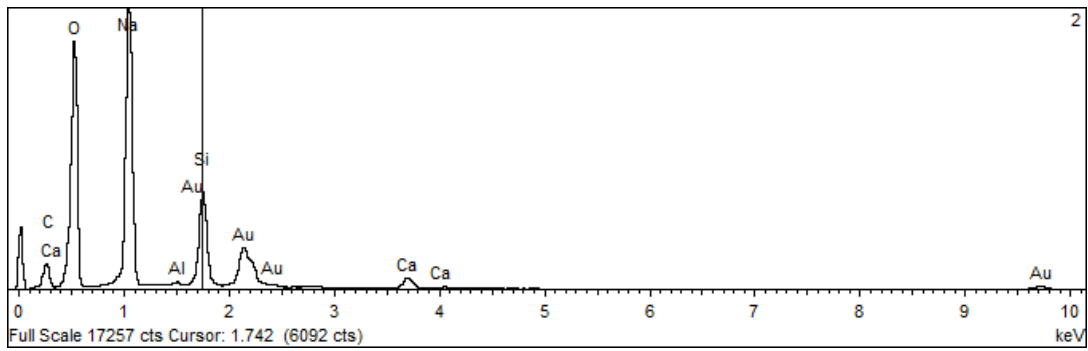
Traço A-12-06





Traço B-10-04





Traço D-12-04

