



**INSTITUTO LATINO AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE RESÍDUOS  
INDUSTRIAIS**  
UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL UTILIZANDO REJEITOS DE ETA E DE CORTE  
DE ROCHAS ORNAMENTAIS

**NATAN MAICON SILVA DOS SANTOS LEDUR**

Foz do Iguaçu  
2024

**Página da Ficha Catalográfica:**

A biblioteca deverá providenciar a ficha catalográfica. Salve a ficha no formato PDF.

Substitua esse arquivo **Ficha.pdf** na pasta **B.PreTextual** pelo pdf da sua ficha catalográfica enviado pela biblioteca.

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX
XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX
XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX
XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX
XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX
XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX XXXX

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

\_\_\_\_\_  
Assinatura

\_\_\_\_\_  
Data

**SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE RESÍDUOS  
INDUSTRIAIS**  
UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL UTILIZANDO REJEITOS DE ETA E DE CORTE DE  
ROCHAS ORNAMENTAIS

**NATAN MAICON SILVA DOS SANTOS LEDUR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel Engenharia de Materiais.

Orientador: Profa. Dra. Priscila Lemes

Foz do Iguaçu  
2024

NATAN MAICON SILVA DOS SANTOS LEDUR

**SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE RESÍDUOS  
INDUSTRIAIS**  
UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL UTILIZANDO REJEITOS DE ETA E DE CORTE DE  
ROCHAS ORNAMENTAIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel Engenharia de Materiais.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Prof. Dra. Priscila Lemes  
UNILA

---

Prof. Dr. Loic Barbara Rodier  
UNILA

---

Prof. Dr. Rafael Drumond Mancosu,  
UNILA

Foz do Iguaçu, 14 de outubro de 2024.

Dedico este trabalho Inteiramente a **Yahweh**, pois  
Ele me escolheu Nele antes da criação do mundo,  
cuidou de mim e me amparou em todas as minhas  
dificuldades ao longo de toda a minha caminhada

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, meu grande auxiliador em todas as áreas dessa jornada. A Ele, toda a minha gratidão por me sustentar e guiar ao longo dessa caminhada. Agradeço de coração ao meu pai, Laerte Ledur, e à minha mãe, Débora Silva dos Santos, que me deram o suporte financeiro e emocional necessário para que eu pudesse ter a oportunidade de me formar. Eles sempre estiveram ao meu lado nas minhas dificuldades, me apoiando e motivando para que eu pudesse concluir essa etapa tão importante da minha vida.

Minha gratidão também vai para a minha querida professora e orientadora, Priscila Lemes, que sempre acreditou nos meus projetos e ideias. Com seu auxílio excepcional e sua dedicação extrema, ela se mostrou uma profissional inspiradora em tudo o que faz.

Sou profundamente grato à minha terapeuta, Débora Ribeiro, por me ajudar a manter o equilíbrio emocional e a crescer como pessoa ao longo dessa jornada.

Expresso minha gratidão à Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) e aos professores do curso de Engenharia de Materiais: Gislaine Bezerra Pinto Ferreira, José Ferreira da Silva Junior, Eduardo Gonçalves Reimbrecht e Rafael Drumond Mancosu. Vocês contribuíram imensamente para minha formação e crescimento acadêmico.

Por fim, agradeço aos técnicos da UNILA, Paula Regina e Luciano Fiamonzini, pela disposição e parceria no auxílio às minhas atividades práticas. Sou muito grato pela dedicação de vocês.

*Não existe Triunfo sem perda, não há vitória sem sofrimento, não há liberdade sem sacrifício.*  
**J.R.R Tolkien**

## RESUMO

Este trabalho investigou o potencial de utilização de resíduos industriais, como lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) e rejeitos de corte de rochas ornamentais, como precursores na produção de geopolímeros, visando substituir parcial ou totalmente o metacaulim. Foram realizadas análises químicas e físicas abrangentes, incluindo fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e granulometria a laser, além de ensaios de compressão para avaliar as propriedades mecânicas das amostras produzidas. Os resultados destacaram o impacto positivo do rejeito de corte de rochas ornamentais na formulação dos geopolímeros. As amostras contendo esse resíduo apresentaram maior amorficidade e alcançaram resistência mecânica superior em comparação ao metacaulim puro. Houve um aumento de aproximadamente 94% na resistência à compressão ao comparar a pior amostra (*SRI*) com a melhor amostra (*MR2*). Esse incremento reflete a contribuição de partículas mais finas e da composição química do rejeito na formação de uma matriz mais densa e coesa. Por outro lado, as amostras com elevado teor de resíduos de ETA enfrentaram desafios significativos, incluindo colapsos durante o desmolde, atribuídos à elevada cristalinidade e ao alto teor de ferro amorfo, que prejudicam a solubilidade dos aluminossilicatos. A granulometria também se mostrou um fator crítico: partículas mais finas favorecem uma maior área superficial disponível para reações químicas, promovendo uma melhor formação da matriz geopolimérica. O estudo revelou caminhos promissores para a otimização das formulações, como ajustes nas proporções molares, melhorias no tratamento térmico e na granulometria. A reutilização de resíduos industriais na produção de geopolímeros demonstra ser uma abordagem sustentável e inovadora, com potencial para reduzir impactos ambientais e agregar valor a materiais descartados.

Palavras-chave: Geopolímeros; Resíduos industriais; Resíduos de Estação de Tratamento de Água (ETA); rejeitos de corte de rochas ornamentais.

## ABSTRACT

This study investigated the potential use of industrial residues, such as sludge from Water Treatment Plants (WTP) and ornamental stone cutting waste, as precursors for the production of geopolymers, aiming to partially or completely replace metakaolin. Comprehensive chemical and physical analyses were conducted, including X-ray Fluorescence (XRF), X-ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), and laser granulometry, in addition to compression tests to evaluate the mechanical properties of the produced samples. The results highlighted the positive impact of ornamental stone cutting waste in geopolymer formulations. Samples containing this residue exhibited higher amorphous content and superior mechanical strength compared to pure metakaolin. There was an approximate 94% increase in compressive strength when comparing the weakest sample (*SRI*) to the strongest (*MR2*). This improvement reflects the contribution of finer particles and the chemical composition of the waste in forming a denser and more cohesive matrix. Conversely, samples with high WTP sludge content faced significant challenges, including collapse during demolding. This behavior was attributed to the high crystallinity and amorphous iron content in the raw material, which hindered the solubility of aluminosilicates. Granulometry also proved to be a critical factor: finer particles provided a larger surface area for chemical reactions, promoting better matrix formation in geopolymers. The study revealed promising pathways for optimizing formulations, such as adjusting molar ratios, enhancing thermal treatments, and refining particle size distribution. The reuse of industrial residues in geopolymer production presents a sustainable and innovative approach, with the potential to reduce environmental impacts and add value to discarded materials.

Keywords: Geopolymers; Industrial residues; Water Treatment Plant (WTP) residues; Ornamental stone cutting waste.

## RESUMEN

Este trabajo investigó el potencial de utilización de residuos industriales, como lodo de Estación de Tratamiento de Agua (ETA) y residuos del corte de piedras ornamentales, como precursores en la producción de geopolímeros, con el objetivo de sustituir parcial o totalmente el metacaolín. Se realizaron análisis químicos y físicos exhaustivos, incluyendo fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), termogravimetría (TGA), microscopía electrónica de barrido (MEV), espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y granulometría láser, además de ensayos de compresión para evaluar las propiedades mecánicas de las muestras producidas. Los resultados destacaron el impacto positivo de los residuos del corte de piedras ornamentales en la formulación de los geopolímeros. Las muestras que contenían este residuo mostraron mayor amorficidad y alcanzaron una resistencia mecánica superior en comparación con el metacaolín puro. Hubo un incremento de aproximadamente 94% en la resistencia a compresión al comparar la peor muestra (*SRI*) con la mejor muestra (*MR2*). Este aumento refleja la contribución de partículas más finas y de la composición química del residuo en la formación de una matriz más densa y cohesionada. Por otro lado, las muestras con un alto contenido de residuos de ETA enfrentaron desafíos significativos, incluyendo colapsos durante el desmolde, atribuidos a la elevada cristalinidad y al alto contenido de hierro amorfo, que perjudican la solubilidad de los aluminosilicatos. La granulometría también demostró ser un factor crítico: partículas más finas favorecen una mayor área superficial disponible para las reacciones químicas, promoviendo una mejor formación de la matriz geopolimérica. El estudio reveló caminos prometedores para la optimización de las formulaciones, como ajustes en las proporciones molares, mejoras en el tratamiento térmico y en la granulometría. La reutilización de residuos industriales en la producción de geopolímeros se presenta como una estrategia sostenible e innovadora, con potencial para reducir los impactos ambientales y agregar valor a materiales desechados.

Palavras-clave: Geopolímeros; Residuos industriales; Residuos de Estación de Tratamiento de Agua (ETA); Residuos del corte de piedras ornamentales.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura	1 - Modelo conceitual para geopolimerização. . . . .	18
Figura	2 - Estrutura atribuída a formações geopoliméricas. . . . .	20
Figura	3 - a) O cátion atua como um elemento que compensa a carga negativa em um tipo de aluminato. b) A carga negativa das unidades $\text{AlO}_4$ é deslocada para as ligações (-Si-O-Si-) quando $\text{OH}^-$ não está prontamente disponível ou presente. c) Modalidades de interação do cátion com a estrutura reticulada. . . . .	21
Figura	4 - Análise termogravimétrica do resíduo de ETA. . . . .	44
Figura	5 - Análise termogravimétrica do rejeito de corte de rochas ornamentais. . . . .	45
Figura	6 - Padrão de difração de raios-X do rejeito de corte de rochas ornamentais. . . . .	47
Figura	7 - Padrão de difração de raios-X do metacaulim. . . . .	48
Figura	8 - Padrão de difração de raios-X da amostra de lodo de ETA. . . . .	48
Figura	9 - Distribuição granulométrica do metacaulim. . . . .	49
Figura	10 - Distribuição granulométrica do rejeito de corte de rochas ornamentais. . . . .	50
Figura	11 - Distribuição granulométrica do resíduo de ETA calcinado. . . . .	51
Figura	12 - Amostra SR1. . . . .	52
Figura	13 - Amostra com Eflorescência. . . . .	55
Figura	14 - Imagens de MEV da amostra MR1 com ampliação de 100x . . . . .	56
Figura	15 - Imagens de MEV da amostra MR1 com ampliação de 1000x . . . . .	56
Figura	16 - Imagens de MEV da amostra MR2 com ampliação de 100x . . . . .	57
Figura	17 - Imagens de MEV da amostra MR2 com ampliação de 1000x . . . . .	57
Figura	18 - Espectro EDS da amostra MR1 (75% metacaulim e 25% resíduo de rochas ornamentais). . . . .	58
Figura	19 - Mapeamento da distribuição de sódio na amostra MR1. . . . .	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela	1 - Marcos históricos no desenvolvimento de geopolímeros . . . . .	16
Tabela	2 - Formulações de Amostras de Geopolímeros . . . . .	37
Tabela	3 - Proporção molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a mistura de 80% ETA Calcinado e 20% Rejeito de Rochas Ornamentais. . . . .	38
Tabela	4 - Proporções molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nas diferentes formulações de geopolímeros. . . . .	40
Tabela	5 - Composição química dos materiais analisados (elementos com concentração superior a 1%). . . . .	43
Tabela	6 - Resultados dos ensaios de compressão das amostras 100% metacaulim . . . . .	53
Tabela	7 - Resultados dos ensaios de compressão das amostras com rejeitos de rochas e ETA, onde S1 foi seca a 80°C e ST foi seca na mufla a 120°C . . . . .	53
Tabela	8 - Resultados dos ensaios de compressão das Amostras com 75% de metacaulim e 25% rejeito de rochas . . . . .	54

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b>	12
1.1	<b>Objetivos do trabalho</b>	13
1.1.1	<u>Objetivo geral</u>	13
1.1.2	<u>Objetivos específicos</u>	13
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	15
2.1	<b>Contextualização Histórica</b>	15
2.2	<b>Conceitos básicos sobre geopolímeros</b>	16
2.2.1	<u>Característica estrutural</u>	19
2.2.2	<u>Influência dos cátions alcalinos e ativadores alcalinos</u>	22
2.2.3	<u>Eflorescência</u>	24
2.2.4	<u>Os efeitos da matéria orgânica</u>	25
2.2.5	<u>Tamanho de partícula</u>	26
2.3	<b>Resíduos</b>	27
2.3.1	<u>Lodo do tratamento de água</u>	27
2.3.2	<u>Rejeito oriundo do corte de rochas ornamentais</u>	27
2.3.3	<u>Metacaulim</u>	28
3	<b>MATERIAL E MÉTODO</b>	30
3.1	<b>Materiais e Caracterizações</b>	30
3.1.1	<u>Caracterização de Matérias-Primas, Resíduos e Amostras</u>	30
3.2	<b>Procedimento Experimental</b>	32
3.2.1	<u>Etapas do Processo</u>	34
3.2.2	<u>Tratamento do Resíduo de Estação de Tratamento de Água (ETA)</u>	34
3.2.3	<u>Preparação da Solução Alcalina e Cálculo das Proporções Molares</u>	35
3.2.4	<u>Formulações dos Geopolímeros</u>	37
3.2.5	<u>Cálculo das Proporções Molares</u>	40
3.2.6	<u>Preparação das Pastas Geopoliméricas</u>	40
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	42
4.1	<b>Resultados da Fluorescência de Raios-X (FRX)</b>	42
4.2	<b>Análise Termogravimétrica (TGA)</b>	44
4.3	<b>Análise dos Resultados de Difração de Raios-X (DRX)</b>	46
4.4	<b>Resultados dos Ensaios de Granulometria a Laser</b>	49
4.5	<b>Resultados dos Ensaios de Compressão</b>	51
4.6	<b>Análise Microestrutural (MEV e EDS)</b>	55
5	<b>CONCLUSÃO</b>	60
	<b>REFERÊNCIAS</b>	61

## 1 INTRODUÇÃO

A partir de estudos realizados pela primeira vez no início da década de 1970, os geopolímeros têm se mostrado uma alternativa viável e sustentável junto ao o cimento Portland tradicional. Devido à necessidade emergencial de material de construção sustentável que tenha o potencial de reduzir substancialmente os efeitos ambientais, como as emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) para a atmosfera, a pesquisa dos geopolímeros tem aumentado. Cimento Portland é um material amplamente consumido pela indústria da construção civil e contribui com 8% do ( $\text{CO}_2$ ) global. Seu processo de fabricação envolve a calcinação do calcário, liberando diretamente o ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera e consumindo muita energia (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Por outro lado, os geopolímeros têm potencial de emissão reduzida de até 80% em comparação com cimentos comerciais, uma vez que sua síntese se dá a partir de aluminossilicatos ativados alcalinamente. Além disso, a resistência mecânica e a durabilidade dos geopolímeros os tornam produtos com alta aplicabilidade estrutural (KOMNITSAS, 2011), além de outros usos. A produção de geopolímeros pode ser preparada utilizando uma variedade de resíduos industriais e subprodutos que seriam descartados de uma maneira significativa no meio ambiente. A sinergia de geopolímeros é a utilização de resíduos ricos em aluminossilicatos, como cinzas, escória e, mais recentemente, resíduos de ETA e rejeitos derivados do corte e polimento de rochas ornamentais, subprodutos da indústria de mármore e granito (XU; DEVENTER, 2000). Esses resíduos, muitas vezes considerados de difícil manejo, apresentam elevado teor de aluminossilicatos, o que os torna precursores viáveis para a substituição total ou parcial de materiais como o metacaulim, comumente utilizado na formulação de geopolímeros.

A indústria de rochas ornamentais, particularmente no Brasil, é uma das maiores geradoras de resíduos sólidos, principalmente sob a forma de pó de mármore e granito provenientes do corte e polimento das pedras. Estima-se que cerca de 30 a 40% do volume das rochas extraídas se tornam resíduos durante o processamento (ALMADA et al., 2023). Esses resíduos, compostos majoritariamente por sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), conferem a eles um conspícuo potencial para incorporação em matrizes geopoliméricas. Os resíduos gerados por ETA, por sua vez, também possuem quantidades notáveis de silício e alumínio, provenientes, em maior parte, dos processos de coagulação e floculação (JESUS; VIEIRA; VIEIRA, 2020). A conjugação destes tipos de resíduos pode resultar em materiais geopoliméricos com ótimas propriedades mecânica e de durabilidade, auxiliando ainda a mitigar a necessidade de depositar estes subprodutos de forma insustentável.

Diversos estudos recentes têm investigado a substituição de precursores tradicionais, como o metacaulim, por resíduos industriais. A substituição parcial ou total do metacaulim por resíduos de ETA e da indústria de rochas ornamentais é uma estratégia que visa não apenas reduzir o custo e a pegada de carbono da produção de geopolímeros, mas também promover a economia circular, minimizando a geração de resíduos sólidos (XU; DEVENTER, 2002). Além

disso, essa abordagem oferece uma solução para o descarte desses resíduos, que frequentemente são dispostos em aterros, representando um risco ambiental. A relevância da utilização de resíduos industriais em geopolímeros é evidente, considerando o impacto global das mudanças climáticas e a urgente necessidade de reduzir os gases de efeito estufa.

Em 2022, o setor da construção civil foi responsável por cerca de 37% das emissões globais de (CO<sub>2</sub>) (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, 2024). Nesse cenário crucial, os geopolímeros emergem como uma tecnologia fundamental para amenizar os efeitos ambientais da construção, oferecendo uma rota animadora para a transição para uma economia mais sustentável.

Este estudo visa avaliar a viabilidade da substituição total ou parcial do metacaulim por resíduos de ETA e da indústria de rochas ornamentais na síntese de geopolímeros. A análise proposta envolve não apenas a caracterização dos resíduos, mas também a avaliação das propriedades mecânicas e de durabilidade dos compósitos geopoliméricos resultantes, com o objetivo de propor uma alternativa sustentável ao cimento Portland. Além disso, busca-se otimizar as condições de síntese, como o tipo e concentração de solução ativadora, o tempo e a temperatura de cura, de modo a maximizar o desempenho dos geopolímeros produzidos.

Dessa forma, o estudo está alinhado com as metas de sustentabilidade globais, uma vez que encoraja a reutilização de resíduos industriais e a redução de emissões de CO<sub>2</sub> provenientes de estruturas de construção. A investigação ajudará no desenvolvimento de novos materiais de construção com baixa pegada de carbono que são necessários para lidar com os desafios ambientais do século XXI.

## 1.1 **Objetivos do trabalho**

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é investigar a viabilidade técnica e ambiental da substituição total ou parcial do metacaulim por lodo residual de Estações de Tratamento de Água (ETA) e resíduos provenientes do corte de rochas ornamentais, especialmente das indústrias de mármore e granito, na formulação de geopolímeros.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar quimicamente e mineralogicamente os resíduos provenientes da Estação de Tratamento de Água (ETA) e do corte de rochas ornamentais, com foco na identificação dos teores de silício, alumínio e outros elementos importantes para a geopolimerização.

- Caracterizar os resíduos utilizados neste trabalho de acordo com suas propriedades físicas para verificação da distribuição de tamanhos de partículas; cristalográficas para confirmação da composição de fases cristalinas e térmicas para análise da presença de matéria orgânica.
- Desenvolver formulações otimizadas de geopolímeros substituindo parcial ou totalmente o metacaulim pelos resíduos identificados, avaliando diferentes proporções de substituição e ajustando variáveis de síntese.
- Avaliar as propriedades físico químicas dos geopolímeros produzidos de acordo com sua resistência mecânica à compressão e morfologia microestrutural. Esses resultados são comparados com valores encontrados na literatura para geopolímeros utilizando metacaulim convencional como precursor.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo cobre aspectos básicos dos resíduos para avaliar a viabilidade dos materiais propostos. Também são apresentados tópicos gerais sobre geopolímeros, relevantes para a compreensão do trabalho e uma breve introdução às fontes de resíduos utilizadas.

### 2.1 Contextualização Histórica

A pesquisa sobre materiais ativados por álcali começou no início do século XX, quando a humanidade ainda estava tateando na busca por alternativas ao cimento convencional. Em 1908, Kühl deu um passo ousado ao patentear um cimento ativado por álcali utilizando escória como precursor (KUHL, 1908). Este marco não foi apenas o início de um novo material, mas também o prenúncio de uma revolução na ciência dos materiais. Durante as décadas seguintes, outros cientistas, como A. O. Purdon, adicionaram mais capítulos a essa história, explorando o uso de resíduos sólidos industriais para produzir cimentos de solo (CAO et al., 2023). Essas primeiras investigações eram como sementes lançadas ao vento, aguardando o momento certo para germinar.

Nos anos 1950, G. V. Glukhovsky, na Ucrânia, expandiu o horizonte da pesquisa ao combinar cimentos ativados por álcali com sistemas de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e aluminossilicatos, levando ao desenvolvimento de "concretos de silicato de solo" e "cimentos de solo" (DAVIDOVITS, 2008a). Esses materiais foram recebidos com entusiasmo pela comunidade científica, pois apresentavam potencial para superar o desempenho dos cimentos tradicionais à base de Portland. Glukhovsky e outros, como Krivenko, não apenas investigaram esses novos sistemas, mas também renunciaram o futuro, onde a inovação se alinharia à sustentabilidade (HEAH et al., 2012). Então, na década de 1970, o inesperado aconteceu. Incêndios devastadores, como o que destruiu a boate "Cinq/Sept" na França em 1970, levaram o químico francês Joseph Davidovits a buscar soluções mais seguras. De suas cinzas nasceu uma inovação: os geopolímeros. Estes polímeros inorgânicos, sintetizados a partir da ativação alcalina de alumino-silicatos, prometiam resistência ao fogo e, de quebra, redução significativa nas emissões de CO<sub>2</sub>. Davidovits cunhou o termo "geopolímero" em 1978, criando uma nova linha de pesquisa que mudaria os rumos da construção civil (DAVIDOVITS, 1991a; DAVIDOVITS, 2002).

As décadas de 1970 e 1980 trouxeram novas descobertas. Pesquisadores logo perceberam que os geopolímeros poderiam ser sintetizados a partir de uma ampla gama de precursores, como cinzas volantes e escória – subprodutos industriais que, até então, eram considerados de baixo valor (SHANG et al., 2018). O que era rejeito se tornava recurso. O simbolismo não poderia ser mais claro: uma nova era estava surgindo, uma era que priorizava a circularidade e

Tabela 1 - Marcos históricos no desenvolvimento de geopolímeros

Ano	Desenvolvimento
1908	Patente de cimento ativado por escória por Kühl (KUHL, 1908)
1940	Desenvolvimento dos "cimentos de solo" por Purdon (CAO et al., 2023)
1950s	Cimentos ativados por álcali desenvolvidos por Glukhovsky (DAVIDOVITS, 2008a)
1978	Criação do termo "Geopolímero" por Davidovits (DAVIDOVITS, 1991a)
1979	Definição da química do geopolímero (DAVIDOVITS, 2002)

Fonte: Autor

a redução do impacto ambiental.

A síntese desses geopolímeros ocorre através da geopolimerização, um processo de policondensação inorgânica que resulta em uma estrutura tridimensional de alumino-silicatos. Esses materiais emergem com propriedades mecânicas excepcionais, alta durabilidade e resistência ao fogo, sendo ideais para aplicações em infraestrutura civil e materiais refratários (DAVIDOVITS; PLELEGRIS; DAVIDOVITS, 2019; PICCOLO et al., 2021). Aqui, a metáfora da fortaleza se encaixa perfeitamente: os geopolímeros são sólidos, robustos e quase impenetráveis.

Outro aspecto fascinante desses materiais é sua versatilidade. Descobriu-se que os geopolímeros podiam ser sintetizados a baixas temperaturas – entre 30°C e 100°C – o que não apenas facilita a sua fabricação, mas também diminui ainda mais o impacto ambiental (BOUTTERIN; DAVIDOVITS, 2003). A produção de geopolímeros pode ser realizada tanto com precursores naturais quanto com resíduos industriais, como cinzas volantes, lodo de estações de tratamento de água e resíduos de corte de rochas ornamentais. Cada um desses resíduos, que antes poderiam ser considerados inúteis, agora encontram seu lugar no ciclo da construção sustentável, reduzindo drasticamente a pegada de carbono e promovendo uma verdadeira economia circular.

O termo "geopolímero" carrega em si um simbolismo poderoso. "Geo", remetendo aos materiais geológicos, e "polímero", destacando sua estrutura tridimensional baseada em ligações covalentes, como as que formam os polímeros orgânicos (CONG; CHENG, 2021). Desde sua invenção, os geopolímeros têm sido alvo de pesquisas intensas por suas características de resistência mecânica e estabilidade térmica, além de sua capacidade de contribuir para a mitigação das mudanças climáticas por meio da redução das emissões de CO<sub>2</sub>. A Tabela 1 destaca alguns avanços históricos no desenvolvimento dos geopolímeros.

## 2.2 Conceitos básicos sobre geopolímeros

Os geopolímeros são materiais resultantes de uma reação entre um aluminossilicato sólido e uma solução de hidróxido alcalino. O termo "geopolímero" foi introduzido por Davidovits

nos anos 1970 (DAVIDOVITS, 1991b). No entanto, a pesquisa sobre a ativação alcalina de materiais contendo sílica e alumina reativa começou antes, nos anos 1950, quando Glukhovsky apresentou sua teoria sobre a ativação alcalina (GLUKHOVSKY, 1959). Ele identificou três fases principais no processo: destruição-coagulação, coagulação-condensação e condensação-cristalização.

Ao longo dos anos, os pesquisadores expandiram o entendimento sobre a geopolimerização, aproveitando conhecimentos prévios da fabricação de zeólitas para aprimorar os estudos desse fenômeno (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005; DEVENTER et al., 2007). O conceito inicial evoluiu, permitindo o desenvolvimento de novos materiais a partir da geopolimerização.

O processo de geopolimerização envolve a transformação de um aluminossilicato em um composto alcalino sintético. A primeira etapa é a dissolução da matéria-prima, por meio de uma reação alcalina, onde a água desempenha um papel crucial como solvente, facilitando a quebra do aluminossilicato e liberando íons de aluminato e silicato, que serão determinantes no progresso da reação (BLUM; LASAGA, 1988; SMITH, 1998).

Após a dissolução inicial, a água absorve os íons, formando uma solução contendo silicato, aluminato e aluminossilicato. Em meio alcalino, essa dissolução ocorre de forma rápida, levando à supersaturação da solução. A água atua como mediadora, possibilitando a formação de um gel, que é o estágio chave do processo de geopolimerização (SWADDLE; SALERNO; TREGLOAN, 1994; SWADDLE, 2001).

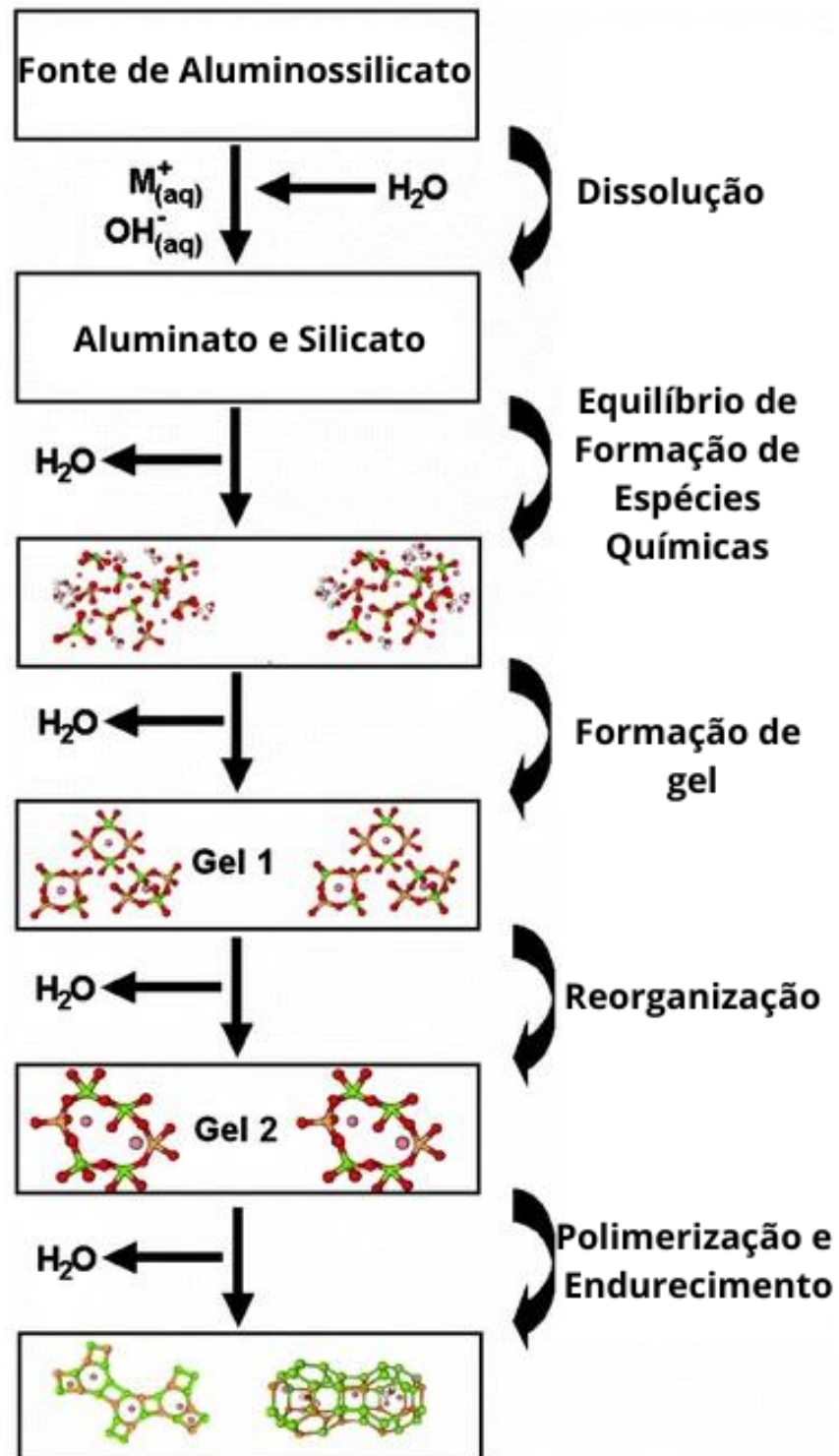
Nesse estágio, o gel se consolida com a organização dos oligômeros na solução, formando uma rede tridimensional por meio de reações de condensação. Durante essa fase, a água utilizada na dissolução é liberada, passando a desempenhar o papel de meio de reação nos poros do gel.

A sequência de reações – dissolução, condensação e liberação de água – resulta na formação de materiais altamente resistentes, com propriedades superiores aos materiais convencionais, como o cimento Portland. Assim, o processo de geopolimerização representa uma inovação significativa na ciência dos materiais, fornecendo alternativas sustentáveis e eficientes (SWADDLE; SALERNO; TREGLOAN, 1994; SWADDLE, 2001). As etapas mencionadas anteriormente estão sintetizadas na Figura 1.

O tempo necessário para que um gel contínuo se forme a partir de uma solução supersaturada de aluminossilicato, pode variar. Isso depende, claro, de como é processada a matéria-prima, da composição escolhida e de como se dá a síntese da tal solução. Em sistemas menos concentrados, a história muda: o silício e o alumínio parecem flutuar, mas nem sempre se dissolvem por completo. O sistema, sem forças para se estruturar, falha em criar o gel. Porém, quando o processo é bem sucedido e o gel finalmente surge, o material se reorganiza e formando uma rede tridimensional firme de aluminossilicato – uma verdadeira espinha dorsal dos geopolímeros.

E, claro, isso não é tudo. Experimentações anteriores, junto com modelagens numéricas de geopolímeros feitos com metacaulim e cinzas volantes, mostram que é ainda mais complexa:

Figura 1 - Modelo conceitual para geopolimerização.



Fonte: Adaptado (PROVIS; DEVENTER, 2009a)

o processo passa por várias fases de formação de "gel" (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2006; DUXSON et al., 2007).

No contexto da ativação dos geopolímeros, o processo segue uma trilha bem delineada, dividido em dois momentos principais. No início, temos a nucleação. Nessa etapa o aluminossilicato está dissolvendo-se e formando espécies poliméricas, influenciadas pelo calor, pela energia e pelos aspectos cinéticos. Esse primeiro passo é o que Glukhovsky apontou como os dois primeiros estágios fundamentais. Mas, após a nucleação, vem o crescimento. Nesse ponto, os núcleos atingem um tamanho crítico – aquele ponto em que os cristais começam a se expandir.

Esses movimentos estruturais são essenciais. É nessa reorganização que a microestrutura se define, determinando o quão poroso será o material – um detalhe que, por si só, é fundamental para muitas de suas propriedades físicas (DUXSON et al., 2005b; DUXSON; LUKEY; DEVENTER, 2006b).

### 2.2.1 Característica estrutural

Os geoconcretos, ou concretos geopoliméricos, são formados a partir da interação complexa entre cátions de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , organizados em uma matriz de gel de aluminossilicato. Nessa estrutura, os átomos de silício e alumínio, comumente chamados de "átomos T", estão dispostos de forma tetraédrica, interligados por oxigênio. O que é particularmente interessante é que o conjunto  $\text{AlO}_4^-$ , com sua carga negativa, precisa ser compensado, e é aí que entram os cátions alcalinos, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , garantindo a estabilidade da rede estrutural (LEE; DEVENTER, 2002; GRANIZO et al., 2002).

Uma das grandes vantagens dos geoconcretos está na flexibilidade quanto às matérias-primas que podem ser usadas na sua síntese. A depender das condições e dos precursores disponíveis, é possível incorporar cátions de diferentes valências, abrindo um leque de possibilidades para a personalização das propriedades físicas e químicas do material. Estudos têm mostrado que essa flexibilidade permite ajustar desde a resistência mecânica até a durabilidade, tornando os geopolímeros uma alternativa promissora aos cimentos convencionais, principalmente quando consideramos a sustentabilidade e o reaproveitamento de resíduos industriais (LEE; DEVENTER, 2002; GRANIZO et al., 2002).

Nesse contexto, os geoconcretos se destacam não apenas como uma tecnologia de baixo impacto ambiental, mas também como uma solução inovadora para o problema crescente do descarte de resíduos. Afinal, ao transformar subprodutos, que muitas vezes seriam descartados de maneira inadequada, em componentes essenciais de novos materiais, estamos fechando um ciclo que beneficia tanto a indústria quanto o meio ambiente. Essa abordagem tem sido amplamente estudada e defendida por pesquisadores de diversas partes do mundo, que buscam alternativas mais sustentáveis para a construção civil (GRANIZO et al., 2002). A Figura 2 mostra a

Figura 2 - Estrutura atribuída a formações geopoliméricas.



Fonte: Adaptado (PROVIS; DEVENTER, 2009a)

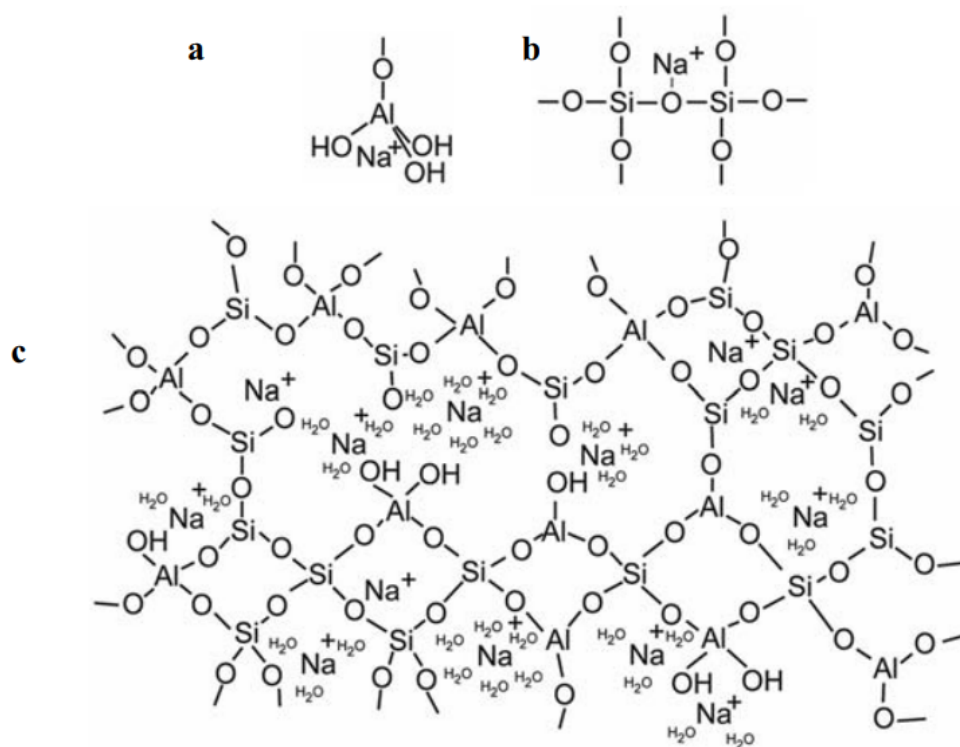
célula unitária da formação do geopolímero, bem como os íons envolvidos na geopolimerização.

Pesquisas na área de geopolímeros, que fazem uso de técnicas de análise como a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e simulações termodinâmicas, revelam um cenário intrigante no universo dos geopolímeros. A presença dos cátions alcalinos não se limita a meramente interagir; eles transformam profundamente a maneira como os átomos de Si e Al se distribuem dentro da estrutura. O Na<sup>+</sup>, por exemplo, organizando a estrutura com mais ordem e definição do que o K<sup>+</sup>, que permite uma organização um pouco mais frouxa (DUXSON; LUKEY; DEVENTER, 2006a; PROVIS et al., 2005b).

Ao colocar lado a lado os geopolímeros derivados de cinzas volantes e de metacaulim, é percebido semelhanças e contrastes. Ambos ressoam, no campo magnético, com aquela familiar assinatura dos centros tetraédricos de silicato, mas é nas cinzas volantes que os picos se erguem com mais força, como se as fases cristalinas de quartzo e mulita, incrustadas na sua composição, quisessem deixar sua marca de forma mais vigorosa. A comparação nos diz muito: ainda que as matérias-primas possam ser diferentes, os produtos finais, compartilham uma base estrutural semelhante, como se todas as suas moléculas estivessem interagindo na mesma forma fundamental (DUXSON; LUKEY; DEVENTER, 2006a).

Pesquisas mais recentes, que fazem uso de técnicas de análise como a Ressonância Magnética Nuclear (NMR) e simulações termodinâmicas, revelam um cenário intrigante no universo dos geopolímeros. A presença dos cátions alcalinos não se limita a meramente interagir; eles transformam profundamente a maneira como os átomos de Si e Al se distribuem dentro da estrutura. O Na<sup>+</sup>, por exemplo, organiza a estrutura com mais ordem e definição do que o K<sup>+</sup>, que permite uma organização mais frouxa. Essa diferença pode ser explicada pelo menor tamanho iônico do Na<sup>+</sup> (0,98 Å), que favorece a formação de uma rede de aluminosilicatos mais compacta e estável, enquanto o K<sup>+</sup> (1,33 Å), com maior raio iônico, interage de forma menos eficaz com os oxigênios estruturais, resultando em uma estrutura mais flexível e menos ordenada. Além disso, o Na<sup>+</sup> possui maior densidade de carga, aumentando a força de atração sobre os oxigênios do AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>, o que contribui para a formação de uma rede tridimensional mais

Figura 3 - a) O cátion atua como um elemento que compensa a carga negativa em um tipo de aluminato. b) A carga negativa das unidades  $\text{AlO}_4$  é deslocada para as ligações (-Si-O-Si-) quando  $\text{OH}^-$  não está prontamente disponível ou presente. c) Modalidades de interação do cátion com a estrutura reticulada.



Fonte: Adaptado (PROVIS; DEVENTER, 2009a)

coesa (PROVIS; DEVENTER, 2009a). A Figura 3 representa a distribuição dos íons na rede e como ela se organiza.

Geopolímeros são frequentemente caracterizados como materiais "amorfo" quando observados por difração de raios-X", devido à ausência de picos de difração distintos em seus difratogramas. Em vez disso, apresentam uma banda difusa, comumente referida como "halo amorfo", centrada entre  $27^\circ$  e  $29^\circ$   $2\theta$  (GRANIZO et al., 2002; BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000). Esse comportamento é semelhante ao de outros materiais predominantemente amorfos, como certos géis de sílica e precursores de zeólitas aluminossilicáticas (YANG; NAVROTSKY; PHILLIPS, 2000). No entanto, em condições específicas, como em soluções alcalinas diluídas e reações hidrotérmicas, os geopolímeros podem produzir fases semicristalinas ou cristalinas, especialmente zeólitas (DAVIDOVITS, 1991b; JAARSVELD; DEVENTER, 1999). A ocorrência dessas fases cristalinas é mais frequente em ambientes com altas diluições e baixas concentrações de silício solúvel.

Pesquisas utilizando técnicas de espectroscopia, incluindo RMN (Ressonância magnética

nuclear) e FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier), juntamente com análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), indicam que os geopolímeros, originalmente sem estrutura definida, podem se transformar em estruturas cristalinas ao serem sintetizados em temperaturas mais altas ou ao serem submetidos a um processo de envelhecimento prolongado. Por exemplo, a cura de geopolímeros à base de metacaulim a 120°C leva ao surgimento de novas fases cristalinas, destacando a influência da temperatura na formação de estruturas cristalinas (KHATER, 2019). No caso dos geopolímeros produzidos a partir de cinzas volantes, o aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico também favorece a formação de fases cristalinas, como as zeólitas (PALOMO et al., 2004).

## 2.2.2 Influência dos cátions alcalinos e ativadores alcalinos

A estabilidade estrutural aparente dos geopolímeros aumenta com a adição de silício solúvel à solução ativadora (PALOMO et al., 2004). Amostras sintetizadas a temperaturas moderadas (40 °C) com alta concentração de silício não se transformam em fases cristalinas, mesmo após longos períodos, sugerindo que tal transformação exigiria um tempo muito prolongado. O que se observa é que a estrutura amorfa resultante não implica uma mudança fundamental no mecanismo de reação. Embora as amostras com altos níveis de silício sejam amorfas ao exame de difração de raios-X, aquelas com pequenas quantidades ( $\text{Si/Al} \leq 1,25$ ) apresentam picos cristalinos. A adição de silício solúvel tende a aumentar a amorficidade da matriz geopolimérica. No entanto, essa adição não altera o mecanismo básico da reação de geopolimerização, que ainda segue o processo de dissolução, polimerização e formação de redes de aluminossilicatos.

Além disso, a formação do gel aluminossilicatado depende não só da concentração de sílica solúvel, mas também do grau de polimerização, que é influenciado pela alcalinidade da solução (CRIADO, 2007; CRIADO et al., 2008). Pesquisas mostram que pequenas quantidades de silicato solúvel favorecem uma estrutura tectossilicatada mais ordenada em menor tempo. A cinética de transformação do precursor zeolítico em fases cristalinas é acelerada, mas um aumento no grau de polimerização resulta em géis aparentemente mais amorfos.

Variar a razão  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  modifica significativamente a polimerização das espécies dissolvidas e, conseqüentemente, a estrutura e propriedades dos géis de geopolímeros (SWADDLE, 2001; PROVIS et al., 2005a; SVENSSON; SJÖBERG; ÖHMAN, 1986). As microestruturas de geopolímeros a partir de cinzas volantes e metacaulim, sintetizados com pequenas concentrações de silício solúvel, revelam que ambas contêm grandes poros, sugerindo que os parâmetros do sistema têm efeitos análogos no desenvolvimento microestrutural.

Além disso, a presença de silício solúvel em altas concentrações está associada à redução no desempenho mecânico, pois partículas não reagidas podem criar locais de defeitos (DUXSON et al., 2005a). Apesar disso, essas partículas podem atuar como microagregados, melho-

rando algumas propriedades de engenharia (RAHIER; DENAYER; MELE, 2003). Portanto, controlar a dissolução dos materiais brutos durante a geopolimerização é crucial. Os dados experimentais sugerem que o mecanismo de reação mediado por álcali descreve uma continuidade de materiais zeolíticos e geopoliméricos, com níveis variados de ordenação estrutural, dependendo das condições de reação.

É conhecido que o tipo de cátion presente na reação de ativação tem influência direta tanto na estrutura microestrutural dos sistemas quanto na relação Si/Al do gel pré-zeolítico. De maneira geral, o íon  $\text{OH}^-$  funciona como um catalisador nessa reação, enquanto o cátion de metal alcalino atua na formação da estrutura, equilibrando a carga negativa causada pelo alumínio tetraédrico na rede. Na etapa inicial da reação, a capacidade do composto alcalino em dissolver a estrutura sólida das cinzas volantes e produzir pequenas espécies reativas de silicatos e aluminatos é fundamental. Pode-se pensar que o KOH teria uma maior taxa de dissolução em comparação com o NaOH, devido à sua maior alcalinidade. Entretanto, na prática, observa-se que o NaOH é mais eficiente em liberar monômeros de silicato e aluminato (DUXSON et al., 2007; DUXSON et al., 2005). Acredita-se que a diferença no tamanho dos íons seja crucial na cinética das reações, com o  $\text{K}^+$  favorecendo a formação de oligômeros maiores de silicato. Além disso, os cátions de sódio mostram-se mais eficazes na formação de zeólitas em sistemas de geopolímeros, possivelmente devido ao seu tamanho menor em comparação com cátions de potássio, resultando em uma migração mais eficiente através da rede de gel úmido ou pela maior densidade de carga. Essa preferência do sódio em formar zeólitas em sínteses hidrotérmicas regulares é observada em comparação com outros cátions alcalinos como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  ou  $\text{Cs}^+$ , ou até mesmo com o íon  $\text{Li}^+$ , menor e mais fortemente hidratado, e portanto, efetivamente mais volumoso.

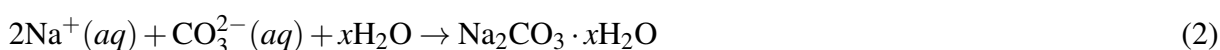
Foram mencionados em diversos estudos os impactos das variações iniciais de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  na microestrutura e resistência à compressão de sistemas de metacaulim ativados por álcalis (FLETCHER et al., 2005; ROWLES; O'CONNOR, 2003). Geralmente, é observado que as misturas com proporções  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 3,0 e 3,8 e uma relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de aproximadamente 1 apresentam melhores propriedades de resistência. Inclusive, alterações nas proporções  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  fora desse intervalo resultam em sistemas com baixa resistência (STEVENSON; SAGOE-CRENTSIL, 2005; DUXSON et al., 2005b). Quando fontes diferentes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  são utilizadas, é provável que essas proporções iniciais também sofram alterações.

Estudos sobre a base química dos procedimentos de modelagem, fortalecimento e o progresso da resistência de combinações de geopolímeros no início do processo de geopolimerização, utilizando diferentes fontes de matéria-prima, são escassos na literatura. Esse conhecimento é crucial para o avanço de qualquer tipo de ligante, sobretudo para a produção de geopolímeros, que pode ser altamente afetada pelo tipo de material utilizado em sua fabricação.

### 2.2.3 Eflorescência

A eflorescência é um fenômeno comum em materiais cimentícios e geopoliméricos, caracterizado pela formação de depósitos salinos na superfície do material, geralmente de cor branca. Embora seja um problema estético em concretos à base de cimento Portland, em geopolímeros a eflorescência pode comprometer tanto a aparência quanto as propriedades mecânicas, especialmente devido ao maior teor de álcalis solúveis nestes materiais (ZHOU et al., 2020).

O mecanismo de formação da eflorescência em geopolímeros está relacionado ao transporte de umidade e à migração de íons alcalinos, como  $Na^+$  e  $K^+$ , dentro da matriz porosa do material. Quando expostos à umidade ou imersos em água, esses íons dissolvem-se e migram para a superfície através dos poros. Na superfície, os íons reagem com dióxido de carbono ( $CO_2$ ) presente no ar, formando produtos carbonatados, como o carbonato de sódio hidratado ( $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$ ) (MALISA; CHENGULA, 2023; ZHANG et al., 2013). A reação pode ser representada pelas equações químicas abaixo:



A formação de eflorescência nos geopolímeros afeta negativamente as propriedades do material. Além de prejudicar a aparência, a eflorescência contribui para a degradação estrutural, uma vez que a lixiviação contínua de álcalis solúveis reduz a alcalinidade da solução porosa dentro do geopolímero. Isso provoca o enfraquecimento das géis de *N-A-S-H* ou *N-(C)-A-S-H*, responsáveis pela resistência mecânica, resultando em perda de resistência à compressão e aumento da absorção de água (ZHOU et al., 2020; LU et al., 2023).

A presença de eflorescência também aumenta a porosidade do material, devido à cristalização dos produtos carbonatados dentro dos poros, gerando pressões que podem aumentar a fissuração e reduzir a durabilidade do material. Em condições extremas, a eflorescência pode comprometer a integridade estrutural de geopolímeros utilizados em ambientes agressivos (ZHANG et al., 2013).

Os principais fatores que contribuem para a eflorescência incluem a alta concentração de álcalis solúveis, a presença de água e a estrutura porosa do geopolímero. Geopolímeros ativados com hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) e silicato de sódio tendem a apresentar maior tendência à eflorescência devido à maior quantidade de íons  $Na^+$  livres disponíveis para migração (ZHOU et al., 2020; MALISA; CHENGULA, 2023). Adicionalmente, geopolímeros com maior porosidade facilitam o transporte de umidade, acelerando o processo de formação da eflorescência

(ZHOU et al., 2020).

Diversas estratégias podem ser adotadas para mitigar a formação de eflorescência em geopolímeros. A adição de materiais ricos em alumina, pode reduzir a mobilidade dos íons alcalinos e, conseqüentemente, minimizar a formação de eflorescência (ZHANG et al., 2013). A cura a temperaturas elevadas, acima de 65°C, também foi reportada como uma técnica eficaz para reduzir a eflorescência, pois promove uma estrutura mais densa e diminui a mobilidade dos álcalis (MALISA; CHENGULA, 2023; ZHANG et al., 2013).

Outra abordagem envolve a otimização da proporção de precursores e ativadores. A adição de escória de alto-forno, por exemplo, tem demonstrado compactar a estrutura porosa e reduzir a lixiviação de álcalis, mitigando a formação de eflorescência (ZHANG et al., 2013). Além disso, a modificação da superfície do geopolímero com materiais hidrofóbicos, como o siloxano polimetílico, pode inibir a absorção de água e a subseqüente migração de álcalis (LU et al., 2023).

A eflorescência representa um desafio significativo para a aplicação de geopolímeros em larga escala, especialmente em ambientes expostos à umidade.

#### 2.2.4 Os efeitos da matéria orgânica

Entre os parâmetros que influenciam a geopolimerização, alguns relacionados à composição das matérias-primas são comuns nos resíduos utilizados e têm efeitos significativos no processo. A matéria orgânica, assim como os elementos cálcio e ferro, que fazem parte da composição mineralógica, apresentam diferentes influências. O impacto de cada um deles depende essencialmente da quantidade e da forma como estão presentes na matéria-prima. Os resíduos carbonizados de cinzas volantes podem atuar como um inibidor da reatividade, uma vez que a dissolução dos componentes de aluminossilicato é impedida, essencial para a formação do gel que leva ao geopolímero (PROVIS; DEVENTER, 2013). Especialistas dizem que a presença de resíduos carbonizados pode de fato atuar como uma barreira — impedindo fisicamente a interação entre o material de origem e a solução alcalina usada na configuração do processo de ativação. Isso significaria que um gel de aluminossilicato adequado não é verdadeiramente bem formado a tempo, implicando assim uma perda de resistência mecânica e durabilidade para o geopolímero. A matéria orgânica pode, por sua vez, resultar na diminuição substancial da resistência à compressão em geopolímeros, dependendo de sua concentração. Algumas pesquisas indicaram que níveis muito altos de matéria orgânica em cinzas volantes levam a geopolímeros de baixa coesão estrutural porque provocam a formação de zonas fracas dentro da matriz (DAVIDOVITS, 2008b). Além disso, com o tempo, as matérias orgânicas residuais podem se degradar, levando a problemas de durabilidade, como o aparecimento de rachaduras e perda de suporte estrutural.

### 2.2.5 Tamanho de partícula

Entre vários elementos que influenciam o desempenho de materiais geopoliméricos, o tamanho de partícula dos aluminossilicatos é um dos principais fatores físicos (SOUTSOS et al., 2016).

Estudos indicam que partículas menores que 50  $\mu\text{m}$  são particularmente reativas devido à maior área superficial exposta (PROVIS; DEVENTER, 2009b). Dentro desta faixa, partículas entre 10  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$  apresentam a reatividade ideal, permitindo uma polimerização mais eficiente. Essa maior reatividade resulta em uma matriz geopolimérica mais densa e resistente, com melhores propriedades mecânicas (TEMUJIN; WILLIAMS; RIESSEN, 2009).

Para geopolímeros à base de cinzas volantes, por exemplo, partículas menores que 45  $\mu\text{m}$  mostraram um aumento significativo na resistência à compressão. Em contrapartida, partículas maiores que 50  $\mu\text{m}$  tendem a apresentar menor solubilidade em soluções alcalinas, resultando em uma matriz geopolimérica menos eficiente (KHATER, 2012).

Em particular, o metacaulim, quando moído para atingir tamanhos de partículas menores que 20  $\mu\text{m}$ , apresentou uma maior reatividade com soluções alcalinas, promovendo uma formação de gel de aluminossilicato mais rápida e uma estrutura tridimensional mais ordenada (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015). Tamanhos de partículas superiores a essa faixa resultaram em menor reatividade, impactando negativamente as propriedades mecânicas finais dos geopolímeros.

A moagem de cinzas volantes é um processo eficaz para aumentar a reatividade do material, devido à desordem induzida na estrutura cristalina. Segundo (MUCSI et al., 2015), a moagem intensiva em moinhos de alta energia pode resultar na desestabilização da estrutura cristalina das cinzas volantes, promovendo a geração de defeitos e formas metaestáveis no material. Ao contrário de reduzir a fase amorfa, a moagem intensiva pode aumentar a reatividade dessa fase, ao facilitar a criação de novos sítios reativos.

Além disso, conforme descrito por (CHEN; BROUWERS, 2007), a fase amorfa nas cinzas volantes desempenha um papel crucial nas reações geopoliméricas, e o processo de moagem aumenta sua reatividade sem diminuir sua quantidade. Dessa forma, a moagem intensiva é uma ferramenta eficaz para aprimorar as propriedades geopoliméricas das cinzas volantes ao alterar sua estrutura física e química, tornando-as mais suscetíveis à ativação alcalina.

Esse crescimento na contribuição da área reativa colabora para o desenvolvimento da resistência à compressão de geopolímeros. Uma redução no tamanho das partículas aumentando a área de contato entre os reagentes aumenta a eficiência da reação de geopolimerização, levando a um maior grau de formação para ligações mais compactas e fortes dentro da matriz do material. Portanto, partículas finas aceleram o processo de dissolução de aluminossilicatos em uma solução alcalina, o que ajuda ainda mais a criar uma estrutura homogênea com menos defectividade, consequentemente impactando propriedades como resistência à compressão.

## 2.3 Resíduos

### 2.3.1 Lodo do tratamento de água

O lodo gerado na Estação de Tratamento de Água (ETA) foi obtido na Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), Unidade Regional de Foz do Iguaçu, PR, localizada no rio Tamanduá, Rodovia 469, Foz do Iguaçu, PR. Durante o processo de tratamento, é adicionado o coagulante policloreto de alumínio (PAC) à água. O PAC é um coagulante inorgânico, catiônico e pré-polimerizado, que desestabiliza as partículas suspensas, promovendo a formação de flocos mais pesados e acelerando sua precipitação (TARTARI et al., 2011).

A ETA Tamanduá possui quatro flocluladores responsáveis por aglomerar os sólidos presentes na água, formando flocos que são direcionados aos decantadores de alta taxa, onde ocorre a precipitação por ação da gravidade. Na etapa de filtração, as impurezas remanescentes são retidas em 12 filtros convencionais, formando uma camada de lodo, enquanto a água filtrada segue para os processos de desinfecção e correção de pH antes de ser distribuída à população.

As etapas de decantação e filtração geram o lodo bruto, que é tratado em uma câmara de equalização e, posteriormente, encaminhado para um adensador, onde a fase líquida é separada da fase sólida. O líquido resultante desse processo é retornado ao início do tratamento. O lodo adensado passa por um processo de centrifugação, no qual recebe um polímero comercial para aumentar a concentração do material sólido. Após a centrifugação, o lodo é armazenado em um contêiner e aguardado para destinação final no aterro sanitário municipal de Foz do Iguaçu, PR, conforme os procedimentos da empresa. O lodo proveniente do processo de tratamento de água é um candidato promissor como precursor na produção de geopolímeros, devido ao seu elevado teor de alumina e sílica, que são componentes essenciais para a formação da matriz geopolimérica. No entanto, esse material requer tratamentos prévios, como a calcinação, para remover impurezas e reduzir o teor de componentes voláteis, como água e matéria orgânica (WAIJAREAN; ASAVAPISIT; SOMBATSOMPOP, 2014). A calcinação melhora a reatividade do lodo, tornando-o mais adequado para a síntese de geopolímeros, uma vez que diminui a presença de contaminantes que podem prejudicar a formação da estrutura geopolimérica.

### 2.3.2 Rejeito oriundo do corte de rochas ornamentais

No processo de corte de pedras para a produção de elementos decorativos ou para a construção de edificações, são produzidos resíduos denominados rejeitos de rochas ornamentais. Denominado também como lodo ou resíduo de serragem de rochas, esse composto é formado por fragmentos minúsculos provenientes do procedimento de corte e polimento das pedras.

Esse material residual se torna um desafio significativo para as empresas que trabalham

com a extração de rochas ornamentais, uma vez que, se for descartado de maneira incorreta, pode acarretar em danos ao meio ambiente. Durante o processo de corte das rochas, são utilizadas máquinas especiais, incluindo fios diamantados, serras e discos, os quais, ao entrarem em contato com a água, geram esse resíduo pastoso. Esta substância é composta principalmente por silicatos de alumínio, óxidos de ferro, cálcio e magnésio, e contém também certas impurezas minerais.

Geralmente, o lodo é retido em reservatórios para permitir a separação entre os componentes sólidos e a água. Contudo, se não receber o tratamento adequado, o lodo pode acarretar graves consequências, tais como a contaminação do solo e dos recursos hídricos, bem como a obstrução dos sistemas de escoamento. O alto teor de alumino-silicatos presente nesse rejeito potencializa seu uso como precursor parcial ou total na produção de geopolímeros. Alguns trabalhos, como o de (COPPOLA et al., 2020), exploram o potencial desses rejeitos na produção de geopolímeros devido às suas propriedades físico-químicas.

### 2.3.3 Metacaulim

O metacaulim é amplamente utilizado como precursor na síntese de geopolímeros devido à sua elevada reatividade e disponibilidade em larga escala. Trata-se de um material derivado da caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), um mineral de argila, que é submetido a um processo de calcinação para se transformar em metacaulim, liberando água de sua estrutura cristalina e convertendo-se em uma forma amorfa e altamente reativa (DAVIDOVITS, 2008b).

O processo de obtenção do metacaulim envolve a calcinação da caulinita a temperaturas entre  $600^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ , uma faixa que garante a remoção da água estrutural sem que ocorra a recristalização para formar mullita. A calcinação controlada é essencial para maximizar a área de superfície específica e a reatividade do metacaulim, características essenciais para sua utilização como precursor na formação de geopolímeros (PROVIS; DEVENTER, 2009b).

O metacaulim resultante do processo de calcinação apresenta uma estrutura desordenada, rica em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com alta capacidade de reagir com soluções alcalinas (geralmente  $\text{NaOH}$  ou  $\text{KOH}$ ) e formar uma matriz geopolimérica tridimensional. A alta concentração de alumina faz do metacaulim um precursor ideal para a geopolimerização, permitindo a formação de uma rede forte e estável (SIYAL et al., 2024).

Os geopolímeros derivados de metacaulim exibem excelente desempenho mecânico, durabilidade e resistência à corrosão. Essas propriedades os tornam promissores em várias aplicações, como substitutos do cimento Portland, em concreto de alto desempenho e em materiais de construção sustentáveis. Além disso, o uso de metacaulim permite a redução significativa das emissões de  $\text{CO}_2$ , uma vez que sua fabricação consome menos energia em comparação com o cimento convencional (GARCIA-LODEIRO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015).

Os geopolímeros baseados em metacaulim têm sido amplamente utilizados em várias

aplicações, incluindo:

- **Materiais de construção:** como substituto para o cimento Portland em concretos e argamassas, devido à sua elevada resistência mecânica e menor pegada de carbono.
- **Revestimentos resistentes a altas temperaturas:** devido à sua alta estabilidade térmica, os geopolímeros podem ser usados em revestimentos para proteção de estruturas expostas a temperaturas elevadas.
- **Encapsulamento de resíduos:** geopolímeros têm sido investigados para o encapsulamento de resíduos perigosos, como metais pesados e resíduos radioativos, devido à sua capacidade de imobilização de íons.

Em termos de desempenho mecânico, geopolímeros baseados em metacaulim podem atingir resistências à compressão superiores a 50 MPa após 28 dias de cura, dependendo das condições de síntese e da relação Si/Al do precursor. Além disso, estudos mostraram que o uso de metacaulim combinado com outros resíduos industriais, como cinzas volantes, pode melhorar ainda mais as propriedades dos geopolímeros, promovendo uma solução sustentável para o aproveitamento de subprodutos industriais (KHATER, 2012; TCHADJIE; EKOLU, 2018).

### 3 MATERIAL E MÉTODO

Este capítulo trata dos materiais precursores e ativadores alcalinos, métodos de caracterização das matérias-primas e produtos e procedimento experimental adotado.

#### 3.1 Materiais e Caracterizações

Os materiais escolhidos para a produção dos geopolímeros, tem a missão de transformar resíduos industriais em recursos com valor agregado e sustentar um processo mais verde. Cada um deles, tem sua composição única e seu papel distinto.

Primeiramente, têm-se o resíduo de Estação de Tratamento de Água (ETA), cedido pela Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar), Unidade Regional de Foz do Iguaçu, PR. Em paralelo, têm-se o rejeito de corte de rochas ornamentais, fornecido por uma empresa de processamento de mármore e granito de Foz do Iguaçu. Esse rejeito, carrega consigo altas concentrações de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), dois ingredientes essenciais para a síntese geopolimérica. Sua finalidade é substituir parcialmente o metacaulim, trazendo consigo uma pegada de sustentabilidade ao reduzir a dependência desse material tradicional.

O metacaulim, da empresa HP Ultra, da Metacaulim do Brasil, é usado como o precursor de referência. Pois, para que possamos o desempenho das alternativas propostas, precisamos de um ponto de partida confiável, e o metacaulim, com sua reputação estabelecida, cumpre essa função.

Por fim, mas certamente não menos importante, está a solução de hidróxido de sódio (NaOH). A solução alcalina atua como o catalisador, desencadeando a ativação alcalina dos precursores. Sua presença é o que permite que os alumino-silicatos se dissolvam e, posteriormente, se polimerizem, formando a matriz geopolimérica que se busca.

Cada um desses materiais, embora com características e origens tão distintas, colaboram de maneira sinérgica para o desenvolvimento de geopolímeros que não só têm o potencial de substituir o cimento convencional, mas também de transformar resíduos em soluções sustentáveis e inovadoras.

##### 3.1.1 Caracterização de Matérias-Primas, Resíduos e Amostras

A formulação dos geopolímeros seguiu uma metodologia que visa o aproveitamento do componente amorfo reativo dos resíduos e do metacaulim causado pelos ativadores alcalinos, contribuindo para a redução do impacto ambiental. Dessa forma, a caracterização das matérias-primas, de acordo com os fatores que influenciam diretamente tanto a qualidade quanto

a composição do geopolímero, foi realizada com base nos principais aspectos discutidos na revisão bibliográfica. Assim, foi possível obter um entendimento detalhado, conforme as seguintes análises:

- **Composição química:** FRX (Instituto Senai de Tecnologia em Cerâmica (IST Cerâmica), Criciúma - SC)
- **Estrutura cristalina:** DRX (Laboratório de difração de Raios X da UNILA, Foz do Iguaçu - PR)
- **Tamanho de partícula:** Granulometria à Laser (Laboratório LACAR/LADEMA (Laboratório de Caracterização/Laboratório de Materiais e Dosagem), Foz do Iguaçu - PR)
- **Análise Termogravimétrica:** TGA (Laboratório de Análises Cromatográficas - LAC), Unioeste, Toledo - PR)
- **Microestruturas e Composição Química:** MEV/EDS (Laboratório de Microscopia Eletrônica, Foz do Iguaçu - PR)
- **Ensaio de compressão:** Laboratório de Tecnologia do Concreto de Itaipu, Foz do Iguaçu - PR

A caracterização das amostras envolveu uma série de técnicas analíticas cuidadosamente selecionadas para desvendar o que se escondia sob a superfície dos materiais. Cada análise desempenhou um papel crucial, não apenas para entender a composição química dos precursores, mas também para revelar as propriedades físicas e estruturais dos geopolímeros resultantes.

Os ensaios de Fluorescência de Raios-X (FRX), foram aplicados para identificar a composição elementar das matérias-primas. No entanto, as amostras de ETA e o rejeito de rochas, inesperadamente mostraram-se por possuírem propriedades magnéticas, comprometeram o uso do cadinho, ferramenta imprescindível para uma análise completa. Isso significava que os resultados obtidos seriam, no melhor dos cenários, estimados, pois a determinação da análise química foi semi quantitativa. Mesmo assim, apesar dessa limitação técnica, a análise revelou-se suficientemente precisa para os objetivos do estudo.

A Difração de Raios-X (DRX), realizada no Difratorômetro multi-propósito EMPYREAN da PANalytical, foi aplicada nas matérias-primas. A radiação utilizada foi  $\text{Cu K}\alpha$ , com varredura na faixa de  $2\theta = 5^\circ$  a  $90^\circ$ , permitindo a identificação das fases cristalinas e oferecendo uma visão sobre o potencial reativo de cada precursor. O software de análise utilizado foi o HighScore Plus, que auxiliou na identificação das fases presentes.

Seguindo essa trilha investigativa, a análise granulométrica à laser (granulômetro CILAS 1190), veio para ajudar a estimar o grau de reatividade dos precursores. Sabendo que o tamanho de partícula tem impacto direto na área de superfície disponível para a reação de geopolimerização — partículas menores  $2050 \mu\text{m}$ , com sua maior área de contato com a solução

alcalina, dissolvem-se mais facilmente, resultando em uma polimerização mais eficiente. Essa distribuição de partículas, em última análise, determina a coesão da matriz geopolimérica e, por consequência, a resistência mecânica final do material.

Outra técnica de peso foi a Análise Termogravimétrica (TGA), que investigou a presença de matéria orgânica, especialmente nas amostras de ETA. O TGA, ao monitorar a perda de massa em função do aquecimento, revelou a quantidade de compostos orgânicos que, uma vez presentes, poderiam atrapalhar o processo de geopolimerização. Como esperado, o tratamento térmico das matérias-primas, como a calcinação, se mostrou crucial para garantir a remoção eficiente desses compostos e maximizar a reatividade dos precursores.

Nos ensaios de compressão, um dos momentos cruciais da caracterização, as amostras de geopolímeros revelaram sua resistência. Esses ensaios, realizados de acordo com a norma (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2018), permitiram medir a resistência mecânica e comparar os resultados com valores da literatura. Como esperado, a granulometria, o grau de amorfização e defeitos como trincas e porosidade influenciaram diretamente o desempenho das amostras. Os ensaios foram realizados utilizando a máquina de ensaios WOLPERT, Classe I, equipada com uma célula de carga de 20.000 kg. Os corpos de prova eram cilíndricos, com dimensões de 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Permitiu-se observar a microestrutura das amostras após os ensaios de compressão, revelando detalhes microscópicos sobre as fissuras, porosidades e a distribuição de fases amorfas e cristalinas. Além disso, foi realizada uma análise com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), que complementou o MEV ao identificar a composição elementar das diferentes áreas da amostra. Essa dupla de técnicas foi fundamental para correlacionar as propriedades mecânicas com os defeitos microestruturais, oferecendo uma compreensão mais profunda das limitações do material.

### 3.2 Procedimento Experimental

As amostras de geopolímeros produzidas neste estudo foram organizadas em quatro classes principais, de acordo com a proporção dos precursores utilizados e a presença de resíduos industriais, além de duas amostras complementares submetidas a tratamentos térmicos distintos para fins comparativos. Essa divisão teve como objetivo avaliar o impacto de diferentes proporções de precursores na resistência mecânica e na microestrutura dos materiais, bem como investigar o efeito do tratamento térmico nas propriedades dos geopolímeros.

A primeira classe de amostras, denominada **M1**, foi composta exclusivamente por metacaulim. Este precursor foi utilizado devido à sua elevada reatividade e à ampla utilização na síntese de geopolímeros de alto desempenho mecânico. As amostras M1 foram utilizadas como referência para comparação com as demais formulações que incluíram resíduos industriais. A escolha do metacaulim como precursor de referência se justifica por sua pureza e pela presença

predominante de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), elementos essenciais para a formação de uma matriz geopolimérica robusta.

A segunda classe de amostras, identificada como **MR1**, foi formulada com uma mistura de 75% de metacaulim e 25% de rejeito proveniente do corte de rochas ornamentais. A introdução deste resíduo visa investigar a viabilidade de substituição parcial do metacaulim por resíduos industriais, avaliando a influência desse rejeito nas propriedades mecânicas do material. O rejeito de rochas ornamentais, composto majoritariamente por sílica e alumina, foi selecionado por sua alta disponibilidade e potencial para substituição de precursores convencionais em geopolímeros. Essa formulação também visa reduzir o impacto ambiental por meio da valorização de subprodutos da indústria de rochas ornamentais.

A terceira classe de amostras, denominada **MR2**, foi preparada com uma proporção igual de metacaulim (50%) e resíduo de rochas ornamentais (50%). Essa formulação tem o objetivo de explorar o limite superior de substituição do metacaulim por resíduo, avaliando o desempenho mecânico e a microestrutura dos geopolímeros com uma carga significativa de rejeito. Espera-se que a combinação adequada de metacaulim e resíduo promova uma sinergia, mantendo boas propriedades mecânicas e conferindo ao material uma maior sustentabilidade.

A quarta classe de amostras, denominada **SR1**, foi composta por uma mistura de 80% de resíduo proveniente da Estação de Tratamento de Água (ETA) e 20% de resíduo de corte de rochas ornamentais. Essa formulação tem como objetivo investigar o potencial dos resíduos de ETA, ricos em alumino-silicatos, como precursores na síntese de geopolímeros. A adição de 20% de resíduo de rochas ornamentais foi feita para melhorar a reatividade e a estrutura final da matriz geopolimérica, uma vez que os resíduos de ETA possuem alto teor de alumina. Dessa forma, a inclusão do resíduo de rochas ornamentais visa aumentar a proporção de sílica em relação à alumina, otimizando as propriedades da matriz geopolimérica.

Duas amostras complementares foram preparadas para avaliar o efeito do tratamento térmico pós-síntese sobre as propriedades finais dos geopolímeros. Essas amostras foram formuladas com a mesma proporção de resíduos de ETA (80%) e de corte de rochas ornamentais (20%), mas submetidas a diferentes condições de cura térmica:

- **S1**: Esta amostra foi seca a 80°C durante 24 horas, visando simular um processo de cura acelerada sem submetê-la a temperaturas extremamente elevadas. Este tratamento tem o potencial de reduzir a eflorescência e promover uma melhor polimerização, aumentando a densidade da matriz.
- **ST1**: A segunda amostra, **ST1**, foi submetida a um tratamento térmico mais rigoroso, sendo seca a 120 °C por 24 horas. O objetivo foi avaliar se o aumento da temperatura de cura pode melhorar significativamente a resistência mecânica e a coesão da matriz geopolimérica, promovendo uma maior formação de fases amorfas e reduzindo a presença de impurezas cristalinas.

Esses tratamentos térmicos pós-síntese foram realizados em forno mufla (QUIMIS Q318M)

no laboratório de preparo de fornos (Unioeste, Foz do Iguaçu - PR), para comparar o desempenho das amostras curadas sob diferentes condições e avaliar a influência da temperatura na microestrutura e nas propriedades mecânicas. A escolha dessas temperaturas foi baseada em estudos anteriores que indicam que a cura a temperaturas mais elevadas pode resultar em uma melhor resistência mecânica e durabilidade dos geopolímeros (DAVIDOVITS, 2008a)

### 3.2.1 Etapas do Processo

As etapas do processo de fabricação dos geopolímeros seguiram um caminho, onde cada fase desempenhou um papel importante na construção da estrutura final. Tudo começou com a formulação das misturas, formadas entre os precursores e a solução alcalina, em que as proporções foram calculadas para melhor formação da matriz geopolimérica. A química do encontro entre os materiais foi fundamental, uma alquimia controlada está descrita detalhadamente nas subseções seguintes.

Em seguida, as amostras foram moldadas com cuidado e submetidas a um processo de cura cuidadosamente orquestrado, em condições rigidamente controladas, projetadas para promover o processo de polimerização. A cura foi essencial para assegurar que a matriz se consolidasse da maneira esperada, transformando a mistura inicial em um material coeso, com potencial para desempenhar seu papel estrutural.

Após o período de cura, foram feitos os ensaios de compressão. Esse ensaio forneceu parâmetros para avaliar o desempenho estrutural do material, comparando-o com parâmetros esperados e apontando para possíveis melhorias na formulação.

A análise microestrutural, realizada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), abriu um novo nível de compreensão. A avaliação das imagens revela aspectos importantes das amostras como coesão, porosidade e morfologia das amostras.

### 3.2.2 Tratamento do Resíduo de Estação de Tratamento de Água (ETA)

**Na primeira etapa do estudo**, foram confeccionadas amostras utilizando exclusivamente o resíduo proveniente da Estação de Tratamento de Água (ETA), sem que o material passasse por qualquer processo de calcinação. O objetivo inicial era avaliar a viabilidade de utilização direta desse resíduo como precursor geopolimérico, dada sua composição rica em alumino-silicatos, os quais são essenciais para o processo de geopolimerização. Entretanto, as amostras obtidas apresentaram sérios problemas de coesão estrutural, colapsando durante o desmolde, o que sugeriu a existência de interferências na formação da matriz geopolimérica.

Diante disso, tornou-se necessária a realização de uma etapa de calcinação prévia do resíduo de ETA. O tratamento térmico foi realizado com o intuito de remover a matéria orgânica

presente no resíduo, a qual, além de interferir no processo de polimerização, pode resultar na formação de produtos de decomposição que comprometam ainda mais a qualidade do material geopolimérico.

A calcinação foi conduzida em forno mufla (QUIMIS Q318M), a uma temperatura de 850 °C por um período de 4 horas. Essa temperatura foi selecionada com base nos ensaios de TGA. A escolha de 850 °C também foi fundamentada pelo fato de que temperaturas mais elevadas poderiam induzir a cristalização de fases como mulita ou sílica cristalina, o que comprometeria a formação de uma matriz amorfa, necessária para a obtenção de um geopolímero de alta resistência.

### 3.2.3 Preparação da Solução Alcalina e Cálculo das Proporções Molares

A ativação alcalina é um passo fundamental no processo de síntese de geopolímeros, pois promove a dissolução dos alumino-silicatos presentes nas matérias-primas, permitindo a formação da matriz polimérica tridimensional. Para garantir uma ativação eficiente dos precursores utilizados neste estudo, foi preparada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a uma concentração de 10 mol/L. Essa molaridade foi selecionada com base em estudos prévios (DAVIDOVITS, 2008b), os quais demonstram que soluções de NaOH nesta concentração são particularmente eficazes para a ativação de materiais ricos em alumínio, como o metacaulim e resíduos industriais com teor significativo de  $Al_2O_3$ .

A quantidade de NaOH necessária para preparar a solução foi determinada com base no teor de  $Al_2O_3$  presente em cada amostra, de forma a garantir uma proporção molar de 1:1 entre NaOH e  $Al_2O_3$ . Esta proporção foi escolhida para assegurar que todo o alumínio presente fosse adequadamente dissolvido e integrado à reação de polimerização, maximizando a eficiência da formação da matriz geopolimérica. A relação molar entre NaOH e  $Al_2O_3$  é um fator crítico para garantir a reatividade ideal e, por conseguinte, otimizar a resistência mecânica e a durabilidade dos geopolímeros sintetizados.

O cálculo para a quantidade de NaOH necessária foi realizado conforme a equação abaixo: Sabemos que a relação entre o número de mols ( $n$ ), a concentração ( $C$ ) e o volume da solução ( $V$ ) é dada por:

$$n = C \cdot V \tag{3}$$

Onde:

- $n$  = número de mols de soluto (mol),
- $C$  = concentração da solução (mol/L),

- $V$  = volume da solução (L).

Substituindo os valores:

$$n = 10 \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} = 10 \text{ mol}$$

A relação entre o número de mols ( $n$ ), a massa molar ( $M$ ) e a massa do soluto ( $m$ ) é:

$$m = n \cdot M \quad (4)$$

Onde:

- $m$  = massa do soluto (g),
- $n$  = número de mols de NaOH (mol),
- $M$  = massa molar do NaOH, que é 40 g/mol.

Substituindo os valores:

$$m = 10 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 400 \text{ g}$$

A solução de NaOH foi preparada no laboratório de preparo de fornos (Unioeste, Foz do Iguaçu - PR), foi adicionado 400g de NaOH sólido em micropérolas (P.A., Neon) a um litro de água destilada, sob agitação constante usando um agitador magnético até a completa dissolução. Durante a preparação da solução, cuidados foram tomados para evitar a formação de bolhas de ar, as quais poderiam interferir na homogeneidade da solução e, conseqüentemente, na uniformidade da ativação alcalina. A temperatura da solução foi controlada para evitar aquecimento excessivo, uma vez que a dissolução de NaOH é uma reação exotérmica e o aumento abrupto de temperatura pode influenciar a qualidade da solução.

A escolha da concentração de 10 mol/L de NaOH baseou-se na necessidade de garantir uma dissolução eficaz dos componentes ricos em alumínio, sem causar uma cristalização prematura das fases secundárias que possam comprometer a formação de uma matriz amorfa. Concentrações mais baixas de NaOH poderiam não ser suficientes para dissolver o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de maneira eficiente, resultando em uma formação inadequada da estrutura geopolimérica e, conseqüentemente, menor resistência mecânica e durabilidade.

Por outro lado, concentrações excessivamente altas de NaOH (12 mol/L) podem levar à formação de fases cristalinas indesejadas, como zeólitas, que comprometem a homogeneidade da matriz geopolimérica e introduzem fragilidade ao material (PROVIS; REES, 2009). A concentração de 10 mol/L foi, portanto, escolhida como um equilíbrio ótimo entre eficiência de ativação e controle da microestrutura.

Tabela 2 - Formulações de Amostras de Geopolímeros

Amostra	Composição (%)
Referência	100% Metacaulim
MR1	75% Metacaulim + 25% Rejeito de Rochas
MR2	50% Metacaulim + 50% Rejeito de Rochas
SR1	80% Resíduo de ETA Calcinado + 20% Rejeito de Rochas

Fonte: Autor

### 3.2.4 Formulações dos Geopolímeros

Com o intuito de avaliar o desempenho mecânico e microestrutural dos geopolímeros, foram preparadas diferentes formulações variando-se as proporções de precursores e resíduos industriais. As matérias-primas utilizadas incluíram o resíduo de Estação de Tratamento de Água (ETA) previamente calcinado, o rejeito de rochas ornamentais e o metacaulim, que foi empregado como referência devido à sua elevada reatividade e ampla aplicação na síntese de geopolímeros.

As proporções molares entre os principais constituintes, ou seja, o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), foram criteriosamente calculadas com o objetivo de otimizar a reatividade do sistema geopolimérico, garantindo uma formação adequada da matriz amorfa e maximizando as propriedades mecânicas.

Para a formulação de 80% de ETA calcinado e 20% de rejeito de rochas, a proporção molar entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi calculada. Utilizando as composições químicas de cada material, os cálculos são apresentados a seguir:

- Massa molar da sílica ( $\text{SiO}_2$ ):

$$\text{Massa molar da sílica (SiO}_2) = 60.08 \text{ g/mol} \quad (5)$$

- Massa molar da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):

$$\text{Massa molar da alumina (Al}_2\text{O}_3) = 101.96 \text{ g/mol} \quad (6)$$

- Porcentagens de sílica e alumina na amostra da mistura:

$$\text{Porcentagem de sílica} = 48.34\% \quad (7)$$

$$\text{Porcentagem de alumina} = 24.28\% \quad (8)$$

Tabela 3 - Proporção molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para a mistura de 80% ETA Calcinado e 20% Rejeito de Rochas Ornamentais.

Composição (%)	Proporção Molar ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )
80% ETA Calcinado + 20% Rocha	3,38

Fonte: Autor

- Cálculo da quantidade de mols de cada composto:

$$\text{Mols de sílica} = \frac{48.34}{60.08} \approx 0.8046 \text{ mol} \quad (9)$$

$$\text{Mols de alumina} = \frac{24.28}{101.96} \approx 0.2381 \text{ mol} \quad (10)$$

- Razão molar entre sílica e alumina:

$$\text{Razão molar} = \frac{0.8046}{0.2381} \approx 3.38 \quad (11)$$

Portanto, a proporção molar entre sílica e alumina é aproximadamente 3.38:1.

Foram também preparadas amostras de referência utilizando 100% de metacaulim, que é amplamente utilizado como precursor geopolimérico devido à sua alta reatividade e pureza. Essas amostras de referência são essenciais para comparar o desempenho dos geopolímeros com e sem resíduos.

Além disso, foram elaboradas outras duas formulações, variando as proporções de metacaulim e pó de rocha ornamental:

- 75% de metacaulim e 25% de pó de rocha ornamental (MR1):

$$\text{Sílica}_C = 64.54\% \quad \text{e} \quad \text{Alumina}_C = 23.70\% \quad (12)$$

$$M_{\text{SiO}_2} = 60.08 \text{ g/mol} \quad (13)$$

$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 101.96 \text{ g/mol} \quad (14)$$

A proporção molar entre sílica e alumina é dada por:

$$\text{Proporção} = \frac{\left(\frac{\text{Sílica}_C}{M_{\text{SiO}_2}}\right)}{\left(\frac{\text{Alumina}_C}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}\right)} \quad (15)$$

Substituindo os valores:

$$\text{Proporção} = \frac{\left(\frac{64.54}{60.08}\right)}{\left(\frac{23.70}{101.96}\right)} \approx 4.62 \quad (16)$$

- 50% de metacaulim e 50% de pó de rocha ornamental (MR2):

$$\text{Sílica}_C = 64.69\% \quad \text{e} \quad \text{Alumina}_C = 18.93\% \quad (17)$$

$$M_{\text{SiO}_2} = 60.08 \text{ g/mol} \quad (18)$$

$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 101.96 \text{ g/mol} \quad (19)$$

A nova proporção molar entre sílica e alumina é dada por:

$$\text{Proporção} = \frac{\left(\frac{\text{Sílica}_C}{M_{\text{SiO}_2}}\right)}{\left(\frac{\text{Alumina}_C}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}\right)} \quad (20)$$

Substituindo os valores:

$$\text{Proporção} = \frac{\left(\frac{64.69}{60.08}\right)}{\left(\frac{18.93}{101.96}\right)} \approx 5.80 \quad (21)$$

Em todas as formulações, foi mantida uma proporção molar de 1 mol de NaOH para cada mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente.

Tabela 4 - Proporções molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nas diferentes formulações de geopolímeros.

Formulação	Proporção Molar ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )
(M1)	3,84
(MR1)	4,62
(MR2)	5,80
(SR1, S1 e ST)	3,38

Fonte: Autor

### 3.2.5 Cálculo das Proporções Molares

Os cálculos das proporções molares para as diferentes formulações foram realizados com base nas composições químicas dos materiais observadas nas análises de FRX, conforme descrito a seguir:

- Metacaulim:  $\text{SiO}_2 = 61,38\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 28,46\%$
- Resíduo de ETA Calcinado:  $\text{SiO}_2 = 61,01\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 38,99\%$
- Rejeito de Rochas Ornamentais:  $\text{SiO}_2 = 65,48\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,48\%$

Os resultados dos cálculos das proporções molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para cada formulação estão apresentados na Tabela 4.

### 3.2.6 Preparação das Pastas Geopoliméricas

Após a realização das análises preliminares e a definição das formulações, as amostras foram preparadas utilizando um misturador elétrico. O processo de mistura foi conduzido durante aproximadamente 30 minutos para garantir uma homogeneização adequada dos precursores e da solução ativadora alcalina.

As amostras foram moldadas em cilindros com dimensões de 10 cm de altura e 5 cm de raio. As diferentes composições testadas incluíram quatro formulações principais: M1 (100% metacaulim), MR1 (75% metacaulim e 25% rejeito de rochas ornamentais), MR2 (50% metacaulim e 50% rejeito de rochas ornamentais) e SR1 (80% ETA calcinado e 20% rejeito de rochas ornamentais). Foram preparadas quatro amostras para cada uma dessas composições.

Além disso, foram confeccionadas amostras complementares, denominadas S1 e ST1, utilizando 20% de ETA calcinado e 80% de rejeito de rochas ornamentais. Devido à escassez de matéria-prima, foi possível preparar apenas uma amostra de cada composição. A amostra S1 foi submetida a um processo de secagem em estufa a  $80^\circ\text{C}$ , enquanto a amostra ST1 foi seca a  $120^\circ\text{C}$  por 1 hora.

Após um período de três dias, todas as amostras foram desmoldadas. As amostras foram então submetidas a um processo de cura ao ar livre por 21 dias. Ao término desse período, foram realizados os ensaios de compressão de acordo com as normas estabelecidas, a fim de avaliar as propriedades mecânicas das diferentes formulações.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos ensaios experimentais realizados, com o objetivo de explorar em profundidade as características químicas, físicas e estruturais dos precursores e dos geopolímeros sintetizados. As análises de fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX) caracterizaram a composição elementar e as fases cristalinas das matérias-primas, fundamentais para entender a reatividade e o processo de geopolimerização. A granulometria foi avaliada, já que partículas menores aumentam a reatividade e a formação de matrizes mais densas.

Ensaio de compressão mediram a resistência mecânica, comparando os resultados com geopolímeros e cimento Portland. Análises microestruturais (MEV e EDS) revelaram detalhes da morfologia e distribuição elementar das amostras. A análise termogravimétrica (TGA) identificou as condições de calcinação dos resíduos de ETA, otimizando a síntese.

### 4.1 Resultados da Fluorescência de Raios-X (FRX)

A caracterização química dos precursores empregados na síntese dos geopolímeros foi realizada utilizando a técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), com o intuito de determinar as concentrações elementares dos principais constituintes presentes em cada amostra. A Tabela 5 a seguir exibem as composições químicas detalhadas do metacaulim, rejeito de rocha ornamental, resíduo de Estação de Tratamento de Água (ETA) e do ETA calcinado.

A análise por FRX é um ponto central para a compreensão da reatividade desses precursores na síntese de geopolímeros.

A presença de outros óxidos, como CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pode impactar negativamente o processo de polimerização dos geopolímeros. O excesso de CaO, por exemplo, tende a encurtar o tempo de cura da mistura, resultando em uma matriz geopolimérica com menor uniformidade e coesão, prejudicando a resistência final do material (KLIMENKO et al., 2022). Já o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, especialmente em maiores quantidades, pode interferir na dissolução das partículas de aluminossilicato, uma vez que o Fe<sup>3+</sup> pode reagir mais rapidamente com os íons OH<sup>-</sup>, formando fases de hidróxido que removem os íons necessários para o progresso da polimerização. Isso pode retardar o processo de cura e comprometer a estrutura final do geopolímero (LEMOUGNA et al., 2013b).

O metacaulim, amplamente utilizado como precursor geopolimérico devido à sua alta reatividade, apresentou a seguinte composição química:

A elevada proporção de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> torna o metacaulim um precursor ideal para a síntese de geopolímeros, uma vez que esses compostos são fundamentais para a formação de uma rede tridimensional de aluminossilicatos, responsável por conferir resistência e durabili-

Tabela 5 - Composição química dos materiais analisados (elementos com concentração superior a 1%).

Composto	Metacaulim (%)	Rejeito de rochas (%)	ETA não calcinado (%)	ETA calcinado (%)
SiO <sub>2</sub>	61,38	65,483	32,370	44,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,46	9,483	20,682	28,22
TiO <sub>2</sub>	1,67	0,759	2,207	3,00
CaO	2,84	5,937	-	-
Perda ao fogo	-	4,370	26,739	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	4,348	14,930	20,37
K <sub>2</sub> O	-	3,404	-	-
Na <sub>2</sub> O	-	2,637	-	-
MgO	-	2,182	-	-

Fonte: Autor

dade à matriz geopolimérica.

O rejeito de rochas ornamentais apresenta um teor elevado de SiO<sub>2</sub>, o que contribui significativamente para a formação da matriz geopolimérica. A presença de CaO, K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O indica que o material pode contribuir para a formação de fases cristalinas secundárias, como zeólitas, durante a polimerização.

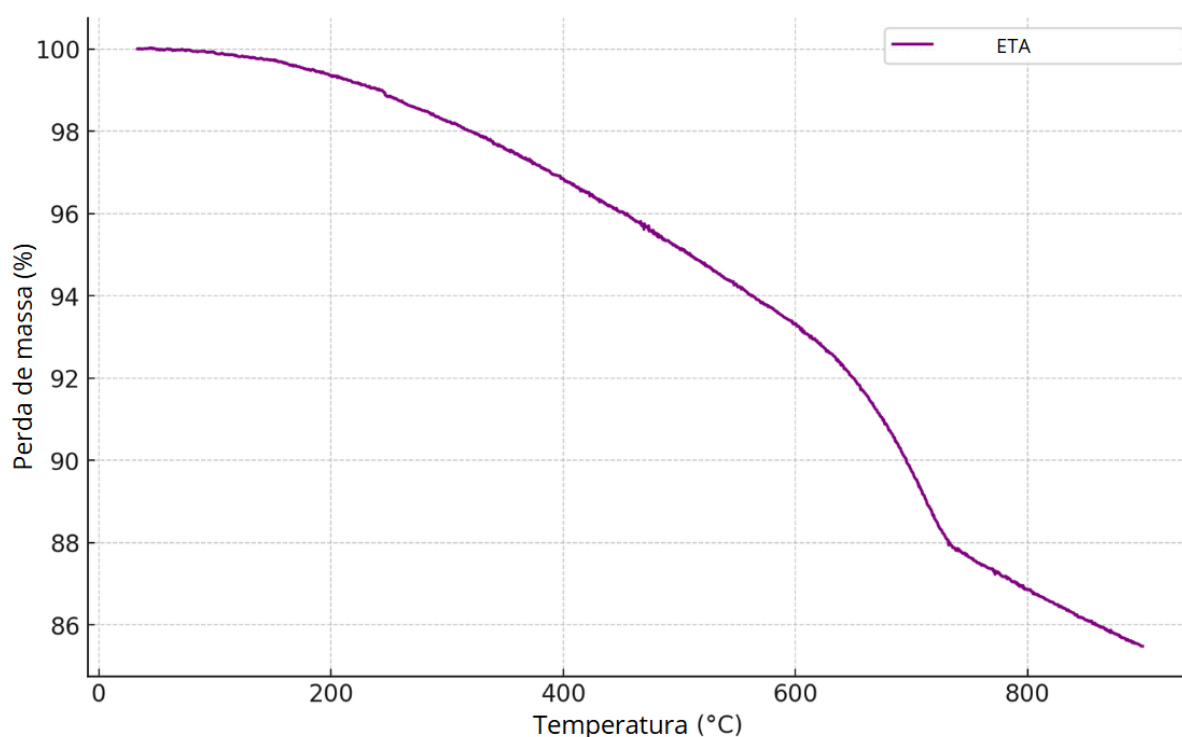
O resíduo proveniente da ETA, antes de ser calcinado, apresentou uma composição química caracterizada pela presença significativa de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme mostrado na Tabela 5. A alta concentração de CO<sub>2</sub> reflete a presença de compostos orgânicos e outros carbonatos que, como observado na análise termogravimétrica (TGA), necessitam ser eliminados durante o processo de calcinação.

A presença significativa de CO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sugere que o resíduo de ETA, quando utilizado sem tratamento prévio, pode comprometer a formação da matriz geopolimérica devido à interferência de compostos voláteis (LEMOUGNA et al., 2013a). Dessa forma, a calcinação do resíduo é uma etapa essencial para aumentar sua reatividade e garantir a remoção de materiais voláteis indesejados, conforme abordado na seção de caracterização termogravimétrica.

Após a calcinação do resíduo de ETA a 850°C, foi observada uma alteração significativa na sua composição química, especialmente com a eliminação dos compostos voláteis e carbonatos. A composição do resíduo de ETA foi estimada refazendo e redistribuindo as concentrações, levando em consideração que todo o CO<sub>2</sub> foi perdido durante o processo de calcinação. Para isso, foi necessário recalcular as porcentagens dos outros compostos presentes no resíduo, de forma que o CO<sub>2</sub>, inicialmente presente, não fosse mais contabilizado na composição final. Este ajuste traz uma perspectiva da composição química após a calcinação, refletindo a proporção dos componentes restantes no material analisado.

Com a eliminação dos carbonatos, houve um aumento relativo nas concentrações de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que indica que o material calcinado possui uma composição mais estável e adequada para a síntese de geopolímeros. A calcinação também contribui para a melhoria da reatividade do resíduo, uma vez que a remoção dos componentes voláteis permite uma interação mais eficiente com as soluções alcalinas utilizadas na ativação geopolimérica.

Figura 4 - Análise termogravimétrica do resíduo de ETA.



Fonte: Autor.

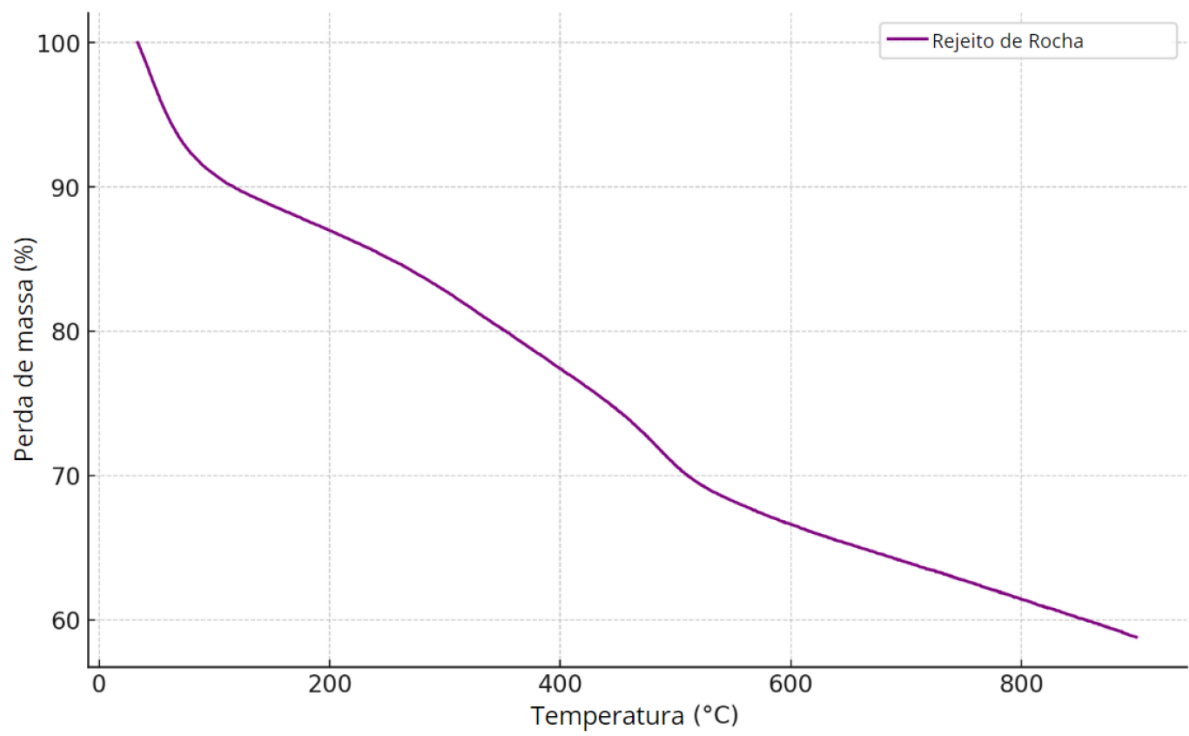
#### 4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada com o objetivo de investigar as variações de massa em função da temperatura nas amostras de resíduo de Estação de Tratamento de Água (ETA) e rejeito de corte de rochas ornamentais. A TGA permite monitorar a decomposição térmica dos materiais e identificar a presença de componentes voláteis, como água adsorvida e matéria orgânica, além de fornecer uma visão detalhada sobre a estabilidade térmica dos precursores utilizados na síntese dos geopolímeros.

As Figuras 4 e 5 apresentam os gráficos TGA para as duas amostras, ETA e rejeito de rocha, respectivamente, mostrando as respectivas curvas de perda de massa em função da temperatura.

A TGA realizada no resíduo de ETA 4 mostrou uma perda de massa significativa na faixa de temperatura entre 100°C e 400°C, atribuída principalmente à evaporação da água adsorvida e à decomposição da matéria orgânica presente no resíduo. A presença de uma quantidade substancial de matéria orgânica foi confirmada por essa perda acentuada, indicando que o resíduo necessita de tratamento térmico (calcinação) para a remoção desses compostos antes de sua utilização como precursor geopolimérico. A partir de 600°C, a curva de perda de massa apresentou uma queda constante, sugerindo que a maioria dos compostos voláteis e orgânicos foi

Figura 5 - Análise termogravimétrica do rejeito de corte de rochas ornamentais.



Fonte: Autor.

completamente eliminada até essa temperatura.

Esse comportamento é consistente com a composição do resíduo de ETA, que contém uma quantidade considerável de matéria orgânica e água, conforme verificado na análise de fluorescência de raios-X (FRX) que apresentou 26,73% de CO<sub>2</sub>. A eliminação desses compostos é fundamental para otimizar a reatividade do material durante a síntese geopolimérica, uma vez que a presença de matéria orgânica pode interferir negativamente na formação da matriz e comprometer as propriedades mecânicas do material final. A matéria orgânica pode impactar o processo de geopolimerização, principalmente porque não se combina quimicamente com o material do geopolímero, mas é encapsulada fisicamente dentro da estrutura do geopolímero. Além disso, em ambientes ácidos, a matéria orgânica pode ser lixiviada com mais facilidade devido à dissolução acelerada dos géis hidratados formados durante a geopolimerização, o que reduz a estabilidade do material (ZHANG et al., 2023).

Em contraste, o rejeito de corte de rochas ornamentais apresentou um comportamento termogravimétrico significativamente diferente. Conforme ilustrado na Figura 5, a perda de massa foi menos acentuada e ocorreu de maneira mais gradual ao longo de todo o intervalo de temperatura analisado, o que indica uma composição mineral mais estável. A perda de massa observada nessa amostra pode ser atribuída à evaporação de uma pequena quantidade de água adsorvida e à decomposição de traços de impurezas orgânicas ou minerais voláteis, como o indica o FRX, que aponta uma perda de 4,37% de CO<sub>2</sub>.

Essa diferença no comportamento térmico entre as duas amostras reforça a necessidade de tratamento térmico prévio para o resíduo de ETA, enquanto o rejeito de rochas ornamentais, devido à sua maior estabilidade térmica, pode ser utilizado diretamente no processo de geopolimerização sem a necessidade de calcinação. A eliminação adequada dos compostos voláteis no resíduo de ETA é crucial para assegurar a reatividade e a homogeneidade do material no sistema geopolimérico, promovendo a formação de uma matriz estrutural coesa e resistente.

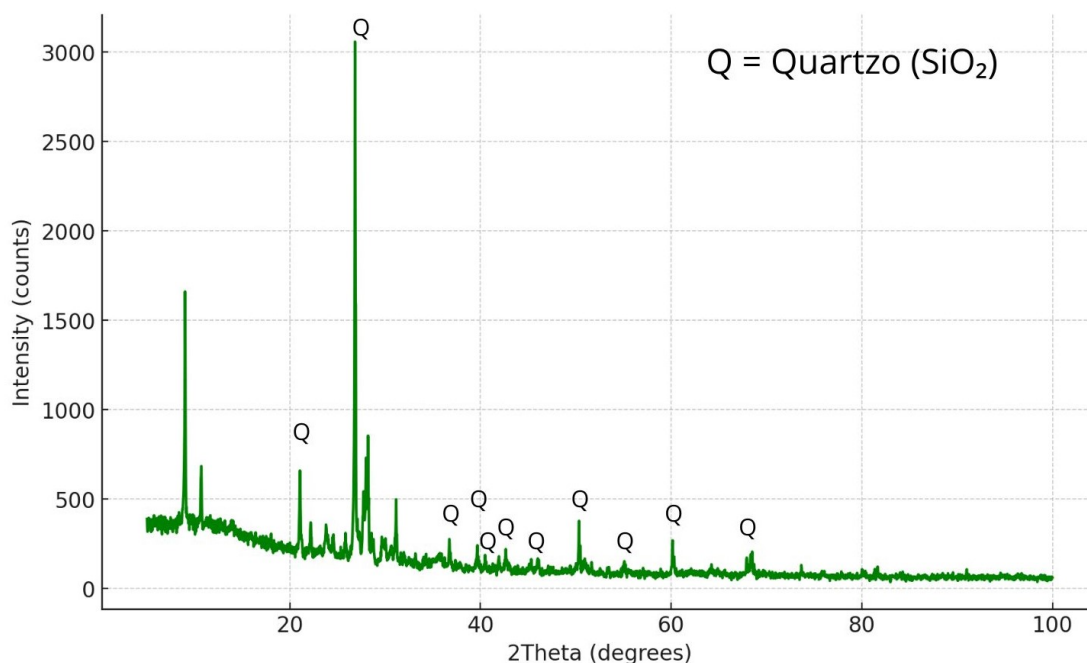
### 4.3 Análise dos Resultados de Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X (DRX) das amostras revelou importantes características estruturais que influenciam diretamente sua reatividade em sistemas geopoliméricos.

O difratograma do rejeito de corte de rochas ornamentais Figura 6 apresentou picos intensos e bem definidos, indicando a presença predominante de fases cristalinas, como quartzo e feldspatos. Essa elevada cristalinidade é desfavorável para o processo de geopolimerização, pois limita a solubilidade dos alumino-silicatos na solução alcalina, reduzindo assim a formação de uma matriz polimérica coesa e estável. A presença de fases cristalinas dificulta a dissolução e subsequente polimerização, explicando a menor reatividade observada nos ensaios mecânicos.

A amostra de metacaulim Figura 7 apresentou um padrão difratométrico caracterizado por picos nítidos em  $2\theta = 26.9^\circ$  e  $2\theta = 21.13^\circ$ , confirmando a presença de fases cristalinas

Figura 6 - Padrão de difração de raios-X do rejeito de corte de rochas ornamentais.



Fonte: Autor

como quartzo. Apesar disso, a linha de base do difratograma indica uma fração amorfa moderada, sugerindo um potencial reativo superior ao do rejeito de rochas ornamentais.

A maior fração amorfa no metacaulim é favorável à geopolimerização, pois proporciona maior disponibilidade de espécies solúveis para o processo de formação da matriz polimérica. No entanto, a presença de fases cristalinas reduz a eficiência do processo, resultando em valores de resistência mecânica inferiores aos esperados para formulações puramente amorfas.

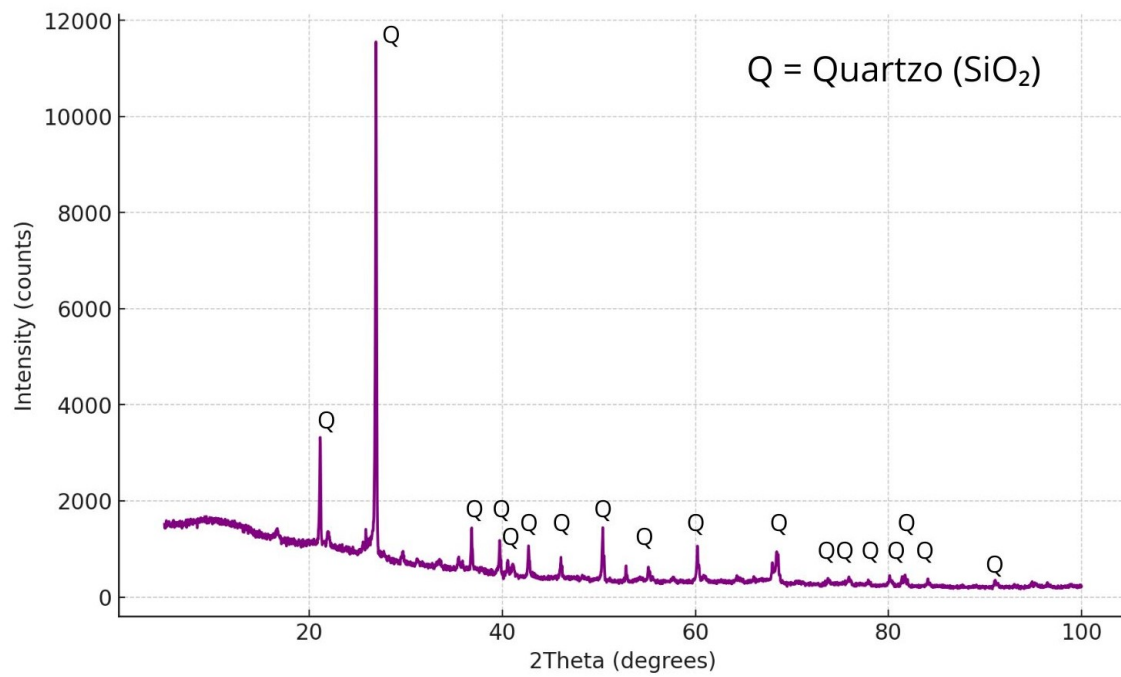
O padrão de DRX da amostra de lodo de ETA Figura 8 revelou uma predominância de fases cristalinas, como quartzo e argilominerais, identificados por picos intensos em  $2\theta = 26.6^\circ$ . A ausência de uma linha de base pronunciada sugere uma fração amorfa limitada, o que pode explicar a baixa reatividade observada em sistemas geopoliméricos.

Embora o lodo de ETA contenha alumino-silicatos, componentes essenciais para a formação de geopolímeros, sua elevada cristalinidade e impurezas minerais limitam sua dissolução na solução alcalina. Este comportamento foi corroborado pelos baixos valores de resistência mecânica das formulações que utilizam este resíduo como precursor principal.

Os resultados de DRX evidenciam que as amostras analisadas apresentam uma elevada cristalinidade, especialmente o rejeito de corte de rochas ornamentais e o lodo de ETA. Esse fator contribui significativamente para a baixa reatividade dos precursores, dificultando a formação de uma rede tridimensional coesa na matriz geopolimérica.

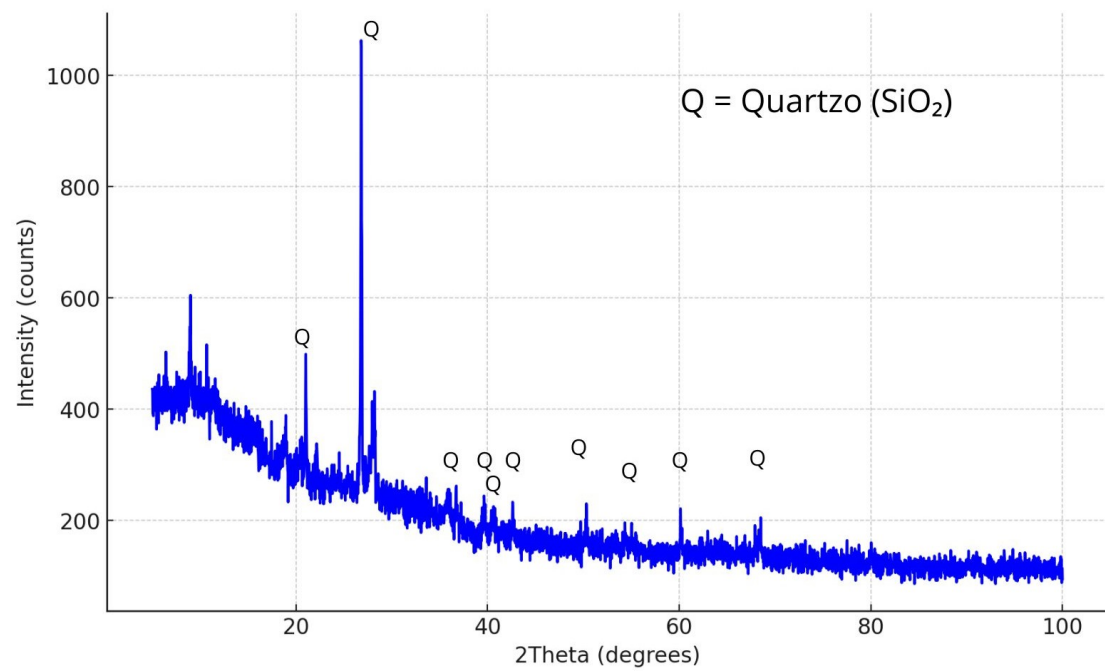
A utilização de tratamentos adicionais, como moagem ou ativação térmica, pode ser uma estratégia eficaz para aumentar a fração amorfa dos precursores, melhorando sua reatividade e

Figura 7 - Padrão de difração de raios-X do metacaulim.



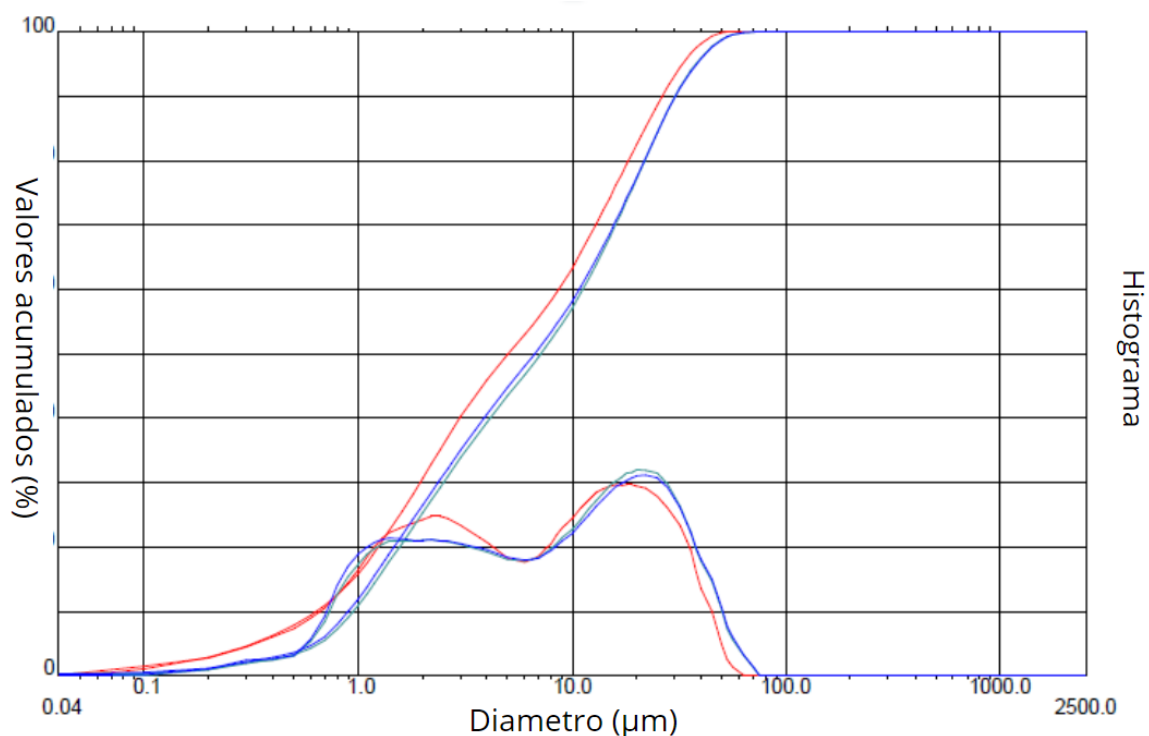
Fonte: Autor

Figura 8 - Padrão de difração de raios-X da amostra de lodo de ETA.



Fonte: Autor

Figura 9 - Distribuição granulométrica do metacaulim.



Fonte: Autor

o desempenho mecânico dos geopolímeros sintetizados. Estudos futuros devem explorar essas abordagens para superar as limitações observadas e maximizar o potencial desses materiais.

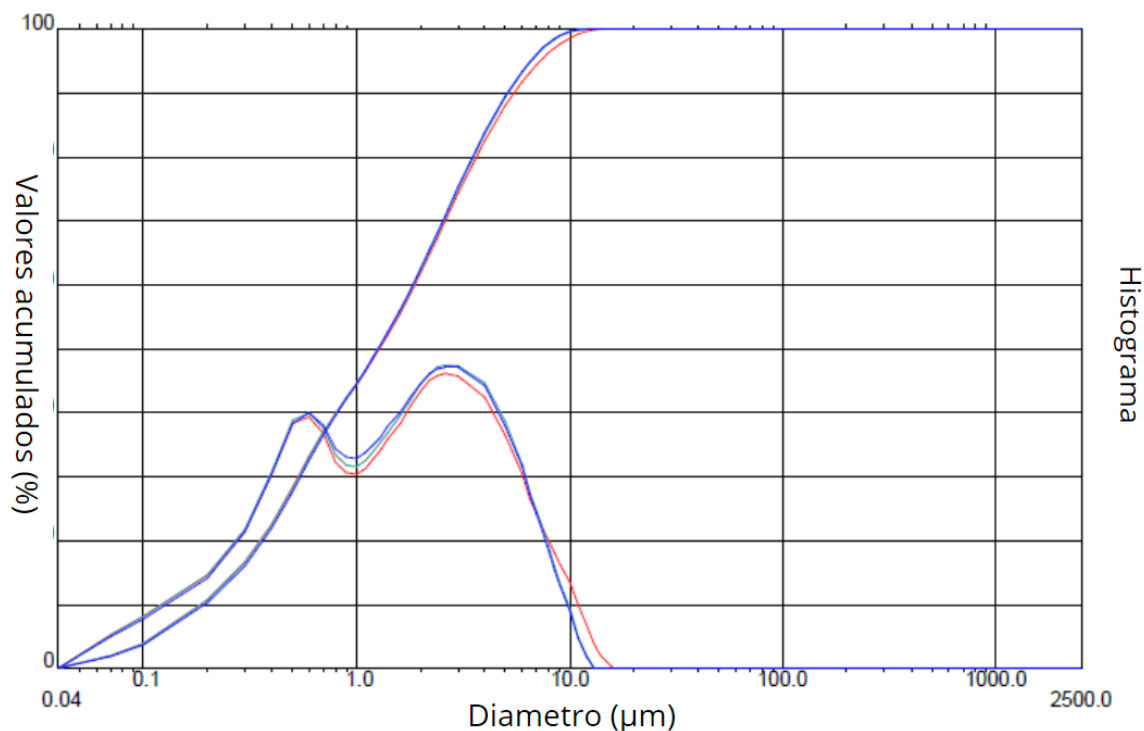
#### 4.4 Resultados dos Ensaio de Granulometria a Laser

A análise de granulometria a laser foi realizada para caracterizar a distribuição de tamanho das partículas das amostras de ETA calcinado, rejeito de corte de rochas ornamentais e metacaulim. A granulometria das partículas é um parâmetro crucial na síntese de geopolímeros, uma vez que afeta diretamente a reatividade dos precursores, a formação da matriz amorfa e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas do material final.

O metacaulim, utilizado como referência neste estudo, apresentou uma distribuição de tamanho de partículas bimodal, conforme ilustrado na Figura 9. Aproximadamente 20% das partículas possuem diâmetro de 5 µm e 30% possuem diâmetro de 20 µm. Essa distribuição de tamanho é adequada para a síntese de geopolímeros, uma vez que partículas menores favorecem uma maior área superficial disponível para a reação, promovendo a polimerização mais eficiente das cadeias de alumino-silicatos. No entanto, uma distribuição granulométrica muito fina também pode aumentar a demanda de água e dificultar a trabalhabilidade da mistura.

O rejeito de corte de rochas ornamentais apresentou uma granulometria significativa-

Figura 10 - Distribuição granulométrica do rejeito de corte de rochas ornamentais.



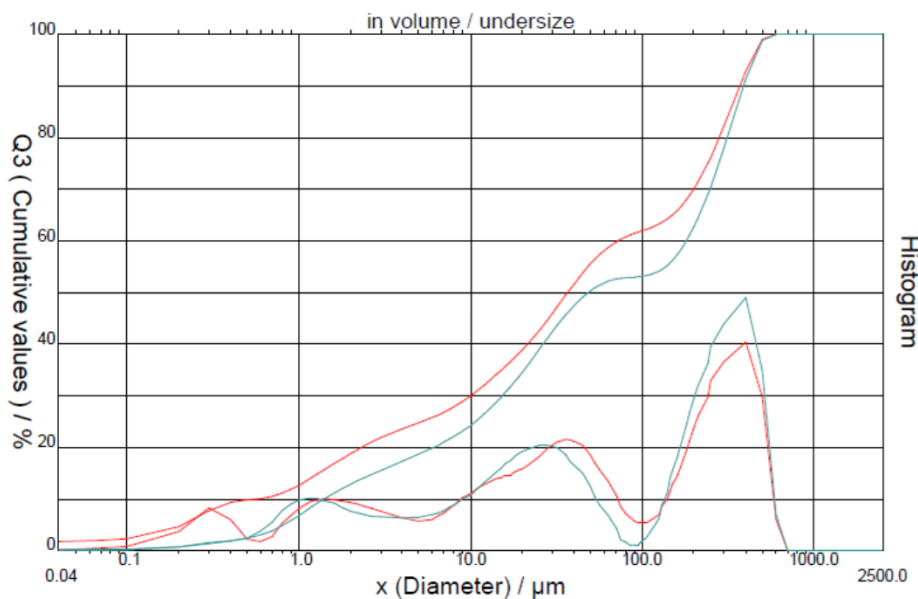
Fonte: Autor

mente mais fina, com uma distribuição de tamanho de partículas bimodal, conforme mostrado na Figura 10. Aproximadamente 40% das partículas possuem diâmetro de 0,5 µm e 45% possuem diâmetro de 5 µm. Esse tamanho de partícula reduzido contribui para uma maior área superficial, o que pode favorecer uma maior reatividade geopolimérica. A presença de partículas finas permite uma maior interação entre os precursores e a solução alcalina, promovendo uma polimerização mais rápida e eficiente. Além disso, partículas menores são mais facilmente distribuídas na matriz, o que pode resultar em uma microestrutura mais homogênea e, portanto, em melhores propriedades mecânicas.

Por outro lado, o resíduo de ETA calcinado apresentou partículas de tamanho substancialmente maior, com uma distribuição granulométrica multimodal, conforme ilustrado na Figura 11. Aproximadamente 5% das partículas possuem diâmetro de 0,5 µm, 10% possuem diâmetro de 1 µm, 20% possuem diâmetro de 50 µm e 40% possuem diâmetro de 500 µm. Esse tamanho de partícula relativamente grande, especialmente na faixa de 500 µm, pode limitar a reatividade do material durante a síntese geopolimérica, uma vez que a área superficial disponível para a reação é reduzida em comparação com os outros precursores. Como resultado, a polimerização das cadeias de alumino-silicatos pode ser menos eficiente, afetando negativamente a formação da matriz geopolimérica e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas do material.

Os resultados da granulometria indicam que o tamanho das partículas dos precursores tem um impacto significativo na reatividade geopolimérica. O metacaulim possui uma

Figura 11 - Distribuição granulométrica do resíduo de ETA calcinado.



Fonte: Autor

distribuição granulométrica que equilibra a reatividade e a trabalhabilidade da mistura. Por outro lado, o rejeito de corte de rochas ornamentais, com partículas mais finas, pode aumentar a reatividade devido à maior área superficial disponível para a polimerização, o que pode levar a uma formação de matriz mais densa e resistente.

No entanto, o resíduo de ETA calcinado, apresenta uma granulometria que pode prejudicar a formação de uma matriz geopolimérica eficiente, devido à baixa área superficial disponível para a reação. Esse comportamento justifica a menor reatividade observada para o resíduo de ETA calcinado em relação aos outros precursores, o que pode impactar diretamente nas propriedades mecânicas finais das amostras de geopolímero.

Portanto, a otimização da granulometria dos precursores é uma estratégia crucial para aumentar a eficiência da síntese geopolimérica, sendo recomendada a redução do tamanho das partículas do resíduo de ETA para melhorar sua reatividade e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas do material geopolimérico final.

#### 4.5 Resultados dos Ensaios de Compressão

As amostras SR1 referentes à formulação, compostas por 80% de resíduo de ETA calcinado e 20% de rejeito de rochas ornamentais, não foram submetidas aos ensaios de compressão devido à falha no processo de desmoldagem. Durante este procedimento, as amostras colapsaram, indicando que o processo de geopolimerização não ocorreu de maneira eficiente ou adequada para a obtenção de uma matriz coesa e estruturalmente estável Figura 12.

Figura 12 - Amostra SR1.



Fonte: Autor

Tabela 6 - Resultados dos ensaios de compressão das amostras 100% metacaulim

<b>Lote</b>	<b>Força (N)</b>	<b>Resistência (MPa)</b>	<b>Idade (dias)</b>
M1	942	0,531	31
M1	922	0,531	31
M1	1.118	0,631	31
M1	1.001	0,531	31

Fonte: Autor

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de compressão das amostras com rejeitos de rochas e ETA, onde S1 foi seca a 80°C e ST foi seca na mufla a 120°C

<b>Lote</b>	<b>Força (N)</b>	<b>Resistência (MPa)</b>	<b>Idade (dias)</b>
S1	961	0,531	31
ST	3.120	1,631	31

Fonte: Autor

Um fator adicional que pode ter contribuído para essa falha é o elevado teor de ferro presente nos precursores, particularmente no resíduo de ETA calcinado, que apresentou 20,37% de  $Fe_2O_3$  em sua composição, conforme identificado pelos ensaios de FRX. O ferro, quando presente em quantidades significativas, pode interferir no processo de geopolimerização, uma vez que reduz a solubilidade dos aluminossilicatos na solução alcalina, diminuindo a disponibilidade de alumínio para participar das reações de polimerização. Como o ferro amorfo não participa diretamente das reações que levam à formação da matriz geopolimérica, sua presença pode comprometer a eficiência da reação e resultar em uma estrutura frágil e mal formada (LEMOUGNA et al., 2013b).

Além disso, a presença de partículas de maior tamanho no resíduo de ETA calcinado pode ter resultado em uma menor área superficial disponível para reação, comprometendo ainda mais a reatividade dos precursores. A granulometria inadequada, associada ao alto teor de ferro, pode ter contribuído para a formação de uma matriz incompleta, com baixa coesão estrutural.

Outro fator a ser considerado é a proporção relativa de sílica e alumina de 3,38:1 na formulação SR1, que pode não ter sido ideal para promover uma polimerização completa. A provável quantidade insuficiente de aluminossilicatos reativos, combinada com a presença de ferro amorfo, provavelmente reduziu a eficiência da reação e levou à formação de uma rede de alumino-silicatos frágil e suscetível à desintegração.

Os ensaios de compressão foram então realizados nos corpos de prova das amostras M1, MR1, MR2, S1 e ST após 28 dias de cura, com o objetivo de avaliar a resistência mecânica dos geopolímeros formulados com diferentes proporções de resíduos de Estação de Tratamento de Água (ETA) e de corte de rochas ornamentais. As Tabelas a seguir apresentam os resultados obtidos nos ensaios de compressão, a força aplicada e a resistência à compressão correspondente.

Tabela 8 - Resultados dos ensaios de compressão das Amostras com 75% de metacaulim e 25% rejeito de rochas

<b>Lote</b>	<b>Força (N)</b>	<b>Resistência (MPa)</b>	<b>Idade (dias)</b>
MR1	2.001	1,028	28
MR1	1.982	1,028	28
MR1	1.962	1,028	28
MR1	1.334	0,728	28

Fonte: Autor

Os resultados obtidos variaram de 0,531 MPa a 2,528 MPa, com uma grande variação entre as amostras. As amostras dos lotes M1 e S1 apresentaram resistências significativamente menores em relação ao lote MR2. O valor mais alto de resistência à compressão foi observado na amostra MR2, que alcançou 2,528 MPa, enquanto o valor mais baixo foi encontrado na amostra M1, com 0,531 MPa.

Os ensaios de compressão realizados nas amostras geopoliméricas apresentaram valores significativamente inferiores aos esperados, quando comparados aos reportados na literatura, que indicam resistência à compressão de 40 MPa (DOMBROWSKI; BUCHWALD; WEIL, 2007). Esse desempenho mecânico inferior pode ser atribuído a diversos fatores, incluindo as propriedades dos precursores utilizados e as condições experimentais adotadas.

Um dos fatores críticos que influenciam a resistência à compressão de geopolímeros é o tamanho das partículas dos precursores. A distribuição granulométrica desigual pode ter prejudicado a formação de uma matriz geopolimérica homogênea, já que partículas maiores possuem uma menor área superficial disponível para reação, resultando em uma polimerização menos eficiente.

A literatura aponta que partículas finas são essenciais para aumentar a reatividade dos precursores, uma vez que a maior área superficial proporcionada pelas partículas menores acelera a reação inicial de quebra dos grãos de metacaulim e a subsequente formação de uma rede de aluminossilicatos. Esse aumento de reatividade favorece a formação de uma matriz densa e coesa, resultando em melhores propriedades mecânicas (RAHIER; DENAYER; MELE, 2003).

Outro aspecto que pode ter influenciado negativamente os resultados dos ensaios de compressão é o fenômeno de eflorescência observado durante a cura das amostras. A formação de sais alcalinos na superfície das amostras sugere que houve uma migração de íons para a superfície, o que pode ter causado a formação de microfissuras internas no material. Essas fissuras atuam como pontos de concentração de tensões, diminuindo a resistência global do material, a 13 mostra esse fenômeno de eflorescência. A literatura também documenta que a presença de eflorescência pode ser indicativa de um excesso de íons  $\text{Na}^+$  na formulação, o que pode prejudicar a formação de uma matriz coesa (MALISA; CHENGULA, 2023).

Em resumo, os baixos valores de resistência à compressão obtidos podem ser atribuídos a uma combinação de fatores, incluindo a granulometria inadequada dos precursores, a alta

Figura 13 - Amostra com Eflorescência.



Fonte: Autor

concentração de ferro amorfo, o fenômeno de eflorescência e as proporções molares subótimas. Para melhorar os resultados em futuros estudos, recomenda-se a otimização da granulometria, a redução do teor de ferro nos precursores e o ajuste das proporções molares entre os constituintes, visando promover uma geopolimerização mais eficiente e uma matriz geopolimérica mais coesa.

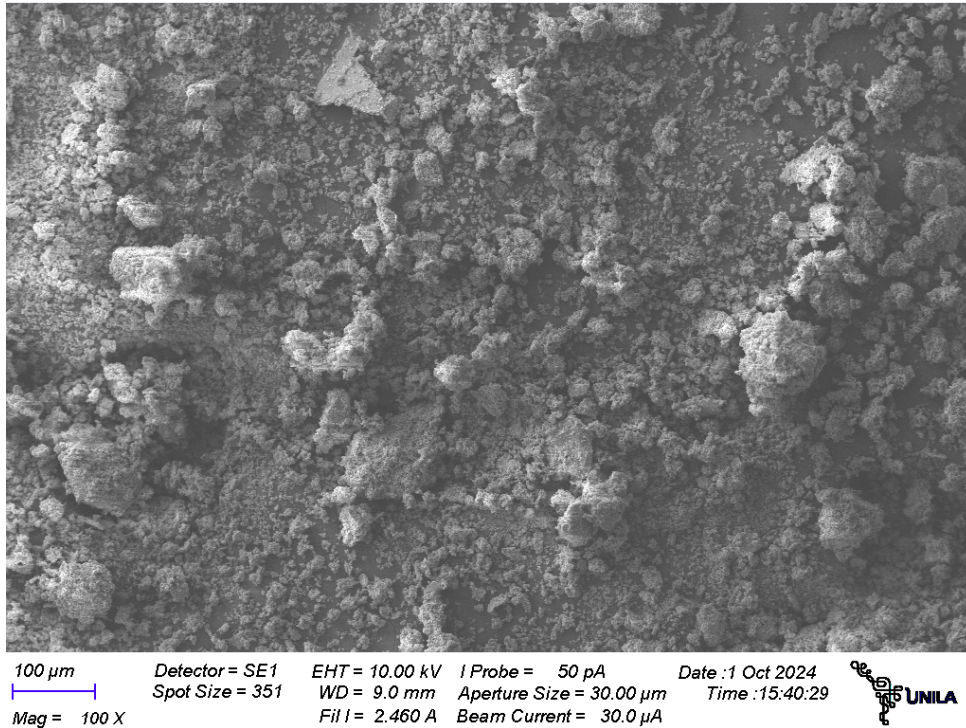
#### 4.6 Análise Microestrutural (MEV e EDS)

A seguir, são apresentados os resultados da análise microestrutural realizada nas amostras de geopolímeros, utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). As imagens de MEV foram obtidas em diferentes ampliações, com o objetivo de avaliar a morfologia das amostras e investigar possíveis fissuras ou heterogeneidades na estrutura.

Além disso, como mostrado no EDS da Figura 18, a análise qualitativa da composição elementar indicou uma predominância de silício (*Si*) e alumínio (*Al*) nas amostras, com presença significativa de sódio (*Na*) oriundo da solução alcalina utilizada no processo de ativação.

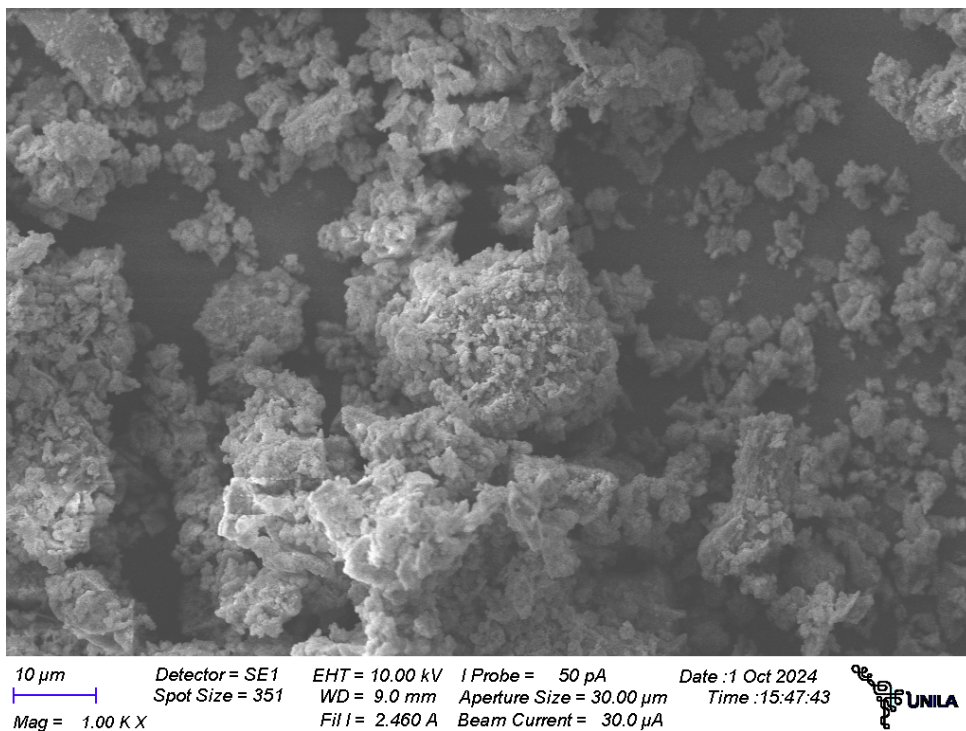
Os resultados da análise de EDS devem ser tratados com cautela, pois são qualitativos e fornecem uma estimativa da distribuição elementar na amostra. Embora os resultados de FRX

Figura 14 - Imagens de MEV da amostra MR1 com ampliação de 100x



Fonte: Autor

Figura 15 - Imagens de MEV da amostra MR1 com ampliação de 1000x



Fonte: Autor

Figura 16 - Imagens de MEV da amostra MR2 com ampliação de 100x

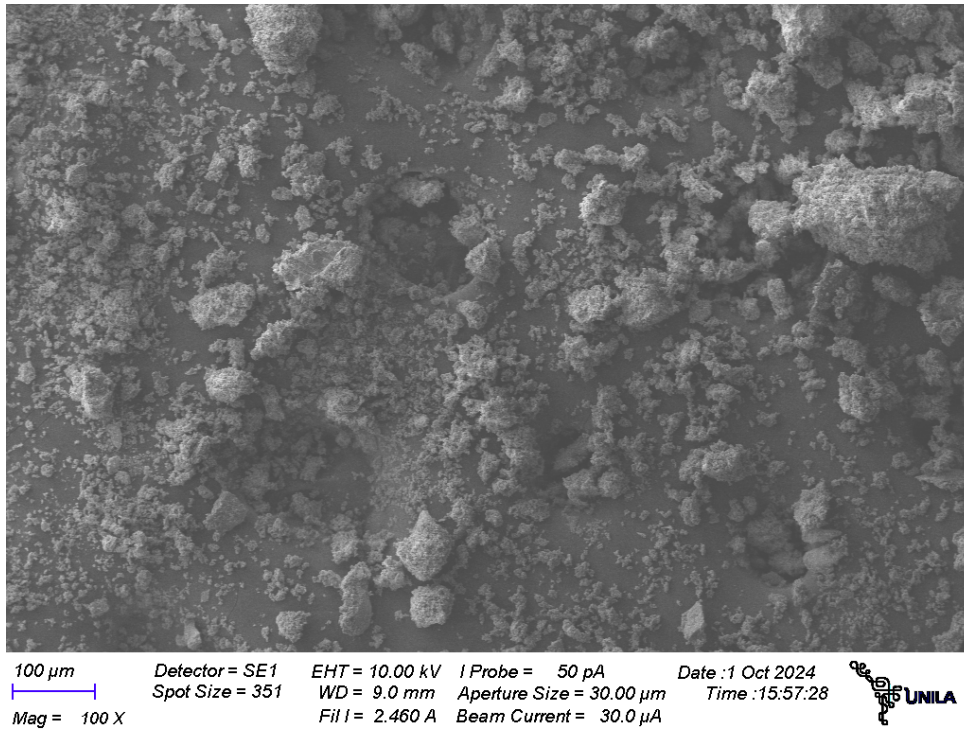
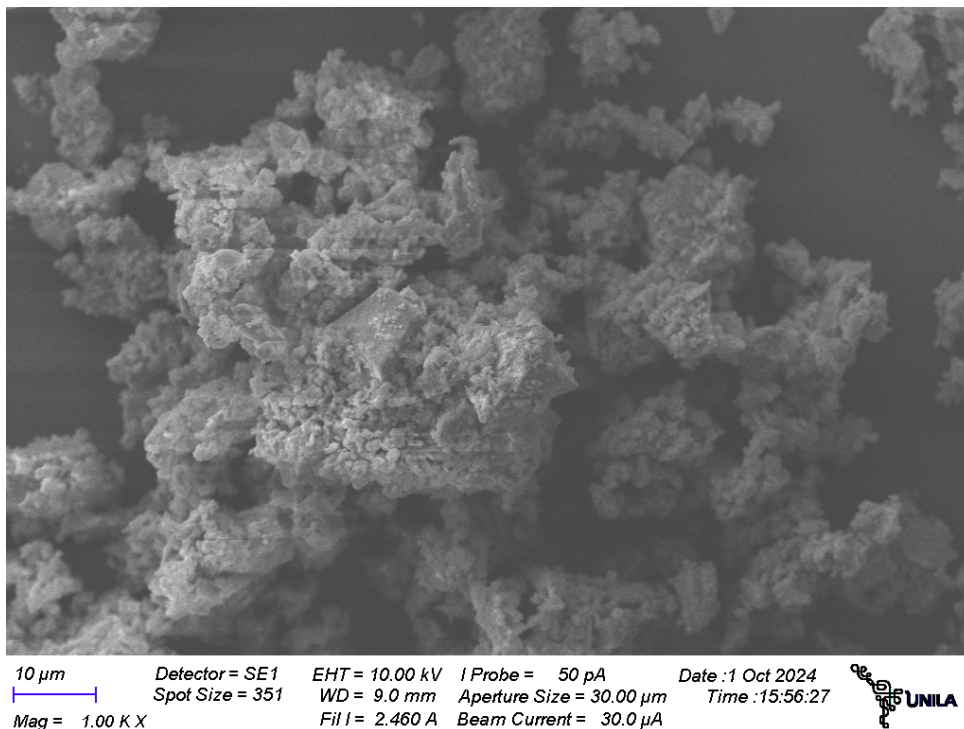
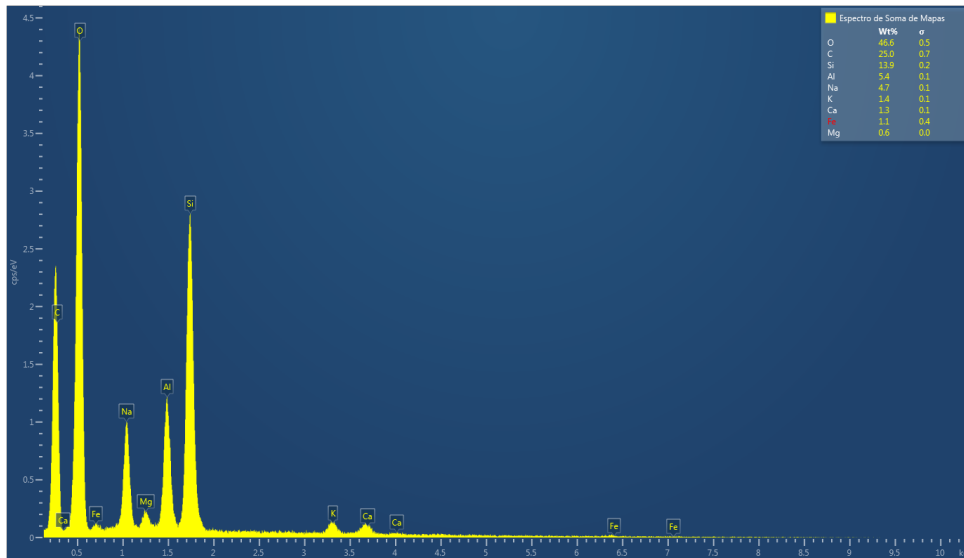


Figura 17 - Imagens de MEV da amostra MR2 com ampliação de 1000x



Fonte: Autor

Figura 18 - Espectro EDS da amostra MR1 (75% metacaulim e 25% resíduo de rochas ornamentais).



Fonte: Autor

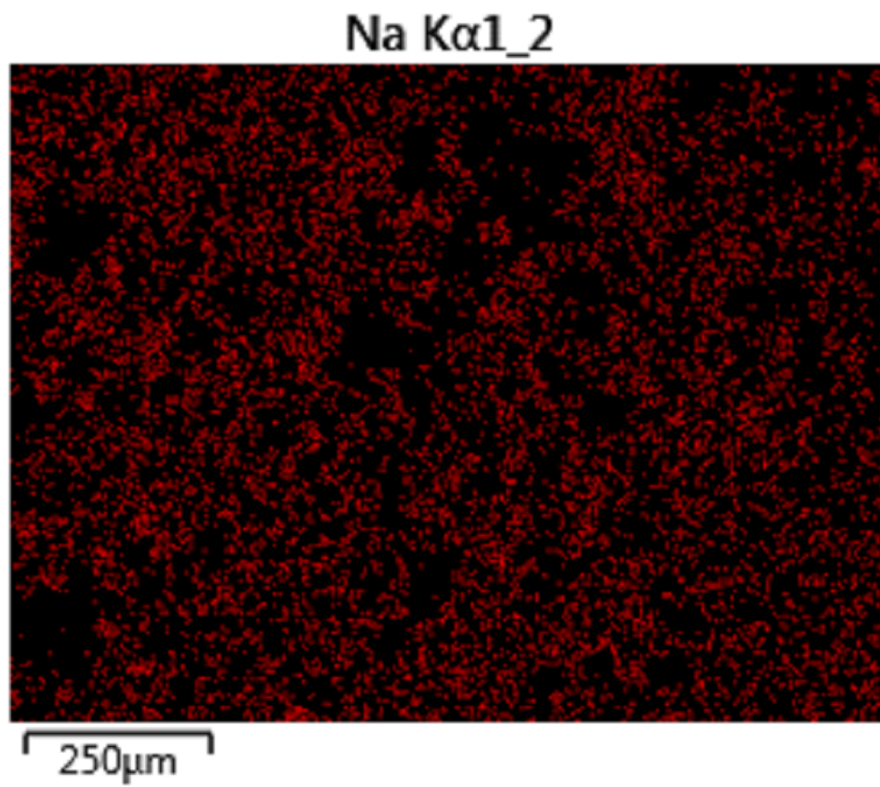
ofereçam uma visão mais precisa da composição química dos materiais, o EDS permite uma análise localizada, fornecendo dados sobre a superfície da amostra. O mapeamento de sódio na Figura 19 demonstra uma distribuição relativamente homogênea, sugerindo que a mistura de precursores foi adequada.

Contudo, as análises mostraram que a formação de uma rede geopolimérica coesa foi limitada, possivelmente devido à baixa reatividade dos resíduos e à presença de ferro, que, como mencionado anteriormente, diminui a solubilidade dos aluminossilicatos na solução alcalina, não participando efetivamente das reações de polimerização.

A falta de homogeneidade estrutural, observada principalmente nas amostras com maiores concentrações de resíduos de ETA, pode explicar os baixos valores de resistência à compressão observados. Adicionalmente, a presença de fases amorfas e de impurezas, como carbonatos, pode ter contribuído para a formação de porosidade excessiva, comprometendo a integridade mecânica das amostras.

Em conclusão, as análises microestruturais realizadas indicam que as amostras de geopolímeros, especialmente aquelas com altos teores de resíduos, apresentam uma estrutura porosa e heterogênea, o que compromete suas propriedades mecânicas. Futuros estudos devem focar em tratamentos adicionais dos resíduos, como calcinação e moagem, para melhorar sua reatividade e, conseqüentemente, as propriedades da matriz geopolimérica.

Figura 19 - Mapeamento da distribuição de sódio na amostra MR1.



Fonte: Autor

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho investigou o potencial de substituição total ou parcial do metacaulim por resíduos provenientes de Estação de Tratamento de Água (ETA) e do corte de rochas ornamentais na produção de geopolímeros. O principal objetivo foi explorar a viabilidade do uso desses resíduos como alternativas sustentáveis ao metacaulim, com foco na contribuição para a economia circular e a redução do impacto ambiental. Os objetivos específicos incluíam a caracterização dos precursores, a avaliação do desempenho mecânico e a análise microestrutural das amostras produzidas.

Os resultados obtidos mostraram que, embora os resíduos utilizados apresentem uma composição química favorável, com presença significativa de alumina e sílica, fatores como granulometria inadequada e alta presença de impurezas influenciaram negativamente o desempenho mecânico das amostras. As amostras com resíduos de ETA e de corte de rochas ornamentais apresentaram resistências à compressão muito baixa, variando entre 0,5 MPa e 1,0 MPa, sugerindo uma baixa coesão da matriz geopolimérica. Esse desempenho insatisfatório pode ser atribuído à menor reatividade dos resíduos, especialmente devido à presença de fases cristalinas que dificultaram o processo de dissolução alcalina e a formação de uma rede de aluminossilicatos bem estruturada.

Os objetivos específicos de caracterização química e física foram plenamente atingidos, fornecendo uma compreensão detalhada das limitações dos precursores estudados. Entretanto, no que diz respeito ao desempenho mecânico, os resultados indicam que são necessárias modificações no processo, como a otimização da granulometria e da solução ativadora alcalina, para que esses resíduos se tornem precursores viáveis de geopolímeros com propriedades adequadas para aplicações estruturais.

Portanto, os resultados obtidos são promissores do ponto de vista ambiental, uma vez que demonstram o potencial de reaproveitamento de resíduos industriais. No entanto, para alcançar um desempenho mecânico competitivo, futuras pesquisas devem focar em estratégias de otimização, como o uso de soluções alcalinas modificadas e o tratamento térmico ou moagem dos resíduos para aumentar sua reatividade. Com essas melhorias, espera-se que seja possível desenvolver geopolímeros com maior resistência mecânica, ampliando as possibilidades de aplicação desses materiais na construção civil e contribuindo para a sustentabilidade no setor.

## REFERÊNCIAS

- ALMADA, B. S. et al. Effect of the waste ornamental rocks on the hydration and life cycle of portland cement composites. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 395, p. 132353, 2023.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos*. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.
- BARBOSA, V. F.; MACKENZIE, K. J.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International journal of inorganic materials*, Elsevier, v. 2, n. 4, p. 309–317, 2000.
- BLUM, A.; LASAGA, A. Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 331, n. 6155, p. 431–433, 1988.
- BOUTTERIN, C.; DAVIDOVITS, J. Réticulation géopolymérique (lts) et matériaux de construction. *Géopolymère*, v. 1, p. 79–88, 2003.
- CAO, Q. et al. Mitigation effect of glass powder on external sulfate attack and its relation to alkalinity of pore solution. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 370, p. 130669, 2023.
- CHEN, W.; BROUWERS, H. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *Journal of materials science*, Springer, v. 42, p. 428–443, 2007.
- CONG, P.; CHENG, Y. Advances in geopolymer materials: A comprehensive review. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*, Elsevier, v. 8, n. 3, p. 283–314, 2021.
- COPPOLA, B. et al. Role of natural stone wastes and minerals in the alkali activation process: A review. *Materials*, MDPI, v. 13, n. 10, p. 2284, 2020.
- CRIADO, M. a. fernández-jiménez, and a. palomo, “alkali activation of fly ash: Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio.”. *Microporous Mesoporous Mater*, v. 106, n. 1-3, p. 180–191, 2007.
- CRIADO, M. et al. Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio on the alkali activation of fly ash. part ii:  $^{29}\text{Si}$  mas-nmr survey. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 109, n. 1-3, p. 525–534, 2008.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+ Business Media BV . . . , v. 37, n. 8, p. 1633–1656, 1991.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+ Business Media BV . . . , v. 37, n. 8, p. 1633–1656, 1991.
- DAVIDOVITS, J. years of successes and failures in geopolymer applications. market trends and potential breakthroughs. In: GEOPOLYMER INSTITUTE SAINT-QUENTIN, FRANCE; MELBOURNE, AUSTRALIA. *Geopolymer 2002 conference*. [S.l.], 2002. v. 28, p. 29.

DAVIDOVITS, J. *Geopolymer chemistry and applications*. [S.l.]: Geopolymer Institute, 2008.

DAVIDOVITS, J. *Geopolymer chemistry and applications*. [S.l.]: Geopolymer Institute, 2008.

DAVIDOVITS, R.; PLELEGRIS, C.; DAVIDOVITS, J. Standardized method in testing commercial metakaolins for geopolymer formulations. *Geopolymer Institute Library: Saint-Quentin, France*, 2019.

DEVENTER, J. V. et al. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 139, n. 3, p. 506–513, 2007.

DOMBROWSKI, K.; BUCHWALD, A.; WEIL, M. The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 42, p. 3033–3043, 2007.

DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science*, Springer, v. 42, p. 2917–2933, 2007.

DUXSON, P. et al. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 44, n. 4, p. 832–839, 2005.

DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; DEVENTER, J. S. van. Evolution of gel structure during thermal processing of na-geopolymer gels. *Langmuir*, ACS Publications, v. 22, n. 21, p. 8750–8757, 2006.

DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; DEVENTER, J. S. van. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1—physical evolution. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 352, n. 52-54, p. 5541–5555, 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*, Elsevier, v. 292, n. 1, p. 8–20, 2007.

DUXSON, P. et al. <sup>29</sup>si nmr study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir*, ACS Publications, v. 21, n. 7, p. 3028–3036, 2005.

DUXSON, P. et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 269, n. 1-3, p. 47–58, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and concrete research*, Elsevier, v. 35, n. 6, p. 1204–1209, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous materials*, Elsevier, v. 91, n. 1-3, p. 111–119, 2006.

FLETCHER, R. A. et al. The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 25, n. 9, p. 1471–1477, 2005.

- GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*, Elsevier, p. 19–47, 2015.
- GLUKHOVSKY, V. Gruntosilikaty (soil silicates) gosstroyizdat. *Kiev, Ukraine*, 1959.
- GRANIZO, M. L. et al. Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 85, n. 1, p. 225–231, 2002.
- HEAH, C. et al. Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 35, p. 912–922, 2012.
- JAARVELD, J. V.; DEVENTER, J. V. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, Elsevier, v. 29, n. 8, p. 1189–1200, 1999.
- JESUS, A. M. de; VIEIRA, R. K.; VIEIRA, A. K. Use of sludge from water treatment station to produce geopolymer cement. *Brazilian Applied Science Review*, v. 4, n. 6, p. 3367–3378, 2020.
- KHATER, H. Effect of calcium on geopolymerization of aluminosilicate wastes. *Journal of materials in civil engineering*, American Society of Civil Engineers, v. 24, n. 1, p. 92–101, 2012.
- KHATER, H. Development and characterization of sustainable lightweight geopolymer composites. *Ceramica*, SciELO Brasil, v. 65, n. 373, p. 153–161, 2019.
- KLIMENKO, N. N. et al. Influence of calcium oxide additive on the properties and structure of building geopolymers based on fly ash from chpp-22. *Glass and Ceramics*, v. 79, p. 65–69, 2022.
- KOMNITSAS, K. A. Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. *Procedia Engineering*, Elsevier, v. 21, p. 1023–1032, 2011.
- KUHL, H. Slag cement and process of making the same. *Compoler: US*, v. 900939, 1908.
- LEE, W.; DEVENTER, J. V. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cement and Concrete Research*, Elsevier, v. 32, n. 4, p. 577–584, 2002.
- LEMOUGNA, P. N. et al. The role of iron in the formation of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash: a <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy study. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 48, p. 5280–5286, 2013.
- LEMOUGNA, P. N. et al. The role of iron in the formation of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash: a <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy study. *Journal of Materials Science*, v. 48, p. 5280–5286, 2013.
- LU, Y. et al. Microstructure and efflorescence resistance of metakaolin geopolymer modified by 5A zeolite. *Materials*, MDPI, v. 16, n. 22, p. 7243, 2023.

MALISA, A. S.; CHENGULA, D. H. Efflorescence formation mechanism and control for geopolymer paste specimens made from natural pozzolan and calcium hydroxide binders. *American Journal of Polymer Science and Technology*, v. 9, n. 2, p. 14–20, 2023.

MUCSI, G. et al. Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash. *International Journal of Mineral Processing*, Elsevier, v. 143, p. 50–58, 2015.

PALOMO, Á. et al. Alkaline activation of fly ashes: Nmr study of the reaction products. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 87, n. 6, p. 1141–1145, 2004.

PICCOLO, F. et al. Synthesis and characterization of biochar-based geopolymer materials. *Applied Sciences*, MDPI, v. 11, n. 22, p. 10945, 2021.

Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. *Emissões globais do setor de construção ainda são alarmantes apesar da desaceleração causada pela pandemia*. 2024. Acesso em: 28 set. 2024. Disponível em: <https://www.unep.org/pt-br/noticias-e-reportagens/comunicado-de-imprensa/emissoes-globais-do-setor-de-construcao-ainda-sao#:~:text=De%20acordo%20com%20o%20relat%C3%B3rio,um%20ter%C3%A7o%20da%20demanda%20global.>

PROVIS, J.; REES, C. Geopolymer synthesis kinetics. In: *Geopolymers*. [S.l.]: Elsevier, 2009. p. 118–136.

PROVIS, J. L.; DEVENTER, J. S. J. V. *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. [S.l.]: Elsevier, 2009.

PROVIS, J. L.; DEVENTER, J. S. J. V. *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. [S.l.]: Elsevier, 2009.

PROVIS, J. L.; DEVENTER, J. S. V. *Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 13.

PROVIS, J. L. et al. Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 44, n. 23, p. 8899–8908, 2005.

PROVIS, J. L. et al. Statistical thermodynamic model for si/al ordering in amorphous aluminosilicates. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 17, n. 11, p. 2976–2986, 2005.

RAHIER, H.; DENAYER, J.; MELE, B. V. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses part iv modulated dsc study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 38, p. 3131–3136, 2003.

ROWLES, M.; O'CONNOR, B. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. *Journal of materials chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 5, p. 1161–1165, 2003.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-co2 cement-based materials industry. *Cement and concrete Research*, Elsevier, v. 114, p. 2–26, 2018.

- SHANG, J. et al. Alternation of traditional cement mortars using fly ash-based geopolymer mortars modified by slag. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 203, p. 746–756, 2018.
- SIYAL, A. A. et al. A comprehensive review of synthesis kinetics and formation mechanism of geopolymers. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 1, p. 446–462, 2024.
- SMITH, J. V. Atmospheric weathering and silica-coated feldspar: Analogy with zeolite molecular sieves, granite weathering, soil formation, ornamental slabs, and ceramics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 95, n. 7, p. 3366–3369, 1998.
- SOUTSOS, M. et al. Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 110, p. 355–368, 2016.
- STEVENSON, M.; SAGOE-CRENTSIL, K. Relationship between composition, structure and strength of inorganic polymers: part 1—metakaolin-derived inorganic polymers. *Journal of Materials Science*, v. 40, n. 8, p. 2023–2036, 2005.
- SVENSSON, I. L.; SJÖBERG, S.; ÖHMAN, L.-O. Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, Royal Society of Chemistry, v. 82, n. 12, p. 3635–3646, 1986.
- SWADDLE, T. W. Silicate complexes of aluminum (iii) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 219, p. 665–686, 2001.
- SWADDLE, T. W.; SALERNO, J.; TREGLOAN, P. A. Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 23, n. 5, p. 319–325, 1994.
- TARTARI, R. et al. Lodo gerado na estação de tratamento de água tamanduá, foz do iguaçu, pr, como aditivo em argilas para cerâmica vermelha: Parte i: caracterização do lodo e de argilas do terceiro planalto paranaense. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 57, p. 288–293, 2011.
- TCHADJIE, L.; EKOLU, S. Enhancing the reactivity of aluminosilicate materials toward geopolymer synthesis. *Journal of materials science*, Springer, v. 53, n. 7, p. 4709–4733, 2018.
- TEMUJIN, J.; WILLIAMS, R.; RIESSEN, A. V. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. *Journal of materials processing technology*, Elsevier, v. 209, n. 12-13, p. 5276–5280, 2009.
- WAIJAREAN, N.; ASAVAPISIT, S.; SOMBATSOMPOP, K. Strength and microstructure of water treatment residue-based geopolymers containing heavy metals. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 50, p. 486–491, 2014.
- XU, H.; DEVENTER, J. S. V. Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals engineering*, Elsevier, v. 15, n. 12, p. 1131–1139, 2002.
- XU, H.; DEVENTER, J. V. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International journal of mineral processing*, Elsevier, v. 59, n. 3, p. 247–266, 2000.
- YANG, S.; NAVROTSKY, A.; PHILLIPS, B. L. In situ calorimetric, structural, and compositional study of zeolite synthesis in the system 5.15 na<sub>2</sub>o- 1.00 al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>- 3.28 sio<sub>2</sub>- 165h<sub>2</sub>o. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 104, n. 25, p. 6071–6080, 2000.

ZHANG, H. et al. Solidification/stabilization of organic matter and ammonium in high-salinity landfill leachate concentrate using one-part fly ash-based geopolymers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier, v. 11, n. 2, p. 109379, 2023.

ZHANG, Z. et al. Efflorescence: a critical challenge for geopolymer applications? In: UNIVERSITY OF SOUTHERN QUEENSLAND. *Concrete Institute of Australia's Biennial National Conference 2013*. [S.l.], 2013.

ZHOU, S. et al. Relationship between moisture transportation, efflorescence and structure degradation in fly ash/slag geopolymer. *Materials*, MDPI, v. 13, n. 23, p. 5550, 2020.