



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE
NÚCLEO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

CASSIANA MENDONÇA DOS SANTOS

**ESTUDO DE GEOPOLÍMEROS COLORIDOS COM NÍQUEL, COBRE E COBALTO
PELAS TÉCNICAS DE IMERSÃO E REAÇÃO**

Caruaru

2021

CASSIANA MENDONÇA DOS SANTOS

**ESTUDO DE GEOPOLÍMEROS COLORIDOS COM NÍQUEL, COBRE E COBALTO
PELAS TÉCNICAS DE IMERSÃO E REAÇÃO**

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

Área de concentração: Estrutura e Materiais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Erika Pinto Marinho

Caruaru

2021

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

S237e Santos, Cassiana Mendonça dos.
Estudo de geopolímeros coloridos com níquel, cobre e cobalto pelas técnicas de imersão e reação. / Cassiana Mendonça dos Santos. – 2021.
104 f.; il.: 30 cm.

Orientadora: Erika Pinto Marinho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Engenharia Civil e Ambiental, 2021.
Inclui Referências.

1. Materiais. 2. Pigmentos. 3. Reações químicas. 4. Metais de transição.
5. Pintura - Técnica. I. Marinho, Erika Pinto (Orientadora). II. Título.

CDD 620 (23. ed.) UFPE (CAA 2021-003)

CASSIANA MENDONÇA DOS SANTOS

**ESTUDO DE GEOPOLÍMEROS COLORIDOS COM NÍQUEL, COBRE E COBALTO
PELAS TÉCNICAS DE IMERSÃO E REAÇÃO**

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

Aprovada em: 28/01/2021.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof^º. Dr. Júlio César Freitas (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Dedico a minha família, que sempre me deu suporte, apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Mesmo quando achamos que Deus não está mais lá por nós, ele sempre nos ampara quando mais é preciso, por isso, a Ele toda a minha gratidão.

Eu nunca serei grata o suficiente pela família que Deus me proporcionou. Minha eterna gratidão direcionada a minha preciosa mãe, Elineusa, por todo amor e paciência em todos os momentos. Aos meus irmãos, Jô, Karina, Katia, Pedro e Aldemir, todo amor e gratidão possível.

Um agradecimento especial para minha orientadora, Erika Marinho, pela compreensão, pelos direcionamentos, disponibilidade, conhecimentos compartilhados e por ser um ser humano admirável.

Meu agradecimento a Marcelo Souza pelo apoio e por todo companheirismo durante essa jornada.

Minha gratidão a Natali Santos pela amizade e incentivo durante todos esses anos.

Meu agradecimento a Prof^a. Dr^a. Ana Cecília por contribuir para o desenvolvimento do meu conhecimento.

Minha gratidão a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Pessoal (CAPES) pelo apoio financeiro para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Agradeço a todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste estudo.

“O coração do homem planeja o seu caminho, mas o Senhor lhe dirige os passos” (BÍBLIA, A.T., Provérbios, 16:9).

RESUMO

Entre as diversas aplicações possíveis para os materiais geopoliméricos, uma nova aplicação está emergindo na forma de materiais coloridos pela incorporação de metais de transição, o que resulta em geopolímeros de melhor valor agregado. Alguns autores já produziram geopolímeros verdes e azuis com o uso de cloretos, sulfatos, óxidos, hidróxidos e carbonatos de cobre, por meio das técnicas de imersão em solução de metais e de reação no processo de síntese geopolimérica. No entanto, observa-se escassez no entendimento dos fenômenos de estabilização desses metais e dos fatores que podem interferir no desenvolvimento dessa cor, como concentração do metal, tempo de exposição e técnicas de obtenção. Neste trabalho, foram produzidos geopolímeros de metacaulim com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,0 coloridos pelas técnicas de reação e imersão, a fim de investigar qual técnica e condições de pigmentação são mais eficientes e que efeitos a pigmentação causa no desempenho das propriedades dos geopolímeros. A cor foi promovida pela incorporação de sais de metais de transição coloridos (níquel, cobre e cobalto). A movimentação dos íons metálicos das soluções de níquel, cobre e cobalto durante o contato com os geopolímeros, na técnica de imersão, foi acompanhada por meio de medidas de pH, Milivoltagem e concentração (absorção no visível). Além de ensaios de absorção de água e resistência à compressão, também foram realizados ensaios de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e lixiviação, a fim de investigar a fixação do metal à matriz Geopolimérica. O uso da técnica de imersão com níquel produziu a camada de recobrimento mais espessa e aderente ao geopolímero. A presença dos metais diminuiu 64,6% e 35,3% a resistência à compressão dos geopolímeros na pior situação das técnicas de reação e imersão, respectivamente, porém eles permaneceram retidos na matriz geopolimérica. Os melhores resultados de resistência à compressão (20,34MPa) e lixiviação (retenção de 100%) foram obtidos quando o metal de cobre foi o agente de pigmentação, em ambas as técnicas estudadas. A formação de geopolímeros não foi afetada pela presença dos metais de pigmentação. A técnica de pigmentação por reação foi a mais adequada para pigmentação de geopolímeros, por não gerar resíduos na sua produção e devido a diversidade de cores obtidas.

Palavras-chave: Geopolímero. Pigmentação. Imersão. Reação.

ABSTRACT

Among the various possible applications for geopolymer materials, a new application is emerging in the form of colored materials by incorporating transition metals, which results in better added value geopolymers. Some authors have already produced green and blue geopolymers with the use of copper chlorides, sulfates, oxides, hydroxides and carbonates, through the techniques of immersion in solution of metals and reaction in the process of geopolymeric synthesis. However, there is a scarcity in the understanding of the stabilization phenomena of these metals and the factors that can interfere with the development of this color, such as metal concentration, exposure time and production techniques. In this work, metakaolin geopolymers were produced with molar ratio $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ of 3.0 colored by the reaction and immersion techniques, in order to investigate which technique and pigmentation conditions are more efficient and what effects pigmentation causes on the performance of the properties of the geopolymers. The color was promoted by the incorporation of colored transition metal salts (nickel, copper and cobalt). The movement of metal ions in nickel, copper and cobalt solutions during contact with geopolymers, in the immersion technique, was monitored by means of pH, Millivoltage and concentration (absorption in the visible). In addition to water absorption and compression resistance tests, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and leaching tests were also carried out in order to investigate the fixation of the metal to the Geopolymeric matrix. The use of the nickel immersion technique produced the thickest covering layer and adhered to the geopolymer. The presence of metals decreased 64.6% and 35.3% the compressive strength of geopolymers in the worst situation of reaction and immersion techniques, respectively, however they remained trapped in the geopolymer matrix. The best results of resistance to compression (20.34MPa) and leaching (100% retention) were obtained when the copper metal was the pigmentation agent, in both techniques studied. The formation of geopolymers was not affected by the presence of pigment metals. The reaction pigmentation technique was the most suitable for geopolymer pigmentation, as it does not generate residues in its production and due to the diversity of colors obtained.

Keywords: Geopolymer. Pigmentation. Immersion. Reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação dos polissialatos.....	20
Figura 2 –	Esquema do mecanismo de geopolimerização.....	21
Figura 3 –	Aplicações dos geopolímeros em função da relação Si:Al...	23
Figura 4 –	Locais com o uso do concreto geopolimérico na <i>University of Queensland Global Change Institute</i>	27
Figura 5 –	Esquema da reação geopolimérica.....	30
Figura 6 –	Esquema dos ensaios realizados nas soluções.....	42
Figura 7 –	Modelo de pigmentação na técnica de imersão em solução de cobre.....	60
Figura 8 –	Modelo de pigmentação na técnica de imersão nas soluções de (a) níquel e (b) cobalto.....	61
Figura 9 –	Análise de variância para as amostras INi na absorção de água.....	96
Figura 10 –	Análise de variância para as amostras ICu na absorção de água.....	96
Figura 11 –	Análise de variância para as amostras ICo na absorção de água.....	97
Figura 12 –	Análise de variância para as amostras RNi na resistência à compressão para 7 dias.....	97
Figura 13 –	Análise de variância para as amostras RNi na resistência à compressão para 173 dias.....	98
Figura 14 –	Análise de variância para as amostras RCu na resistência à compressão para 7 dias.....	98
Figura 15 –	Análise de variância para as amostras RCu na resistência à compressão para 173 dias.....	99
Figura 16 –	Análise de variância para as amostras RCo na resistência à compressão para 7 dias.....	99
Figura 17 –	Análise de variância para as amostras RCo na resistência à compressão para 173 dias.....	100
Figura 18 –	Análise de variância para as amostras I na resistência à compressão para 7 dias.....	100
Figura 19 –	Análise de variância para as amostras I na resistência à compressão para 173 dias.....	101

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 –	<i>University of Queensland Global Change Institute</i>	27
Fotografia 2 –	<i>Aeroporto de Brisbane West Wellcamp</i>	28
Fotografia 3 –	Tubos de esgoto reparados com spray de geopolímero.....	28
Fotografia 4 –	Painéis de geopolímeros reforçado com malha de aço.....	29
Fotografia 5 –	Estudo preliminar de como inserir o sal no método da reação (a) corpo de prova após moldagem; (b) corpo de prova com 24h (c) seção interna do corpo de prova.....	50
Fotografia 6 –	Amostras (a) RNi0,5; (b) RNi1,0 e (c) RNi1,5.....	51
Fotografia 7 –	Amostras (a) RCu0,5; (b) RCu1,0 e (c) RCu1,5.....	51
Fotografia 8 –	Amostras (a) RCo0,5; (b) RCo1,0 e (c) RCo1,5.....	52
Fotografia 9 –	Corpo de prova da amostra Ref.....	53
Fotografia 10 –	Amostras (a) INi, (b) ICu e (c) ICo.....	53
Fotografia 11 –	Seções das amostras (a) INi, (b) ICu e (c) ICo.....	59
Fotografia 12 –	Seções internas das amostras (a) RNi0,5 (b) RNi1,0 e (c) RNi1,5.....	65
Fotografia 13 –	Seções internas das amostras (a) RCo0,5 (b) RCo1,0 e (c) RCo1,5.....	66
Fotografia 14 –	Seções internas das amostras (a) RCu0,5 (b) RCu1,0 e (c) RCu1,5.....	66

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 –	Difratograma dos caulins bruto e calcinado.....	46
Gráfico 2 –	FTIR dos caulins bruto e calcinado.....	47
Gráfico 3 –	Curvas da TG/DTG do caulim bruto.....	48
Gráfico 4 –	Curvas da TG/DTG do caulim calcinado.....	49
Gráfico 5 –	pH da água pura e das soluções de imersão em função do tempo.....	54
Gráfico 6 –	Desempenho da evasão iônica das soluções para o geopolímero.....	57
Gráfico 7 –	Absorção de água para os geopolímeros.....	61
Gráfico 8 –	Resistência à compressão dos geopolímeros.....	63
Gráfico 9 –	FTIR das amostras R0,5; R1,5; Ref. e MK.....	69
Gráfico 10 –	FTIR das amostras INi, ICu, ICo e suas camadas.....	71
Gráfico 11 –	Curva de calibração para o ensaio de concentração por absorção nas amostras INi.....	102
Gráfico 12 –	Curva de calibração para o ensaio de concentração por absorção nas amostras ICu.....	102
Gráfico 13 –	Curva de calibração para o ensaio de concentração por absorção nas amostras ICo.....	103
Gráfico 14 –	Curva de calibração para o ensaio lixiviação nas amostras RNi.....	103
Gráfico 15 –	Curva de calibração para o ensaio lixiviação nas amostras RCu.....	104
Gráfico 16 –	Curva de calibração para o ensaio lixiviação nas amostras RCo.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Resistências à compressão dos geopolímeros em função do precursor utilizado e das razões molares.....	25
Tabela 2 –	Ficha técnica do silicato de sódio comercial.....	38
Tabela 3 –	Composição química dos caulins bruto e calcinado.....	45
Tabela 4 –	pH das soluções de imersão no decorrer do tempo.....	55
Tabela 5 –	Medição de milivoltagem das soluções de imersão no decorrer do tempo.....	56
Tabela 6 –	Espessuras obtidas na técnica de imersão.....	58
Tabela 7 –	Taxa de retenção dos geopolímeros.....	72
Tabela 8 –	Concentração do Al do extrato lixiviado.....	73
Tabela 9 –	Médias e desvios padrões para os ensaios.....	95

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral	18
1.1.2	Objetivos Específicos	18
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1	GEOPOLÍMERO.....	19
2.1.1	Definição e Estrutura	19
2.1.2	Mecanismo de Geopolimerização	20
2.1.3	Principais Parâmetros Influenciadores	22
2.1.4	Propriedades.....	24
2.1.5	Aplicações	26
2.2	GEOPOLÍMERO COLORIDO	29
2.2.1	Constituintes.....	30
2.2.1.1	Precursor Geopolimérico	31
2.2.1.2	Solução Ativadora	31
2.2.1.3	Compostos para Coloração (Níquel, Cobre e Cobalto)	31
2.2.2	Efeitos da Pigmentação nas Propriedades do Geopolímero.....	33
2.2.2.1	Resistência à Compressão.....	33
2.2.2.2	Análise Microestrutural	34
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	36
3.1	MATERIAIS	37
3.1.1	Precursor Geopolimérico	37
3.1.2	Solução Ativadora	37
3.1.2.1	Hidróxido de Sódio	37
3.1.2.2	Silicato de Sódio Comercial.....	37
3.1.2.3	Água Destilada	38

3.1.3	 Materiais para Pigmentação	38
3.1.3.1	Níquel	38
3.1.3.2	Cobre.....	38
3.1.3.3	Cobalto	38
3.2	MÉTODOS	39
3.2.1	Preparo das Amostras	39
3.2.1.1	Por Imersão.....	39
3.2.1.2	Por Reação na Mistura.....	40
3.2.2	Ensaio de Caracterização dos Caulins Bruto e Calcinado (Metacaulim).....	41
3.2.2.1	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	41
3.2.2.2	Difração de Raios-X (FRX).....	41
3.2.2.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..	41
3.2.2.4	Termogravimetria	41
3.2.3	Ensaio nas Soluções de Níquel, Cobre e Cobalto	42
3.2.3.1	Potencial Hidrogeniônico (pH).....	42
3.2.3.2	Medição de Milivoltagem	42
3.2.3.3	Concentração por Absorção no UV-vis	42
3.2.4	Ensaio nos Geopolímeros	43
3.2.4.1	Absorção de Água	43
3.2.4.2	Resistência à Compressão.....	43
3.2.4.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..	43
3.2.4.4	Lixiviação.....	43
3.2.4.5	Análise de Alumínio por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM BRUTO E DO CAULIM CALCINADO (METACAULIM).....	45

4.1.1	Fluorescência de Raios-X (FRX)	45
4.1.2	Difração de Raios-X (DRX).....	45
4.1.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	47
4.1.4	Termogravimetria	48
4.2	ESTUDOS PRELIMINARES DAS MISTURAS.....	50
4.3	AMOSTRAS PIGMENTADAS	51
4.4	COMPORTAMENTO DAS SOLUÇÕES IMERSÃO DE NÍQUEL, COBRE E COBALTO	54
4.4.1	Potencial Hidrogeniônico (pH)	54
4.4.2	Medição de Milivoltagem	56
4.4.3	Concentração por Absorção no UV-vis, Comportamento das Cores e Mecanismo nas Amostras de Imersão	57
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS.....	61
4.5.1	Absorção de Água.....	61
4.5.2	Resistência à Compressão	62
4.5.3	Desenvolvimento de Cor nas Amostras de Reação	67
4.5.4	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	69
4.5.5	Lixiviação	71
4.5.6	Análise de Alumínio por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)	73
5	CONCLUSÕES	75
	REFERÊNCIAS.....	78
	APÊNDICE A – MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES PARA OS ENSAIOS	95
	APÊNDICE B – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS AMOSTRAS	96
	APÊNDICE C – CURVAS DE CALIBRAÇÃO	102

1 INTRODUÇÃO

Como resultado de uma série de incêndios ocorridos na França nos anos 1970/73, a busca por materiais com maior resistência ao calor, com propriedades plásticas, não inflamáveis e não combustíveis resultou no desenvolvimento de polímeros inorgânicos que foram denominados de geopolímeros (DAVIDOVITS, 1991). O geopolímero surgiu no final dos anos 1970 como uma nova classe de materiais (DAVIDOVITS, 2015), possibilitando aplicações na área da construção civil devido a possibilidade de seu uso como aglomerante (DAVIDOVITS, 1991; DUXSON *et al.*, 2007a).

Os geopolímeros são formados por uma rede tridimensional amorfa que é produzida a partir da reação química de polimerização de silício, alumínio e oxigênio (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007). Essa reação, segundo Davidovits (1994), ocorre por meio da ativação alcalina, através da mistura entre uma fonte de aluminossilicato e uma solução altamente alcalina. As propriedades do geopolímero podem variar de cerâmicas a plásticas em função da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DAVIDOVITS, 1991, 2005), de forma que é possível a produção de materiais aglomerantes quando essa relação está entre 2 e 4 (DAVIDOVITS, 2011).

Para vários autores, os geopolímeros são materiais considerados promissores devido a propriedades como alta resistência à compressão e durabilidade (PALOMO, RUIZ-SANTAQUITERIA e FERNANDEZ-JIMENEZ, 2009; RAMOS *et al.*, 2018; SHI, JIMÉNEZ e PALOMO, 2011), resistência ao congelamento e degelo (BIGNO, 2008), resistências ao fogo, ao meio ácido, à corrosão e à umidade, baixa retração e baixa condutividade térmica (POUHET e CYR, 2016; XU *et al.*, 2015; TCHAKOUTE *et al.*, 2015; ZENG e WANG, 2016).

Além disso, é importante destacar também que o geopolímero em si possui como vantagem a baixa emissão de CO_2 , o que reduz significativamente o impacto ambiental associado a sua produção, quando comparado aos produtos do cimento Portland (DAVIDOVITS, 1991, 2005; DUXSON *et al.*, 2007a; GARTNER, 2004). De acordo com Davidovits (1991), a produção de uma tonelada de cimento Portland gera uma tonelada de CO_2 . Gartner (2004) e GEO-POL (2015) afirmam que na produção de produtos geopoliméricos, as reduções totais de emissão de CO_2 podem chegar até 10%, em massa, quando comparadas a produtos produzidos com o cimento Portland puro.

Comumente, segundo Hashimoto *et al.* (2015a), os geopolímeros possuem como precursores geopoliméricos as cinzas volantes ou o metacaulim, e em consequência de suas colorações monocromáticas, o produto geopolimérico é gerado nas cores cinza ou bege. Entretanto, sabe-se que a produção de materiais coloridos pode ampliar as aplicações de materiais aglomerantes.

Neste sentido, a produção de geopolímeros coloridos poderia ser empregada em diversos tipos de construções, dispensando a utilização de revestimentos. Esse benefício poderia significar economia para algumas edificações, tendo em vista que as etapas de chapisco, emboço, reboco, pinturas, texturas e azulejos seriam isentas; e para outros casos, poderia significar um diferencial estético e arquitetônico.

A coloração dos geopolímeros possibilita a obtenção de um material que, além de agregar benefícios estéticos e promover um material com boas propriedades mecânicas, oferece uma diminuição no impacto ambiental gerado devido a redução da geração de resíduos nas etapas de revestimentos comumente aplicados em acabamentos na construção civil.

Um exemplo notório, e que está presente em várias cidades do Brasil e do mundo, é o uso obrigatório de pigmentação nas ciclovias. Essas vias requerem manutenção periódica, pois sua pintura é danificada e desgastada com o passar do tempo, sendo necessária a realização de retoques. A ausência de manutenção nestas ciclovias pode resultar em acidentes, além do fato de que algumas tintas inadequadas podem gerar vias escorregadias em dias de chuva (CRUZ, 2016).

Sendo assim, a produção de geopolímeros coloridos pode ser considerada uma tecnologia promissora, mas que deve ser bem estudada e implementada, pois os estudos atuais são escassos e ainda existem muitas dúvidas quanto ao efeito e estabilidade da pigmentação na matriz geopolimérica e das propriedades mecânicas dos produtos obtidos.

Os metais de transição níquel, cobre e cobalto já são utilizados para conferir cor em materiais de modo geral. A coloração de vidros, por exemplo, é realizada por minerais com a presença de níquel, como é o caso da niquelina. Na forma de sulfato, o cobre é empregado como coloração para águas de piscinas; enquanto que na superfície de construções antigas, como no caso da Estátua da Liberdade, é possível observar uma camada verde de carbonato de cobre promovendo essa coloração. Com relação ao cobalto, sais como sulfatos, cloretos, acetatos e nitratos são utilizados para coloração de vidros, fabrico de esmaltes e cerâmicas, fabricação de tintas,

revestimentos metálicos anti-corrosão, e ainda, a solução de cloreto de cobalto é utilizada como tinta.

O estudo da coloração de geopolímeros a partir dos metais níquel, cobre e cobalto tornou-se curioso devido a possibilidade de consolidar o método para a coloração esverdeada, no caso dos compostos com cobre, e possivelmente obter colorações diferentes, para os casos de níquel e cobalto. Além disso, o desenvolvimento da tecnologia para uso de cobre, níquel e cobalto, visando a produção de geopolímeros, contribui para os estudos sobre encapsulamento de metais pesados, a fim de diminuir os impactos ambientais na natureza (AL-MASHAQBEB *et al.*, 2018; KARA *et al.*, 2018).

Diante do exposto, a fim de ampliar os conhecimentos a respeito dos geopolímeros coloridos e entender como a técnica de coloração produz geopolímeros mais estáveis e de melhor desempenho, o presente trabalho estudou geopolímeros coloridos com níquel, cobre e cobalto através das técnicas de imersão e reação na mistura.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 **Objetivo Geral**

Estudar geopolímeros coloridos com níquel, cobre e cobalto pelas técnicas de imersão e reação na mistura.

1.1.2 **Objetivos Específicos**

- a) Estudar o efeito do tipo de metal e do tempo de contato da solução de níquel, cobre e cobalto na produção geopolímeros coloridos na técnica de imersão;
- b) Estudar o efeito do tipo de metal e das porcentagens de níquel, cobre e cobalto na produção de geopolímeros coloridos na técnica de reação;
- c) Investigar a influência dos metais de transição níquel, cobre e cobalto na resistência à compressão dos geopolímeros;
- d) Estudar por FTIR se a presença dos metais de transição interferirá na formação da rede geopolimérica;
- e) Investigar a mobilidade dos metais níquel, cobre e cobalto nos geopolímeros coloridos através de ensaios de lixiviação.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 GEOPOLÍMERO

2.1.1 Definição e Estrutura

A história dos materiais álcali ativados remota da década de 40, na antiga União Soviética, quando se utilizou a escória vítrea como material base (ROY, 1999; SEVERO *et al.*, 2013). A partir da década de 70, Joseph Davidovits investigou amplamente este tipo de material, que foi nomeado devido a sua semelhança com a estrutura de um polímero inorgânico (ALVES, 2018; DAVIDOVITS, 1991, 1994, 2002, 2015). Em 1979, o termo “geopolímero” foi apresentado a comunidade científica por Joseph Davidovits (DAVIDOVITS, 2002; LEMOUGNA, 2016).

Obtido em meio fortemente alcalino, o geopolímero é um tipo de polímero inorgânico de cadeia longa reticulado entre as unidades tetraédricas de AlO_4 e SiO_4 , com uma estrutura tridimensional integrada (XU *et al.*, 2015), no estado amorfo (SEVERO *et al.*, 2013), sendo resultado da policondensação de monômeros (DAVIDOVITS, 1991), de forma a gerar notáveis propriedades de alta resistência mecânica, resistência ao fogo, resistência à corrosão e durabilidade (XU *et al.*, 2015).

Para caracterizar a rede de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , a qual constitui a matriz química geopolimérica através das ligações alternadas (em cadeias ou anéis com Al^{3+} e Si^{4+}) e do compartilhamento dos oxigênios nos vértices, introduziu-se o termo polissialato (BARROS, 2013; DAVIDOVITS, 1991; PINTO, 2006; SKAF, 2008). Segundo Davidovits (1991), a abreviação sialato é derivada de silico-oxo-aluminato. O balanceamento das cargas negativas de Al^{3+} é realizado, indispensavelmente, através da presença dos cátions Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , tornando assim a estrutura eletricamente neutra (DUXSON *et al.*, 2007a; PINTO, 2006; SKAF, 2008).

Para Davidovits (1994), os polissialatos apresentam a seguinte equação empírica:



Onde,

M – é um cátion (Na^+ , K^+ , Ca^+ , etc.)

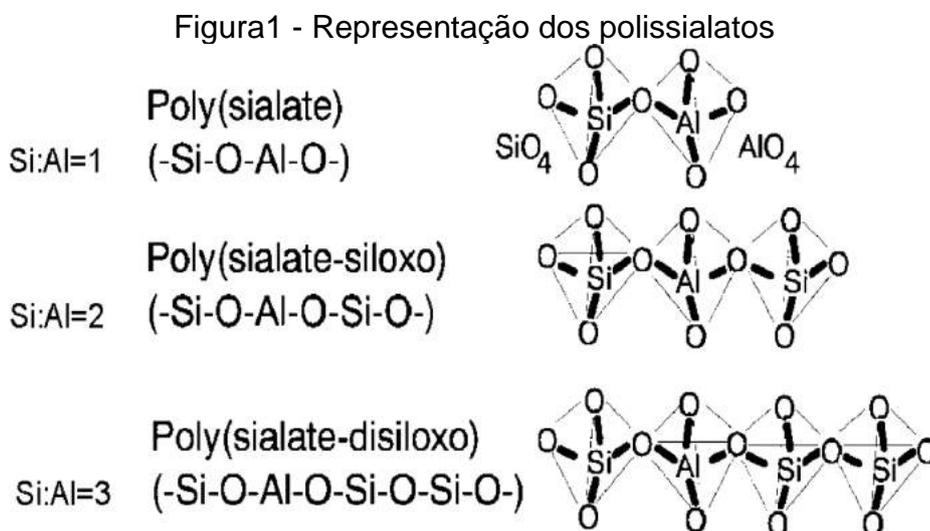
n – é o grau de geopolimerização

z – é igual a 1, 2 ou 3

w – é o grau de hidratação

Quando o valor de z é 2, denomina-se o polissialato de polissiloxossialato ou PSS (BARROS, 2013; SKAF, 2008), bem como, quando o valor de z é 3, o polissialato é chamado de polissialatodissiloxo ou PSDS (DAVIDOVITS, 1991). Se o cátion em M for sódio ou sódio com potássio, os geopolímeros são denominados polissiloxossialatos de sódio (Na-PSS) ou de sódio e potássio (Na,K-PSS), respectivamente (BARROS, 2013; DAVIDOVITS, 1991; SKAF, 2008).

A composição química do polissialato é próxima aquela desenvolvida nas zeólitas, embora a microestrutura da zeólita seja cristalina e a do geopolímero seja de amorfa a semi-cristalina (DAVIDOVITS, 1991; HE, 2012). As estruturas desses aluminossilicatos tridimensionais amorfos são caracterizadas em função das unidades poliméricas, podendo ser dos tipos: polissialatos (-Si-O-Al-O-)n, polissiloxossialato (-Si-O-Al-O-Si-O-)n ou polidissiloxossialato (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)n, como pode ser observado na Figura 1 (BARROS, 2013; DAVIDOVITS, 1991; SKAF, 2008).

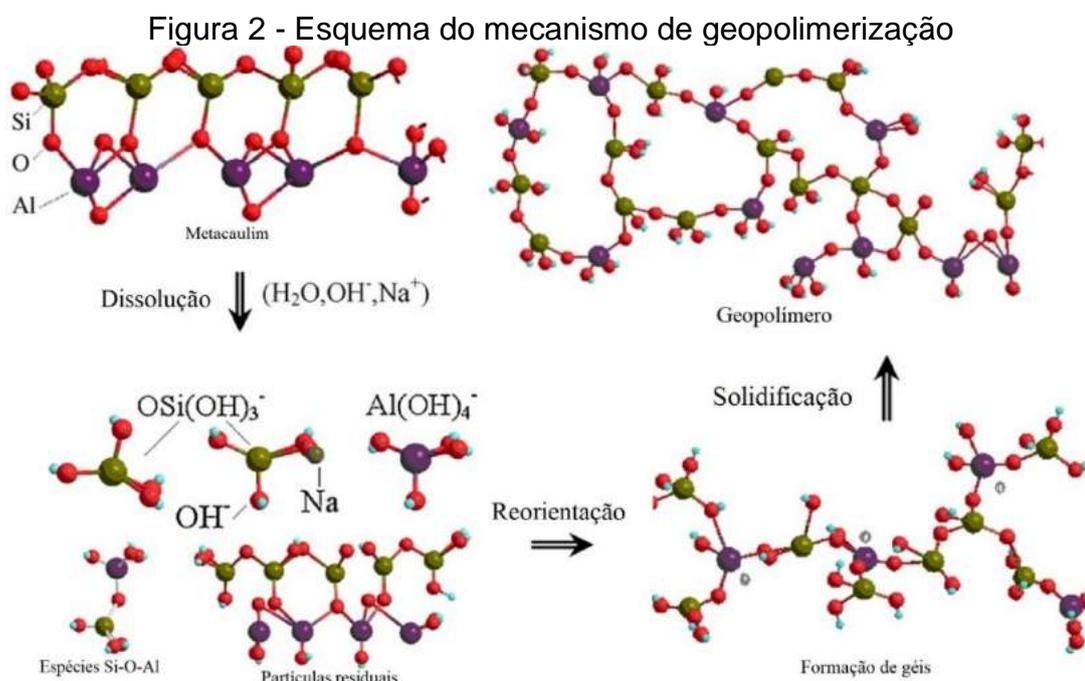


Fonte: Davidovits (2002)

2.1.2 Mecanismo de Geopolimerização

Considera-se a geopolimerização como a reação de polimerização dos componentes alumina e sílica provenientes da fonte de aluminossilicato, que é dissolvida em um meio altamente alcalino (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO e

CRIADO, 2005). O mecanismo de geopolimerização pode ser observado através das etapas de dissolução, reorientação e solidificação, como pode ser observado na Figura 2 (BING-HUI *et al.*, 2014; KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007; YAO, *et al.*, 2009; PROVIS e DEVENTER, 2007).



Fonte: A Autora (2021)

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

O processo de dissolução das partículas sólidas do aluminossilicato ocorre por meio do contato entre a solução alcalina com esse precursor, ação que resulta na liberação de aluminato e silicato (DUXSON *et al.*, 2007a; VASSALO, AGUILAR e GUMIERI, 2014). De acordo com Xu (2002), a extensão da dissolução de Al e Si depende da concentração da solução alcalina, do cátion do metal alcalino na solução alcalina, da taxa de mistura e tempo e da estrutura e composição das matérias-primas.

A reorientação ocorre devido à reação entre os precursores móveis, o Al do precursor e o Si da solução ativadora e também do aluminossilicato, íons formados no estágio anterior. Sendo assim, são formados os oligômeros de aluminossilicatos, assim como a reestruturação interna parcial dos álcalis polissilicatos (JAARSVELD, DEVENTER e LORENZENI, 1997; SILVA, SAGOE-CRENSTIL e SIRIVIVATNANON, 2007).

Na etapa de solidificação, que ocorre através de reações de policondensação (ALVES, 2018), é gerada a rede de aluminossilicato tridimensional amorfa ou

semicristalina atribuída aos geopolímeros (DUXSON *et al.*, 2007a). De acordo com Xu (2002), os principais fatores que determinam a presença de fissuras ou a alta resistência mecânica nos produtos geopoliméricos são a temperatura e a circulação do ar.

As reações de polimerização podem ser afetadas pelas características das matérias-primas – reatividade da sílica e alumina, natureza do ativador, cristalinidade e a presença de ferro, cálcio e partículas inertes – (DUXSON *et al.*, 2007a) e condições de processamento, de forma a resultar em uma grande diversidade de características e propriedades (SEVERO *et al.*, 2013).

Para Xu e Deventer (2000), o mecanismo pelo qual ocorrem as reações na geopolimerização não é completamente compreendido, no entanto a maioria dos mecanismos propostos consistem em dissolução, reorientação e solidificação. Mesmo realizando essa análise linear, tais etapas ocorrem quase simultaneamente (DUXSON *et al.*, 2007a; PALOMO, GRUTZECK e BLANCO, 1999; YAO *et al.*, 2009).

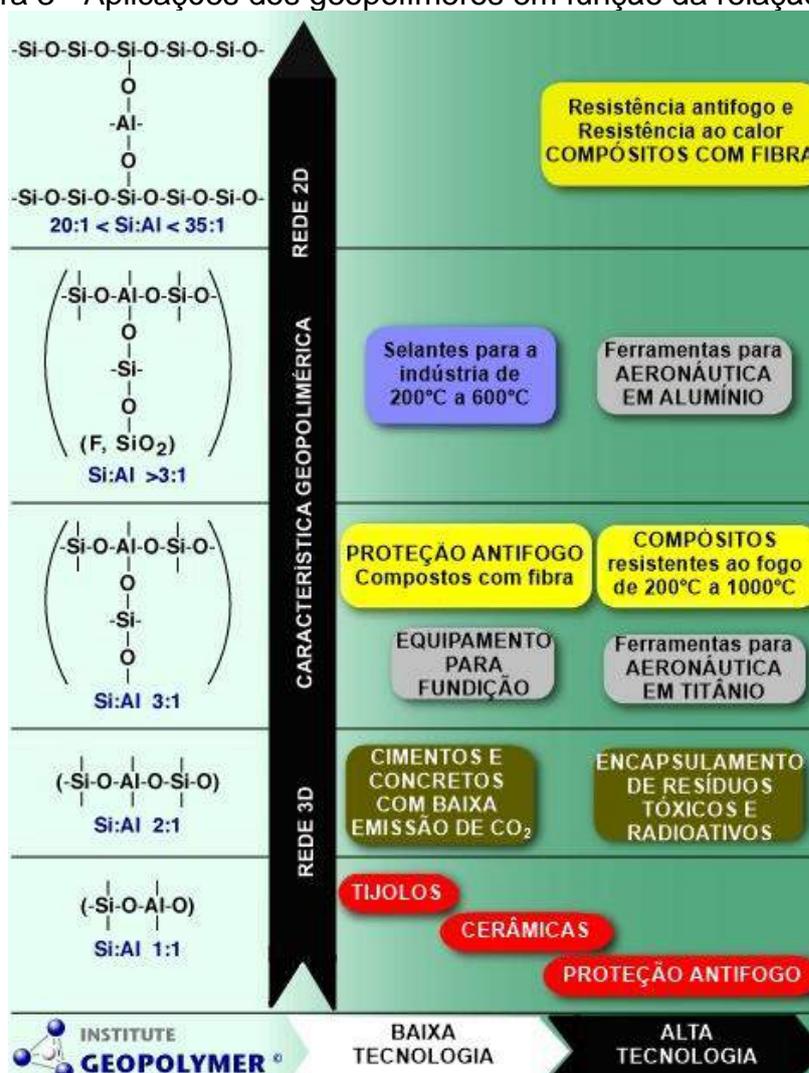
2.1.3 Principais Parâmetros Influenciadores

As características da matéria-prima e as condições de processamento para a síntese geopolimérica vão conferir um conjunto de propriedades e suas conseqüentes aplicações (DUXSON *et al.*, 2007a; DUXSON *et al.* 2007b; SEVERO *et al.*, 2013). Para isso, fatores como a fonte de aluminossilicato, a relação molar entre sílica e alumina e as características da solução ativadora (como a concentração e o álcali utilizado) são extremamente relevantes (XU, 2002). Dessa forma, é possível obter uma otimização de custo e um desempenho técnico necessário para a aplicação almejada (DUXSON *et al.* 2007b).

Segundo Yun-Ming *et al.* (2016), a fonte de aluminossilicato é um parâmetro que pode afetar os produtos de reação do geopolímero e, conseqüentemente, suas propriedades. Para os autores, aspectos como composição química, área superficial, forma e tamanho das partículas e a presença de impurezas no precursor são fatores com influência significativa nas propriedades do geopolímero. Eles exemplificam ainda que a principal limitação para precursores à base de argila é o fato de sua estrutura em camadas resultar em uma baixa reatividade, gerando geopolímeros com propriedades de baixa resistência, provando assim, a interferência do tipo de aluminossilicato nas propriedades do geopolímero.

Outro parâmetro que influencia significativamente as propriedades geopoliméricas é a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, que interfere na dissolução, na reação de hidrólise e na condensação dos geopolímeros (KEN, RAMLI e BAN, 2015). De acordo com Gharzouni *et al.* (2016), como a dissolução é influenciada pela relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a disponibilidade de silício e alumínio para as reações de geopolimerização é diretamente afetada, de forma que quanto maior a dissolução, maior a disponibilidade de íons para a sequência das reações. No caso da reação de condensação, ainda de acordo com os autores, ela está relacionada com as estruturas geopoliméricas resultantes. Sendo assim, é possível concluir que a relação Si:Al (na forma atômica) tem relação direta com as potenciais aplicações para o geopolímero produzido, como pode ser observado na Figura 4 (GAO *et al.*, 2013).

Figura 3 - Aplicações dos geopolímeros em função da relação Si:Al



Fonte: A Autora (2021)

Nota: Adaptado de <https://www.geopolymer.org/science/chemical-structure-and-applications/>

Como pode ser observado na Figura 4, de acordo com o *Geopolymer Institute* (2016), as propriedades e os campos de aplicação são determinados através da relação atômica Si:Al, que gera as estruturas do tipo polissialato, de forma que uma relação baixa (Si:Al igual a 1, 2 ou 3) gera uma rede 3D muito rígida, que é ideal para materiais aglomerantes, enquanto que para relações Si:Al maiores que 15, são geradas características poliméricas para o geopolímero.

A solução alcalina também é um parâmetro que deve ser levado em consideração quando as propriedades do geopolímero estão sendo analisadas, devido a sua responsabilidade de controlar o mecanismo inicial de dissolução da sílica e alumina proveniente do precursor (AZIMI *et al.*, 2016; EDUOK, 2016). De acordo com os autores, os principais fatores que devem ser levados em consideração na solução alcalina são a concentração e o álcali utilizado.

A concentração molar da solução alcalina é um fator crítico para a resistência a compressão do geopolímero, de forma que é necessária a utilização de um valor ótimo para se obter um desempenho adequado. O aumento na taxa de reação é proveniente da concentração do ativador, de forma a gerar um geopolímero mais resistente e menos poroso. Existe um limite de concentração ideal, de forma que o excesso dele gera o efeito contrário, diminuindo a resistência do produto geopolimérico (EDUOK, 2016).

O tipo do ativador alcalino é muito importante para construir uma estrutura tetraédrica estável (AZIMI *et al.*, 2016). Como NaOH e KOH são os mais utilizados, uma comparação entre os dois permite concluir que o KOH possui um maior nível de alcalinidade, enquanto o NaOH possui maior capacidade para liberar monômeros de silicato e aluminato (DUXSON *et al.*, 2007a). A produção do geopolímero com o KOH também é mais onerosa que com o NaOH. Outro fator que merece ser mencionado é que a formação da matriz geopolimérica também sofre influência da temperatura de cura, e para aplicações comerciais, a opção mais flexível é a utilização da temperatura ambiente e atmosfera estável (AZIMI *et al.*, 2016).

2.1.4 Propriedades

A partir dos parâmetros que influenciam no produto geopolimérico, é possível alcançar as propriedades desejadas para as diversas aplicações exequíveis para o geopolímero. Resistência à compressão, adsorção de resíduos tóxicos, resistência à

abrasão e estabilidade em altas temperaturas são algumas propriedades que podem ser apresentadas pelo geopolímero (ALVES, 2018).

De acordo com Aleem e Arumairaj (2012), a resistência à compressão de concretos geopoliméricos é maior quando comparada a concretos de cimento Portland, de forma que, para a mesma proporção de mistura, a resistência à compressão é em torno de 1,5 vezes maior para concretos com base geopolimérica do que aqueles com base em cimento Portland. Na Tabela 1, são apresentados trabalhos com geopolímeros e seus valores de resistências à compressão em função do precursor utilizado e de variações das razões molares.

Tabela 1 - Resistências à compressão dos geopolímeros em função do precursor utilizado e das razões molares

Pesquisadores	Precursor	Relações Molares			Resistência à Compressão	
		$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$	(Mpa)	Idade
De Silva et al.	Metacaulim	3-3,81	1	13,6	22	3 dias
Fletcher et al.	Metacaulim	16	5	54	10,9	1 dia
Stevenson e Sagoe-Crentsil	Metacaulim	3,9	1,2	12	47	2h
Lizcano et al.	Metacaulim	3	1	10	34	1 dia
Kong et al.	Metacaulim	3,08	0,42	-	45	3 dias
Rowles e O'Connor	Metacaulim	5	1,29	18,01	64	7 dias
Subaer e Riessen	Metacaulim	3	0,6	10	86	7 dias
Kani e Allahverdi	Pozolana	6	0,92	8,5	45	28 dias
Latella et al.	Metacaulim	4	1	7,2	70	10 dias
Yunsheng et al.	Metacaulim	5,5	1	7	34,9	28 dias
Barbosa et al.	Metacaulim	3,3	0,83	10	49	3 dias
Heah et al.	Caulim	3,28	0,92	14,61	6	180dias
Kamaloo et al.	Metacaulim	3,6-3,8	1-1,2	10-11	80	7 dias
Duxson et al.	Metacaulim	3-3,8	1	11	80	-

Fonte: A Autora (2021)

Nota: Adaptado de Yun-Ming *et al.* (2016)

Como pode ser observado através da Tabela 1, os teores de Si, Al e Na têm interferência sobre a resistência à compressão do geopolímero, de forma que estes podem variar de acordo com a fonte de aluminossilicato utilizada, assim como foi visto anteriormente (YUN-MING *et al.*, 2016).

Outra propriedade característica dos geopolímeros é a possibilidade de adsorver resíduos tóxicos, de forma que a estrutura tridimensional da matriz

geopolimérica imobiliza esses resíduos; tal característica também pode ser observada em materiais zeolíticos (DAVIDOVITS, 1994; MOBASHER, BERNAL e PROVIS, 2016; RASHAD *et al.*, 2013).

Devido à maior capacidade de sorção do geopolímero em comparação a produtos de cimento Portland, os produtos geopoliméricos possuem uma maior resistência a abrasão; tal característica é referente à habilidade que o material tem de transmitir e absorver água, por meio da matriz, através da porosidade e sucção capilar (ZHAO e SANJAYAN, 2011).

Quando comparado aos produtos produzidos com o cimento Portland, a maioria dos geopolímeros possui uma maior estabilidade quando expostos a altas temperaturas, tal característica é devido, principalmente, a um baixo teor de água ligada quimicamente nos produtos do gel ativados (RASHAD *et al.*, 2012).

Além dessas, outras propriedades que podem ser citadas a respeito dos geopolímeros são durabilidade (PALOMO, RUIZ-SANTAQUITERIA e FERNANDEZ-JIMENEZ, 2009; RAMOS *et al.*, 2018; SHI, JIMÉNEZ e PALOMO, 2011), resistência ao congelamento e degelo (BIGNO, 2008), resistência à ácido, à corrosão e à umidade, baixa retração e baixa condutividade térmica (POUHET e CYR, 2016; XU *et al.*, 2015; TCHAKOUTE *et al.*, 2015; ZENG E WANG, 2016).

2.1.5 Aplicações

Devido a ampla possibilidade de aplicações para estes materiais, a utilização dos cimentos e concretos geopoliméricos evoluiu em todo o mundo, tendo a Austrália como líder na comercialização de tais produtos (SONAFRANK, 2010). O autor ainda cita que Austrália, Canadá e Europa estão aplicando o geopolímero como blocos, refratários, reparações de rodovias, obras de infraestrutura, dormentes de ferrovias, painéis pré-fabricados de edificações e outros.

A primeira estrutura do mundo com o uso de concreto geopolimérico foi a *University of Queensland Global Change Institute*, em 2013 (FUTURARC, 2013). A ARUP afirma que para atender os níveis mais avançados de sustentabilidade do mundo, *HASSELL*, *Bligh Tanner* e *Medland Metropolis* trabalharam em colaboração, a fim de projetar uma edificação (Fotografia 1), que além da redução do teor de carbono gerado em sua produção, aumentou os níveis de resistência ao fogo com o uso de um geopolímero de concreto pré-moldado para partes da estrutura. De acordo

com a Futurarc (2013), houve uma redução de até 8 toneladas de CO₂ por 10 toneladas de concreto convencional, devido a utilização deste material.

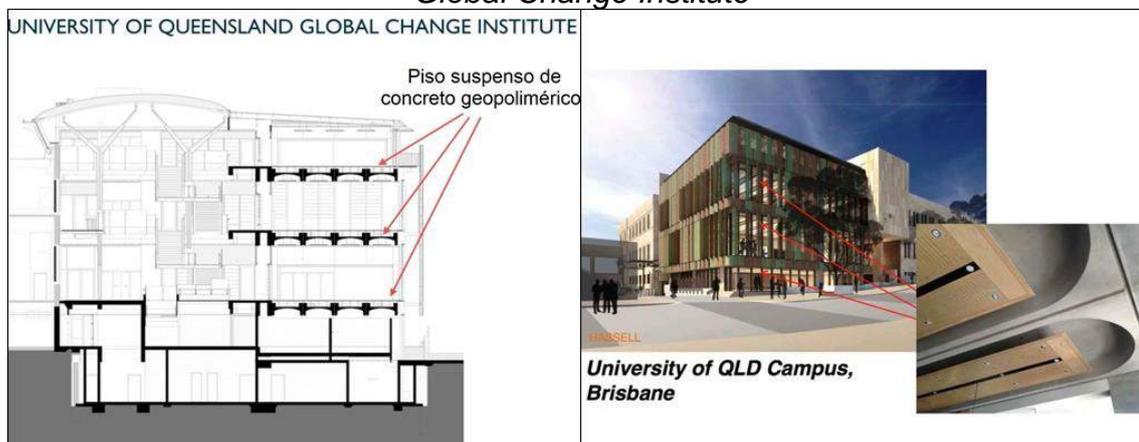
Fotografia1 - *University of Queensland Global Change Institute*



Fonte: <https://www.arup.com/projects/global-change-institute>

Na Figura 5, estão destacados os locais no projeto onde foram utilizados concreto geopolimérico.

Figura 4 - Locais com o uso do concreto geopolimérico na *University of Queensland Global Change Institute*



Fonte: A Autora (2021)

Nota: Adaptado de <https://www.geopolymer.org/conference/gpcamp/gpcamp-2014/>

Como pode ser observado na Figura 5, o geopolímero de concreto pré-moldado foi utilizado em três pisos suspensos, gerando assim ambientes com desempenhos térmico e acústico e *design* sustentáveis (DAVIDOVITS, 2014).

Em 28 de setembro de 2014, a empresa *Wagner EFC* construiu o aeroporto de *Brisbane West Wellcamp* (Fotografia 2), na Austrália, utilizando mais de 30.000 metros

cúbicos de concreto geopolimérico, proporcionando uma redução de mais de 6.600 toneladas de emissões de carbono (*GEOPOLYMER INSTITUTE*, 2014).

Fotografia 2 - Aeroporto de *Brisbane West Wellcamp*



Fonte: <https://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport/>

De acordo com o *Geopolymer Institute* (2014), o aeroporto de *Brisbane West Wellcamp*, visto na Fotografia 2, tornou-se o aeroporto mais verde do mundo.

Uma vez sendo um material mais durável, com maiores resistências à compressão e à flexão e tendo um maior módulo de elasticidade, as empresas *Inland Pipe Rehabilitation* (IPR) em conjunto com a *Milliken Infrastructure Solutions* utilizaram o geopolímero como uma argamassa de revestimento aplicada por pulverização na tecnologia de reparo de tubos de grande diâmetro, como apresentado na Fotografia 3 (*PLASTICS TODAY*, 2014).

Fotografia 3 - Tubos de esgoto reparados com spray de geopolímero



Fonte: <https://www.plasticstoday.com/content/spray-applied-geopolymer-liner-used-large-diameter-sewer-pipe-repair-technology/49287936320616>

Devido à sua natureza de resistência ao fogo, o concreto geopolimérico também foi aplicado em painéis reforçados com malhas de aço de 5 a 7 polegadas (Fotografia 4), resultando em menos rachaduras e descamações, quando comparados ao concreto convencional (*CONCRETE DECOR*, 2015).

Fotografia 4 - Painéis de geopolímeros reforçado com malha de aço



Fonte: <https://www.concretedecor.net/decorativeconcretearticles/online-exclusives/geopolymer-concrete-shows-extreme-fire-proof-qualities/>

2.2 GEOPOLÍMERO COLORIDO

Os produtos geopoliméricos derivados de metacaulim ou cinzas volantes apresentam, comumente, colorações cinza ou quase cinza (HASHIMOTO *et al.*, 2015b). Com a finalidade de aumentar o valor comercial, Hashimoto *et al.* (2015b) e Takeda *et al.* (2014a) investigaram a habilidade de colorir geopolímeros com íons de cobre utilizando dois métodos diferentes. O método de Takeda *et al.* (2014a) consistiu na mistura de compostos de cobre aos materiais de partida do geopolímero, no instante da síntese geopolimérica, de forma que os resultados mostraram uma coloração esverdeada ao produto geopolimérico. No caso de Hashimoto *et al.* (2015b), o método envolveu a coloração dos geopolímeros, após seu endurecimento, em uma solução de cloreto de cobre por períodos diferentes, produzindo geopolímeros com uma camada esverdeada de aproximadamente 1 mm em sua periferia.

Em vista desses artigos, percebe-se a necessidade de estudar a coloração de geopolímeros a partir de metais como níquel, cobre e cobalto, devido a possibilidade de consolidar o método para a coloração esverdeada (no caso dos compostos de

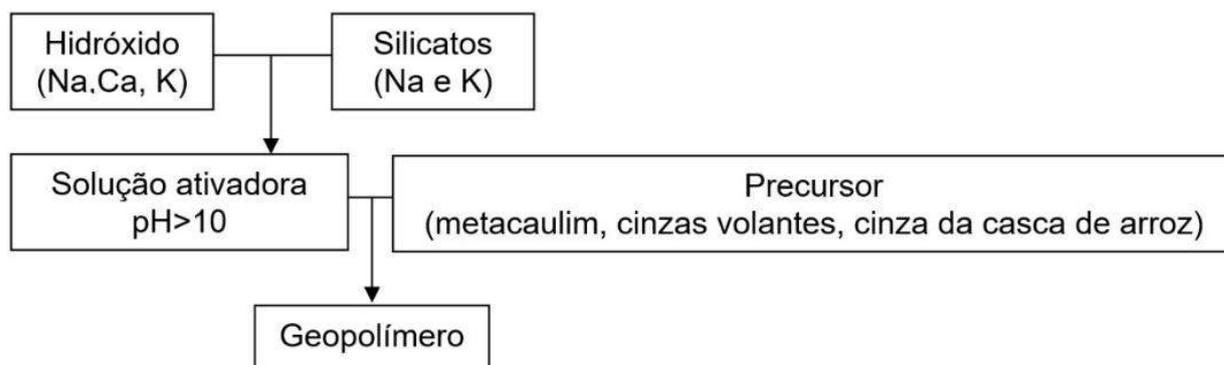
cobre), assim como obter, possivelmente, colorações distintas (nos casos do níquel e do cobalto).

Além disso, a realização da pigmentação pela técnica de reação, na qual o metal é inserido durante a mistura dos componentes para geopolimerização, requer o estudo de lixiviação dos metais para garantir a segurança de sua aplicação. Dessa forma, relaciona-se com a literatura existente que demonstra a eficiência dos geopolímeros para a fixação de metais pesados na microestrutura (KARA *et al.*, 2018; AL-MASHAQBEH *et al.*, 2018). Entretanto, é importante estabelecer quais concentrações do metal colorido são suficientes para conferir cor ao material.

2.2.1 Constituintes

Os reagentes para produzir os geopolímeros coloridos são: precursor geopolimérico, solução ativadora (DAVIDOVITS, 1994) e compostos para pigmentação (em geral, sais metálicos coloridos). Um esquema da reação geopolimérica padrão pode ser observado na Figura 3.

Figura 5 - Esquema da reação geopolimérica



Fonte: A Autora (2021)

Nota: Adaptado de Apolonio (2017)

Os materiais para coloração são inseridos no geopolímero por meio de técnicas diferentes: por reação e por imersão. Na técnica de reação, os sais são inseridos no geopolímero no momento da síntese geopolimérica. Por outro lado, na técnica de imersão, após endurecido, o geopolímero puro é imerso nas soluções dos colorantes.

2.2.1.1 Precursor Geopolimérico

De acordo com Ferone *et al.* (2015), o prefixo “geo” atribuído a este polímero é derivado da utilização de ligantes com origem de materiais geológicos. Para Khale e Chaudhary (2007), quaisquer componentes ricos em sílica e alumina que facilmente se dissolvam em solução alcalina podem ser utilizados como precursor geopolimérico.

Para Xu e Deventer (2000), os materiais a base de Si-Al constituem mais de 65% da crosta terrestre, de forma que uma parcela considerável desses materiais pode ser utilizada na síntese geopolimérica. Os aluminossilicatos que podem ser utilizados para a produção do geopolímero são metacaulim (CHEN *et al.*, 2017; MUÑIZ-VILLARREAL *et al.*, 2011; RAMÓN *et al.*, 2011), cinzas volantes (TONIOLO *et al.*, 2018; LEAY, POTTS E DONOCLIFT, 2018; FAN *et al.*, 2018), cinza da casca de arroz (NAZARI, BAGHERI, RIAHI, 2011; NIMWINYA *et al.*, 2016) e outros.

2.2.1.2 Solução Ativadora

As soluções ativadoras, também conhecidas por soluções alcalinas, necessitam de uma grande quantidade de íons OH^- para que a rede amorfa tridimensional, geralmente encontrada nos materiais iniciais, seja dissolvida (AZEVEDO E STRECKER, 2017). Khale e Chaudhary (2007) comentam que, entre outros ativadores, os ativadores alcalinos que podem ser utilizados são NaOH, Na_2SO_4 , silicatos, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH e K_2SO_4 .

Para Komnitsas e Zaharaki (2007) e Xu e Deventer (2000), o componente alcalino pode ser qualquer cátion alcalino ou alcalino-terroso em reações de geopolimerização. Entretanto, grande parte dos estudos se concentrou no efeito dos íons sódio (Na^+) e potássio (K^+). Para a escolha do tipo de cátion de metal alcalino utilizado, Jaarsveld (2000) afirma que alguns fatores devem ser levados em consideração como a matéria-prima utilizada e a finalidade de aplicação do geopolímero produzido.

2.2.1.3 Compostos para Coloração (Níquel, Cobre e Cobalto)

Níquel, cobre e cobalto são metais de transição e já são utilizados para conferir cor a materiais de forma geral. Os minerais com a presença de níquel, como a

niquelina, são empregados na coloração de vidros. Assim como, o cobre na forma de carbonato pode ser observado em construções antigas, como é o caso da Estátua da Liberdade. No caso do cobalto, sais como cloretos, sulfatos, nitratos e acetatos são utilizados para coloração de vidros, na fabricação de tintas, em revestimentos metálicos anti-corrosão, fabrico de esmaltes e cerâmicas, e ainda, a solução de cloreto de cobalto também é utilizada como tinta.

O níquel é um elemento metálico considerado o vigésimo-segundo mais abundante, em peso, na crosta terrestre (LEE, 1999). Em altas concentrações, o níquel promove efeitos nocivos para o meio ambiente e para os humanos, como cânceres de pulmão e nos ossos (KARA, YILMAZER e AKAR, 2017).

Obtido por meio de minérios sulfetados e lateríticos, os quais se encontram nos ambientes mais superficiais (IMBERLLONI, 2013), o níquel possui propriedades físicas e químicas singulares, fato que faz com que ele e seus compostos sejam comumente utilizados na indústria moderna, no preparo de várias ligas ferrosas e não-ferrosas (DIAS, 2013).

De acordo com Lee (1999), o cobre é, em peso, o vigésimo-quinto elemento mais abundante da crosta terrestre. É um elemento imprescindível para a vida, de forma que uma pessoa possui cerca de 100 mg de Cu no organismo, no entanto, em grandes quantidades torna-se um elemento tóxico para os seres vivos (LEE, 1999), sendo muito perigoso para a saúde humana (gerando envenenamento por cobre e problemas gastrointestinais) e para o meio ambiente (SINGHAL, GANGWAR e GAYATHRY, 2017; WANG, LI e ZHU, 2007).

Considerado um metal pesado tóxico, o cobre é oriundo de fábricas de papel e de cartão, limpeza e revestimentos de metais, fabricação de pneus e fertilizantes, produção de poupa de madeira, gerando assim, acúmulo de seus resíduos no meio ambiente (SINGHAL, GANGWAR e GAYATHRY, 2017; WANG, LI e ZHU, 2007).

Conforme relatam Dias (2013) e Lee (1999), desde a antiguidade compostos de cobalto são utilizados como pigmentos para vidro e cerâmica. De acordo com Dias (2013), há registros datados em torno de 2600 a.C, para cerâmicas egípcias, e em torno de 2200 a.C., para vidros iranianos, que continham pigmentos à base de cobalto.

O cobalto e seus compostos são comumente utilizados na produção de muitas indústrias, como bateria, mineração, petroquímica e pintura, sendo ele um metal pesado altamente tóxico (KARA *et al.*, 2018). Os autores comentam ainda sobre a necessidade do ser humano ingerir pequenas quantidades de cobalto na forma de

vitamina B₁₂, no entanto quando ingerido em maiores quantidades, pode gerar asma, pneumonia, diarreia e outros danos à saúde humana; de forma que os esforços para retirar o cobalto das águas residuais têm se intensificado nos últimos anos.

Níquel, cobre e cobalto são metais tóxicos e causam prejuízos ao meio ambiente (AHMARUZZAMAN e GUPTA, 2011) e, quando colocados em novos materiais, deve-se verificar se eles permanecerão estáveis e solidificados na estrutura. Nos materiais que possuem metais pesados em sua composição, há o risco de ocorrer arraste de metais e, por essa razão, é necessário o desenvolvimento de estudos que respondam sobre esta estabilidade, tanto para seu uso seguro quanto para sua destinação final (NBR 10005 – Brasileira; NEN 7343 – Holandesa; X31-210 – Francesa; JST-13 – Japonesa; DIN 38414 – Alemã; EpTOX – norte-americana; TCLP – norte-americana). Nesse sentido, alguns trabalhos (CHEN *et al.*, 2009; GE *et al.*, 2017) já demonstram a capacidade do geopolímero de solidificar metais no interior da sua matriz tridimensional por meio do encapsulamento físico ou troca iônica, sugerindo que o uso de metais de transição pode produzir geopolímeros sem risco de impactos ambientais, consequentes dos efeitos de lixiviação.

2.2.2 Efeitos da Pigmentação nas Propriedades do Geopolímero

Os estudos relacionados à microestrutura e as propriedades mecânicas dos geopolímeros coloridos ainda são muito escassos na comunidade científica. Em vista disso, o comportamento da matriz geopolimérica ao inserir um metal como forma de coloração não é totalmente conhecido.

2.2.2.1 Resistência à Compressão

No trabalho desenvolvido por Cassel (2018), que investigou manifestações patológicas em sistemas geopoliméricos (com e sem pigmento) produzidos com metacaulim no desenvolvimento de eflorescências, é relatado que as amostras com ligantes geopoliméricos (com pigmento inserido pela técnica de reação) influenciam positivamente na resistência à compressão do geopolímero, devido à finura e à forma das partículas do pigmento, gerando assim um efeito *filler* na matriz geopolimérica e, por consequência, uma matriz mais compacta.

Além disso, o autor comenta que a resistência à compressão de geopolímeros coloridos não aumenta apenas pelo efeito *filler* na matriz geopolimérica, mas que os ativadores do sistema também podem influenciar; de forma que, os sistemas com maior relação SiO_2/NaOH resultaram em uma maior resistência à compressão com relação aos de mais baixa relação. Infelizmente, nenhum trabalho que estude a microestrutura de geopolímeros com pigmentação foi encontrado para corroborar as suposições do autor.

A pesquisa de Takeda *et al.* (2014a), que estudou a pigmentação do geopolímero pelo método da reação na matriz geopolimérica com vários metais de cobre, mostra que a adição dos compostos para a pigmentação do geopolímero não afetou negativamente a resistência à compressão das amostras após o endurecimento, baseado na porcentagem de 2,5% de Cu/metacaulim utilizada no estudo.

Não foram encontrados estudos a respeito do comportamento mecânico para geopolímeros coloridos na técnica de imersão.

2.2.2.2 Análise Microestrutural

Quanto a composição das fases mineralógicas e ao desenvolvimento de cor na técnica de reação, de acordo com o estudo de Takeda *et al.* (2014a), compostos como carbonato, cloreto e sulfato de cobre são completamente decompostos durante o processo de geopolimerização devido sua alta solubilidade na solução alcalina. Sendo assim, os átomos parecem ter sido incorporados à estrutura no nível molecular, assim como o seu desenvolvimento de cor.

O autor também comenta que para compostos como hidróxido e óxidos I e II de cobre, fases de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO e Cu_2O permanecem nas amostras endurecidas, sendo assim possível a observação das suas fases no ensaio de difração de Raios-X. Dessa forma, a coloração das amostras deve-se a cor original de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO e Cu_2O , os quais atuaram essencialmente como pigmentos.

Na técnica de imersão em cloreto de cobre, Hashimoto *et al.* (2015b) encontraram fases do cristal atacamita (mineral composto de cobre e de hidróxido de cloro) na superfície do geopolímero devido as reações dos íons de potássio e as hidroxilas (OH^-), provenientes do geopolímero, com os íons de cobre e de cloreto, derivados da solução de imersão. Além disso, íons de cobre II e íons de cloreto se

difundiram no interior do geopolímero e reagiram com íons de potássio e íons OH⁻ do produto geopolimérico, formando núcleos e também cultivando cristais de atacamita.

Os espectros de resultantes da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para os geopolímeros coloridos comportaram-se de maneira semelhante aos geopolímeros sem pigmentação, segundo os estudos de Sawan *et al.* (2019) e de Takeda *et al.* (2014a), nos quais destacam que as vibrações Si-O-Si de alongamento assimétrico (970-1090 cm⁻¹) são deslocados para frequências mais baixas, que são consideradas as principais impressões digitais da geopolimerização.

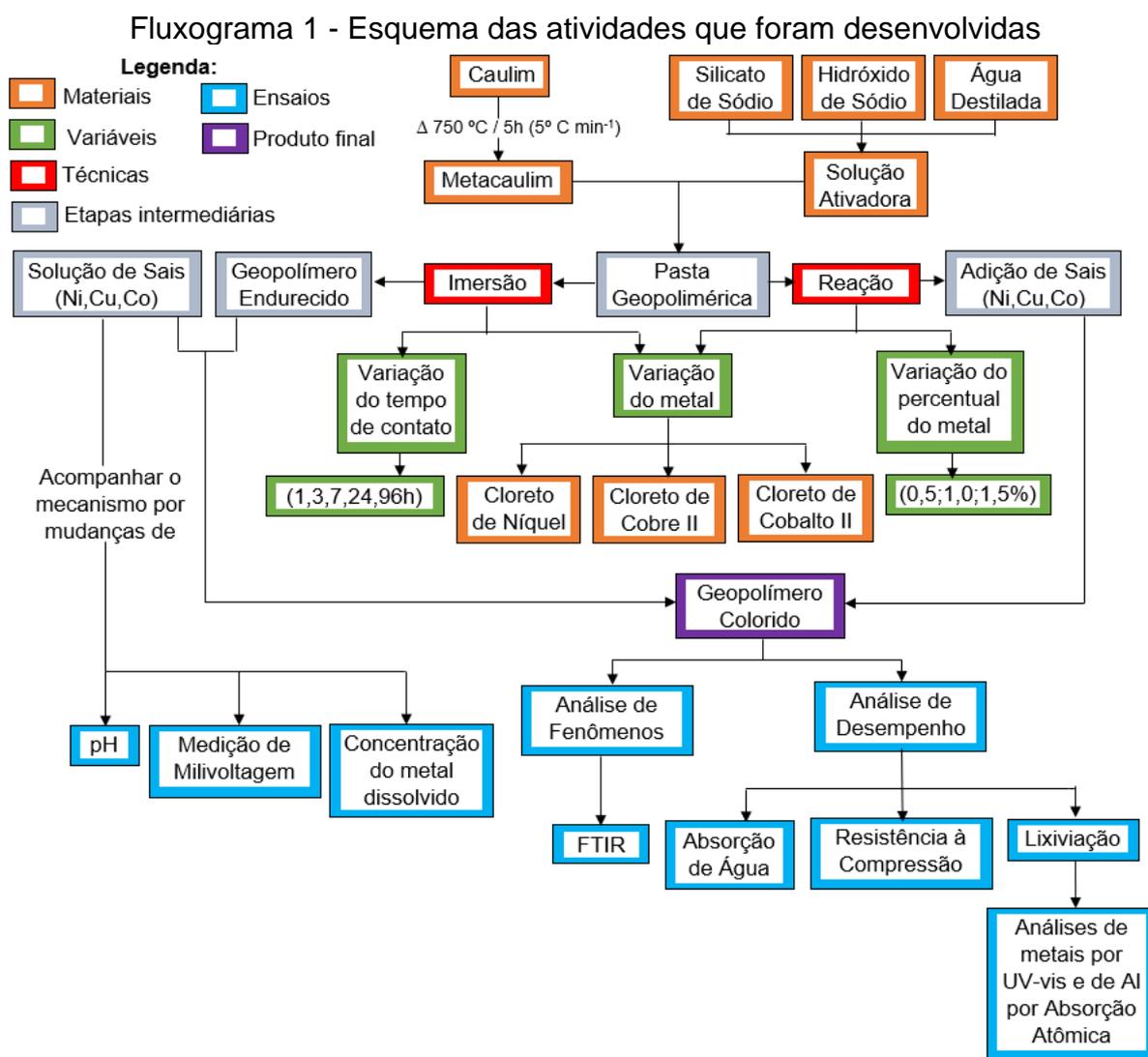
De acordo com Puertas e Fernández-Jiménez (2003) e Sawan *et al.* (2019), as mudanças dessas bandas para números de ondas mais baixas ou mais altas representa dissolução do material sólido inicial na solução alcalina com a criação de novas fases de hidrato de alumuminossilicato durante a geopolimerização. Além disso, o excesso de alumina no geopolímero colorido e algumas mudanças nos espectros podem indicar que o geopolímero consiste em espécies poliméricas com cadeias polissialato maiores.

Em relação a morfologia dos geopolímeros coloridos, Sawan *et al.* (2019) relatam que a microestrutura do geopolímero colorido, quando comparada a do geopolímero puro, é mais densa e compacta. Os autores ainda comentam que, para o pigmento utilizado no estudo, surgem estruturas intensas em forma de placa em camadas interligadas após a adição do pigmento. No entanto, são necessários mais estudos para uma melhor análise desse ponto da pesquisa.

Para Sawan *et al.* (2019), na produção do geopolímero colorido, foram consumidas maiores quantidades de solução alcalina do que na produção do geopolímero puro e que a quantidade em excesso de sílica na solução de pré-mistura pode interferir na formação das fases na microestrutura.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A pesquisa proposta, neste projeto, consistiu no desenvolvimento de ensaios laboratoriais que foram selecionados em função do objetivo principal de estudar geopolímeros coloridos com níquel, cobre e cobalto pelas técnicas de imersão e reação na mistura. Para isso, na Figura 6, é apresentado um esquema que detalha as atividades que foram desenvolvidas com a finalidade de alcançar o propósito final do trabalho.



Fonte: A Autora (2021)

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a produção do geopolímero foram subdivididos em precursor geopolimérico, materiais para a solução ativadora e materiais para pigmentação.

3.1.1 Precursor Geopolimérico

Como fonte principal de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), o precursor utilizado foi obtido através da calcinação do Caulim à 750°C , por 5 horas, com uma taxa de 5°C min^{-1} . Houve a necessidade de realizar o processo de calcinação devido à dificuldade de encontrar metacaulim branco na região. Na sequência foram realizados ensaios de caracterização do material, como FRX, DRX, FTIR e TG/DTG.

3.1.2 Solução Ativadora

Para preparar a solução ativadora, foi gerado um sistema altamente alcalino a fim de ocorrer o processo de geopolimerização, sendo assim foram utilizados o hidróxido de sódio e o silicato de sódio como fontes de álcalis.

3.1.2.1 Hidróxido de Sódio

Proveniente do fabricante Química Moderna, o Hidróxido de Sódio em pérolas (NaOH) possui pureza mínima de 97%, de forma que 75,18% corresponde a Na_2O e 21,83% a H_2O .

3.1.2.2 Silicato de Sódio Comercial

Foi utilizado o Silicato de Sódio Neutro R3342 comercial (SS), $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$, obtido através da empresa DIATOM Mineração LTDA, como fonte complementar do SiO_2 . Sua composição química é de SiO_2 (29,90%), Na_2O (8,72%) e H_2O (61,38%), com propriedades físicas descrita na Tabela 2, conforme fabricante.

Tabela 2 - Ficha técnica do silicato de sódio comercial

Características Físicas	
Produto	R3342
Na ₂ O (%)	8,7 - 9,0
SiO ₂ (%)	28,5 - 30,0
Relação SiO ₂ /Na ₂ O	3,30 - 3,45
Sólidos totais (%)	37,2 - 39,0
Umidade (%)	61,0 - 62,8
Densidade (g/l)	1,390 - 1,410
°Be	40,5 - 42,0
Viscosidade (cP)	400 - 800

Fonte: A Autora (2021)

Nota: Adaptado de DIATOM Mineração LTDA

3.1.2.3 Água Destilada

A água destilada utilizada foi proveniente do Laboratório de Química (LQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.1.3 Materiais para Pigmentação

3.1.3.1 Níquel

O níquel foi inserido no geopolímero através do Cloreto de Níquel Hexahidratado, NiCl₂.6H₂O, proveniente da empresa Vetec, com uma pureza mínima de 97 % e um pH (5 % a 20° C) entre 4 e 6.

3.1.3.2 Cobre

Proveniente da empresa Vetec, foi utilizado o Cloreto de Cobre II Dihidratado, CuCl₂.2H₂O, com pureza mínima de 99 % para pigmentação do geopolímero.

3.1.3.3 Cobalto

Foi utilizado o Cloreto de Cobalto II, CoCl₂.6H₂O, proveniente da empresa Dinâmica – Química Contemporânea LTDA, com uma pureza mínima de 98 %.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparo das Amostras

As nomenclaturas adotadas para as amostras estão especificadas no Quadro 1. A identificação da amostra corresponde inicialmente ao tipo de técnica adotada, na sequência o sal utilizado e, por fim, a porcentagem do sal inserido (quando se trata do método da reação). Para a amostra RNi1,0, por exemplo, o método adotado foi o da reação, o sal correspondente é o cloreto de níquel hexahidratado e a porcentagem inserida foi de 1,0 % do sal. No caso da amostra ICu, o I corresponde ao método da imersão e o sal utilizado foi o cloreto de cobre dihidratado.

Quadro 1 - Nomenclaturas adotadas para as amostras

Nomeclatura do Sal	Equação Química do Sal	Técnica utilizada	Porcentagem (%)	Concentração (mol/L)	Identificação
Sem Sal	-	-	-	-	Ref.
Cloreto de Níquel Hexahidratado	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Reação	0,5	-	RNi0,5
Cloreto de Níquel Hexahidratado	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Reação	1,0	-	RNi1,0
Cloreto de Níquel Hexahidratado	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Reação	1,5	-	RNi1,5
Cloreto de Cobre II Dihidratado	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Reação	0,5	-	RCu0,5
Cloreto de Cobre II Dihidratado	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Reação	1,0	-	RCu1,0
Cloreto de Cobre II Dihidratado	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Reação	1,5	-	RCu1,5
Cloreto de Cobalto II	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Reação	0,5	-	RCo0,5
Cloreto de Cobalto II	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Reação	1,0	-	RCo1,0
Cloreto de Cobalto II	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Reação	1,5	-	RCo1,5
Cloreto de Níquel Hexahidratado	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Imersão	-	0,1	INi
Cloreto de Cobre II Dihidratado	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Imersão	-	0,1	ICu
Cloreto de Cobalto II	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Imersão	-	0,1	ICo

Fonte: A Autora (2021)

3.2.1.1 Por Imersão

Os geopolímeros foram produzidos com as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,0 (tendo em vista que foi a relação mais adequada – em termos de geopolimerização/endurecimento – para a produção do geopolímero com o

metacaulim utilizado), e com soluções de níquel, cobre e cobalto em 0,1 mol/L, mantendo uma razão de massa da solução para o produto geopolimérico em 2,5, conforme os padrões de Hashimoto *et al.* (2015b). A produção do geopolímero foi subdividida em quatro etapas: preparo da solução de hidróxido de sódio, produção da solução ativadora, síntese geopolimérica e imersão do produto endurecido nas soluções de níquel, cobre e cobalto.

Na produção da solução de hidróxido de sódio, a água destilada e o hidróxido de sódio em pérolas (NaOH) foram misturados manualmente até a dissolução das pérolas. Para evitar modificações reacionais devido a reação exotérmica, a solução permaneceu em repouso em temperatura ambiente até resfriamento.

A solução ativadora foi produzida por meio da adição do silicato de sódio comercial à solução do hidróxido de sódio, misturado manualmente e agitado através do agitador magnético até alcançar a homogeneidade da mistura. Na sequência, a solução permaneceu em repouso por 24h.

Para o processo da síntese geopolimérica, o precursor geopolimérico (metacaulim) foi misturado a solução ativadora em temperatura ambiente (25 °C) sob agitação manual por um período de aproximadamente 5 minutos para homogeneização. Os corpos de prova foram preenchidos e curados à seco, em temperatura ambiente.

Após o processo de cura, as amostras foram imersas em soluções de níquel, cobre e cobalto e analisadas em vários intervalos de tempo (1, 3, 7, 24 e 96 h). Em seguida, as amostras foram secas ao ar por 48h para realização dos ensaios.

3.2.1.2 Por Reação na Mistura

O processo de produção dos geopolímeros através da técnica de reação na mistura se assemelha com a técnica de imersão. Os geopolímeros tiveram relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,0 e porcentagens de 0,5, 1,0 e 1,5 % do metal em relação a massa total do geopolímero.

As etapas de preparo da solução de hidróxido de sódio, produção da solução ativadora e síntese geopolimérica foram as mesmas realizadas na técnica anterior, o que diferenciou sua produção foi a ausência da etapa de imersão e, na síntese geopolimérica, foram misturados os metais níquel, cobre e cobalto no precursor geopolimérico.

Na sequência, as amostras foram curadas à seco, em temperatura ambiente (25 °C), até a realização dos ensaios previstos.

3.2.2 Ensaios de Caracterização dos Caulins Bruto e Calcinado (Metacaulim)

3.2.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

O equipamento utilizado para análise semi-quantitativa dos óxidos do caulim bruto e do metacaulim, foi o modelo Primini da Rigaku. As amostras foram previamente secas em estufa a 105 °C durante 24 horas, e peneiradas em malha de #200.

3.2.2.2 Difração de Raios-X (FRX)

As amostras do caulim bruto e do metacaulim foram analisadas no difratômetro de Raios-X modelo XRD-6000 da Rigaku, com as seguintes condições de operação: radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV/30 mA), velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 10 a $70^\circ 2\theta$.

3.2.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

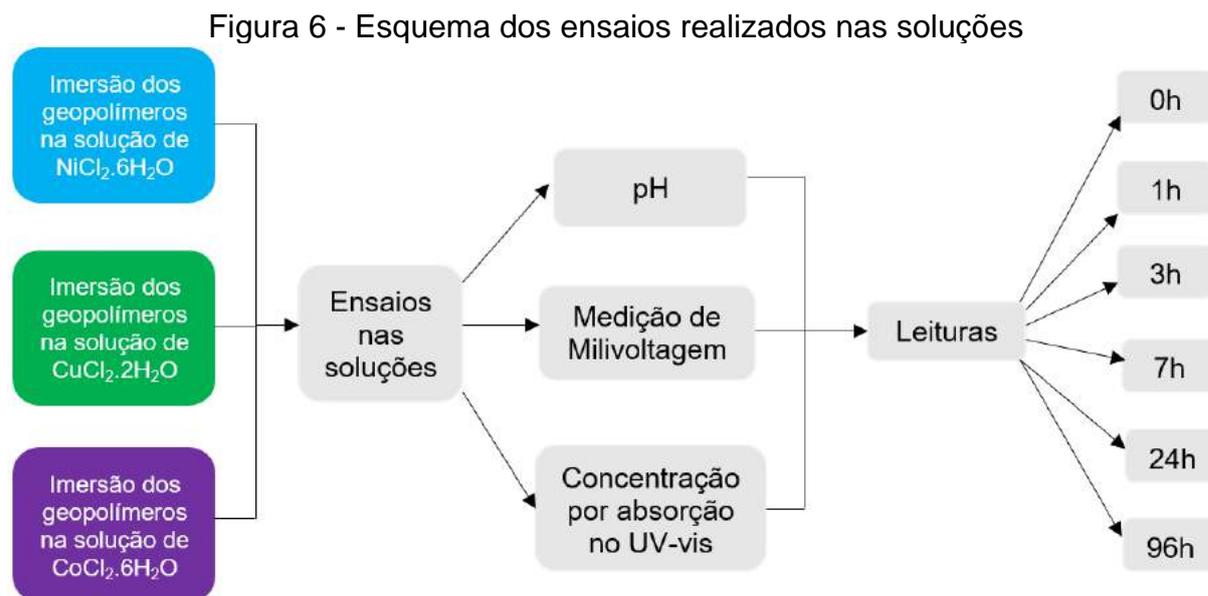
As amostras foram trituradas e prensadas em pastilhas com KBr, na proporção de 99 % de KBr para 1 % da amostra. Os espectros de infravermelho foram obtidos em espectrômetro FTIR Shimadzu Prestigie-21, na região espectral de 4000 a 500 cm^{-1} , ganho 1 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , 40 varreduras.

3.2.2.4 Termogravimetria

Foram realizados ensaios de caracterização por Termogravimetria TG/DTG em uma termobalança analítica modelo STA 2500 Regulus da Netzsch. O ensaio foi realizado em um cadinho de alumina com 3,4mL de volume, sem tampa, atmosfera de nitrogênio (N_2) tipo 5, com vazão de 60ml/min e uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 900°C .

3.2.3 Ensaios nas Soluções de Níquel, Cobre e Cobalto

Nas soluções que os geopolímeros endurecidos foram imersos para o método da imersão, foram realizados os ensaios de Potencial Hidrogeniônico (pH), medição de Milivoltagem e concentração por absorção no UV-vis. O esquema dos ensaios realizados nas soluções pode ser observado na Figura 7.



Fonte: A Autora (2021)

3.2.3.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O equipamento utilizado para análise das soluções de níquel, cobre e cobalto do pH foi o pHmetro de bancada de medições Marconi, modelo CA 150.

3.2.3.2 Medição de Milivoltagem

Para a análise da milivoltagem das soluções, foi utilizado o pHmetro de bancada de medições Marconi, modelo CA 150.

3.2.3.3 Concentração por Absorção no UV-vis

O ensaio de Concentração por Absorção foi realizado em função dos tempos de medição (0, 1, 3, 7, 24, 96 h), no qual foram recolhidas alíquotas que foram

analisadas no Espectrofotômetro UV-vis Espectroscopia Molecular (*Thermo Nicolet Evolution 100*), seguida da elaboração da curva concentração *versus* absorvância.

3.2.4 Ensaios nos Geopolímeros

3.2.4.1 Absorção de Água

Os ensaios de absorção de água foram realizados nos corpos de prova cilíndricos (50 x 25 mm) de referência e coloridos para fins de comparação. Os padrões estabelecidos na NBR 9778 (2005) foram utilizados na metodologia dos ensaios.

3.2.4.2 Resistência à Compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado aos 7 e 173 dias de cura com um número de amostras entre 3 e 5. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos para cada amostra, com as dimensões de 50 x 25 mm, produzidos em moldes de PVC e curados em temperatura ambiente.

Após o período de cura, os corpos de prova foram ensaiados em uma prensa servo controlada da marca *Shimadzu* e modelo UH – 2000 KNI, com uma taxa de 0,5 mm/min.

3.2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier foi realizada para identificar as ligações químicas e confirmar a formação do geopolímero. As amostras foram trituradas e prensadas em pastilhas com KBr, na proporção de 99 % de KBr para 1 % da amostra.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em espectrômetro FTIR *Shimadzu* Prestigie-21, na região espectral de 4000 a 500 cm^{-1} , ganho 1 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , 40 varreduras.

3.2.4.4 Lixiviação

Para o ensaio de lixiviação, as amostras selecionadas foram as R0,5 e R1,5, tendo em vista que a pretensão era analisar o aprisionamento dos metais para as

piores e melhores situações dos sais que estavam inseridos na matriz geopolimérica, posto isso, os ensaios tiveram enfoque nas amostras produzidas pelo método da reação, aos 173 dias.

O preparo das amostras e a metodologia utilizada seguiram os padrões estabelecidos na NBR 10.005 (2004). As amostras foram trituradas no diâmetro máximo de 9,5 mm, inseridas em um frasco com a solução de extração 2 (solução de ácido acético glacial) e colocadas sob agitação em agitador rotatório à 30 rpm durante 18 horas. Após o término do período, as amostras foram filtradas e o extrato lixiviado separado para análise.

A análise consistiu no preparo das soluções-mãe dos cloretos à diferentes concentrações de 0,1 a 500 ppm, que foram medidos em Espectrofotômetro UV-vis Espectroscopia Molecular (*Thermo Nicolet Evolution 100*), onde as concentrações foram detectadas nos comprimentos de onda 398 nm (níquel), 340 nm (cobre) e 512 nm (cobalto) para elaboração da curva concentração *versus* absorbância. Em seguida, as amostras selecionadas foram medidas no mesmo equipamento e sob o mesmo comprimento de onda característicos do metal.

3.2.4.5 Análise de Alumínio por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

As amostras selecionadas para a análise de alumínio por espectrometria de absorção atômica com chama foram semelhantes as utilizadas no ensaio de lixiviação (R0,5 e R1,5) com a finalidade de saber o comportamento do alumínio após o processo de lixiviação dos metais.

A análise de alumínio foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com chama (modelo AA240FS, *Varian Inc, Palo Alto, Califórnia, EUA*). Os parâmetros instrumentais utilizados foram o comprimento de onda de 309,3 nm e a chama com acetileno/óxido nitroso.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM BRUTO E DO CAULIM CALCINADO (METACAULIM)

4.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

O resultado da composição química dos caulins bruto e calcinado pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química dos caulins bruto e calcinado
Composição Química

Óxidos	Caulim Bruto	Caulim Calcinado
SiO ₂	53,66	52,62
Al ₂ O ₃	44,78	45,93
K ₂ O	0,91	0,81
CaO	0,08	0,07
Fe ₂ O ₃	0,49	0,48
Outros	0,08	0,09

Fonte: A Autora (2021)

Os principais componentes dos caulins bruto e calcinado (metacaulim) são a sílica e a alumina, com pequenas quantidades de outros óxidos, similares aos valores encontrados na literatura para outros caulins e metacaulins (DIFFO *et al.*, 2015; GERALDO, FERNANDES e CAMARINI, 2017; HUSEIEN *et al.*, 2018). A alta concentração de silício e alumínio é requisito para uso de um material como precursor geopolimérico. É importante observar que o caulim calcinado é isento de coloração, dada à baixa concentração de Fe₂O₃. Assim, esse precursor mostra-se adequado para investigar efeitos de pigmentação em geopolímeros.

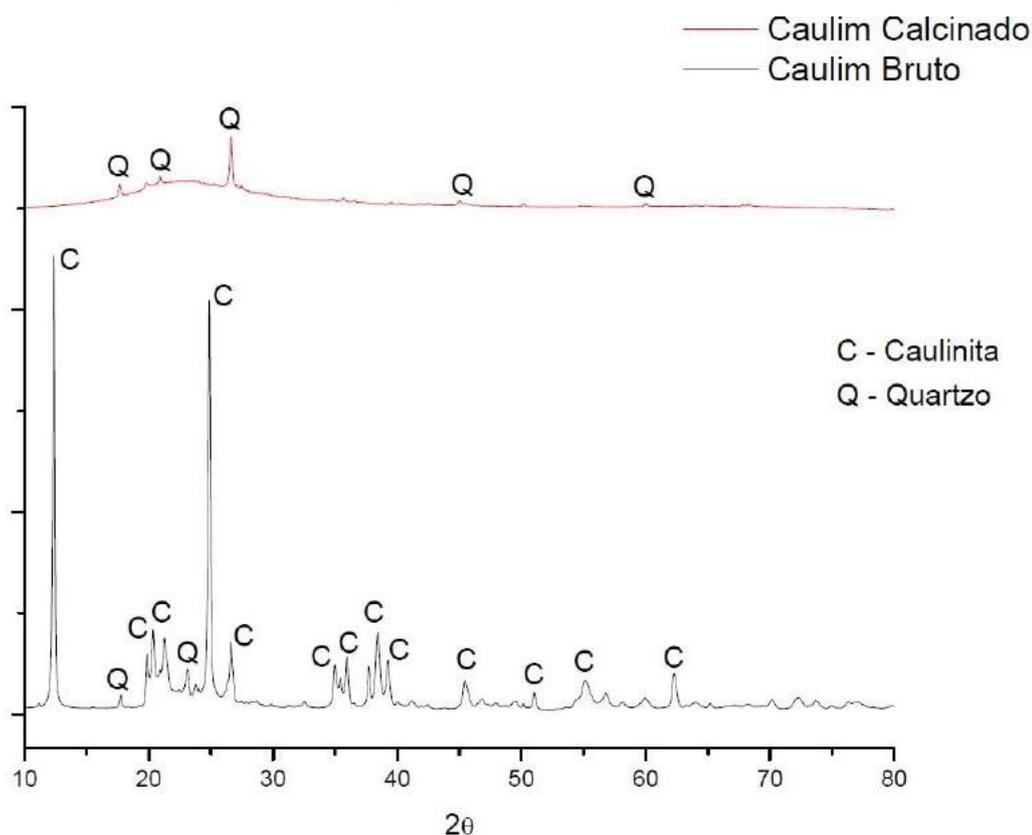
4.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios X do caulim bruto e após calcinação são exibidos no Gráfico 1. Os dados foram obtidos por meio das cartas cristalográficas indexadas em *The International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, com referências: 00-046-1045

(SiO₂ – Quartzo) e 00-058-2028 ([Al₂Si₂O₅(OH)₄] – Caulinita). É possível observar que o caulim bruto utilizado neste estudo é bem cristalino e apresenta fases de Caulinita (C) e de Quartzo (Q), confirmados pelos picos principais em 12,59 °, 17,91 °, 23,22 °, 24,96 ° 38,62 ° e 62,36 °. Não são observados picos de fases de ferro, o que está de acordo com os dados de FRX que revelam menos de 1% deste componente. Estes dados estão de acordo com o aspecto macroscópico do caulim, que apresenta coloração branca, sendo adequado para realizar estudos de pigmentação.

Após o processo de calcinação, o caulim calcinado possui predominância de halos amorfos, com picos característicos de Quartzo a 2θ em 26,2°, de forma que confirma que houve uma desordem da estrutura da caulinita após o tratamento térmico, conforme o trabalho de Bigno (2008) demonstra.

Gráfico 1 - Difratoograma dos caulins bruto e calcinado



Fonte: A Autora (2021)

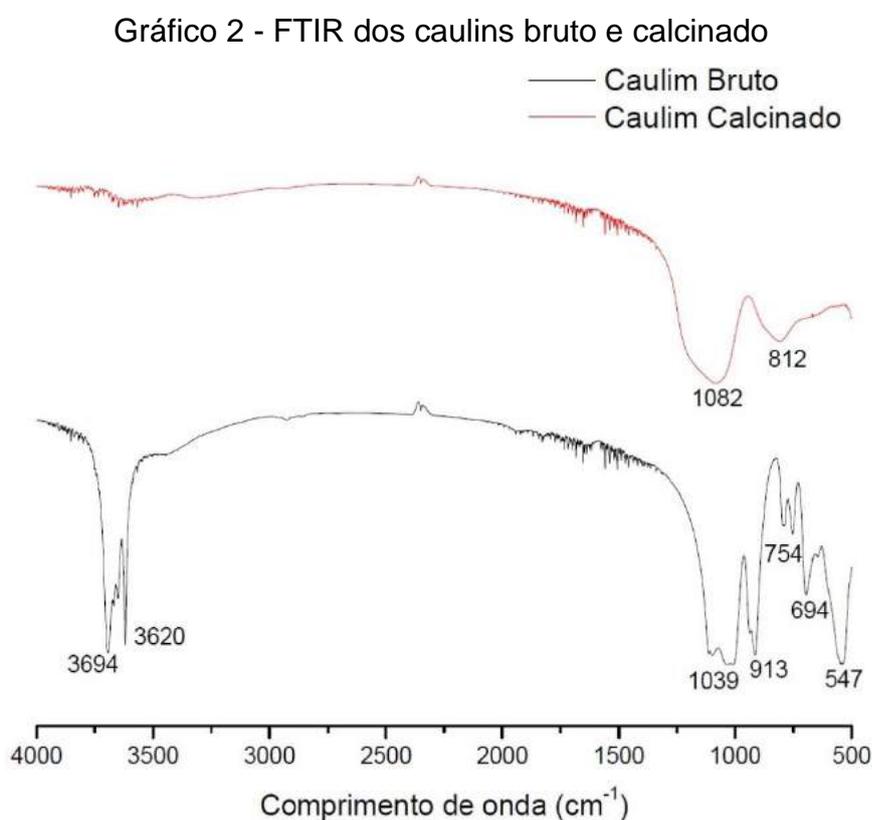
Os picos apontados no difratograma correspondem à presença de impurezas de quartzo no metacaulim, assim como comentam Ozer e Uzun (2015) e Sarkar, Dana e Sukhen Das (2015) em suas pesquisas. O caulim calcinado, como apontado por He

(2012), apresenta um halo amorfo característico entre 15 e 30°, com uma corcova centrada em 22,8°, indicando que há sílica e alumina amorfas.

A presença de algumas fases cristalinas, como o quartzo, no metacaulim interferem a sua reatividade na geopolimerização, assim como afirmam Boschi, Lot e Melchades (2016), sendo desejável que esse precursor geopolimérico tenha um caráter amorfo para a obtenção de uma maior reatividade com a solução alcalina.

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados de FTIR obtidos para os caulins bruto e calcinado podem ser observados no Gráfico 2.



Fonte: A Autora (2021)

Com relação aos espectros de FTIR obtidos para o caulim bruto, a banda 547 cm^{-1} corresponde a deformação simétrica de Al-O-Si (GARCÍA, 2013; TIRONI *et al.*, 2012), a qual possui indícios de silicato e aluminossilicato bem característicos do caulim. Foram observadas em 694 cm^{-1} e 754 cm^{-1} bandas de estiramento vibracional do grupo O-Al-OH, sendo essas relacionadas a cristalinidade da caulinita (SILVA,

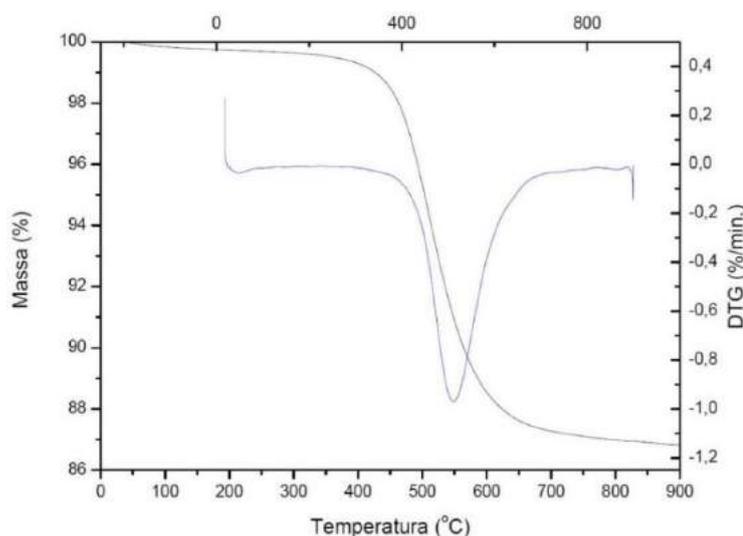
OLIVEIRA e VIANA, 2012; TURHAN, DOGAN, ALKAN, 2010). O pico de absorção de Al-OH foi identificado em 913 cm^{-1} (SAIKIA e PARTHASARATHY, 2010; VOLLMANN, 2016; TIRONI *et al.*, 2012). A banda de 1039 cm^{-1} indica a deformação assimétrica de Si-O (TIRONI *et al.*, 2012; TURHAN, DOGAN, ALKAN, 2010). Na região entre 3600 e 3700 cm^{-1} é observado duas bandas bem definidas, 3620 cm^{-1} e 3694 cm^{-1} , as quais estão relacionadas à vibrações do estiramento de hidroxilas, existentes na estrutura da caulinita (GARCÍA, 2013; SAIKIA e PARTHASARATHY, 2010; SILVA, OLIVEIRA e VIANA, 2012; TURHAN, DOGAN E ALKAN, 2010).

A transformação do caulim bruto em metacaulim através do tratamento térmico pode ser observada através dos espectros de FTIR da curva vermelha, no Gráfico 2. A comparação entre os espectros apresentados mostra que o tratamento térmico a 750°C por 5h removeu as bandas características da caulinita relativas aos picos característicos Si-O (1039 cm^{-1}), O-Al-OH (694 cm^{-1} e 754 cm^{-1}) Si-O-Al (547 cm^{-1}), e Al-OH (913 cm^{-1}) do material de partida, bem como as bandas em 3620 e 3694 cm^{-1} , indicando a remoção das hidroxilas que diferenciam o caulim do metacaulim. No caulim calcinado observa-se apenas as bandas em 1082 e 812 cm^{-1} , relativas ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si devido à presença de sílica amorfa, como visto por Sarkar, Dana e Sukhen Das (2015).

4.1.4 Termogravimetria

O resultado referente ao TG/DTG para o caulim bruto pode ser observado no Gráfico 3.

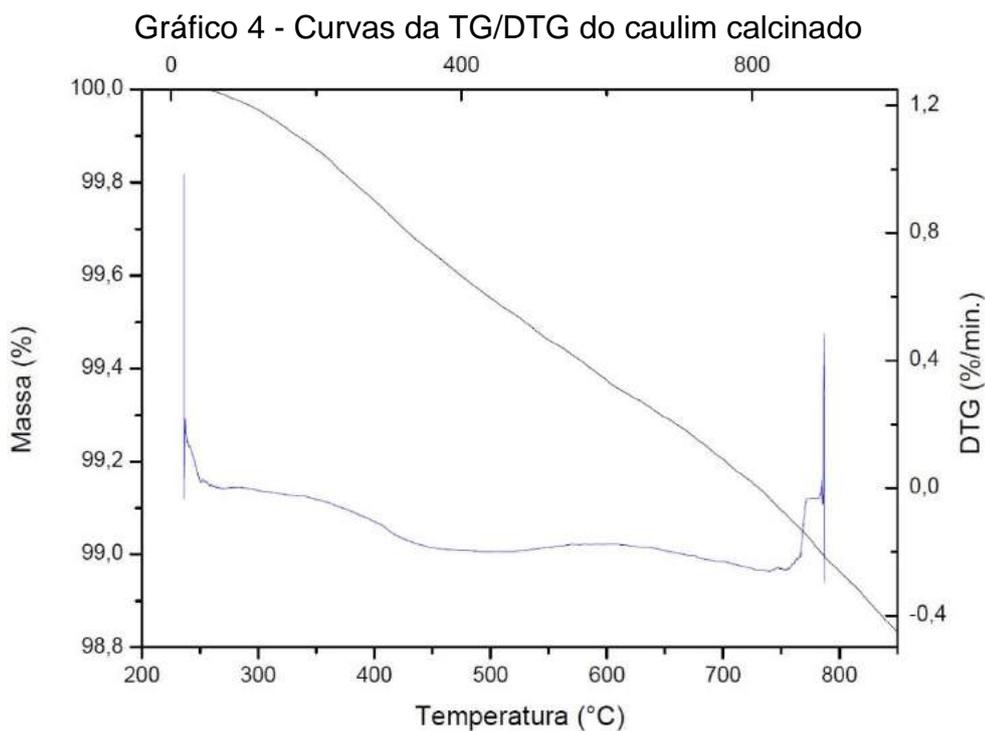
Gráfico 3 – Curvas da TG/DTG do caulim bruto



Fonte: A Autora (2021)

O comportamento observado no Gráfico 3 é característico do caulim bruto, de forma que ocorre o fenômeno de desidroxilação entre 500 e 700° C, o que corresponde a uma perda de massa de 13,2 (%). Esse resultado corrobora com os valores obtidos por Boschi, Lot e Melchiades (2016) em seu estudo.

É possível observar, no Gráfico 4, o resultado correspondente ao TG/DTG do caulim após a calcinação.



Fonte: A Autora (2021)

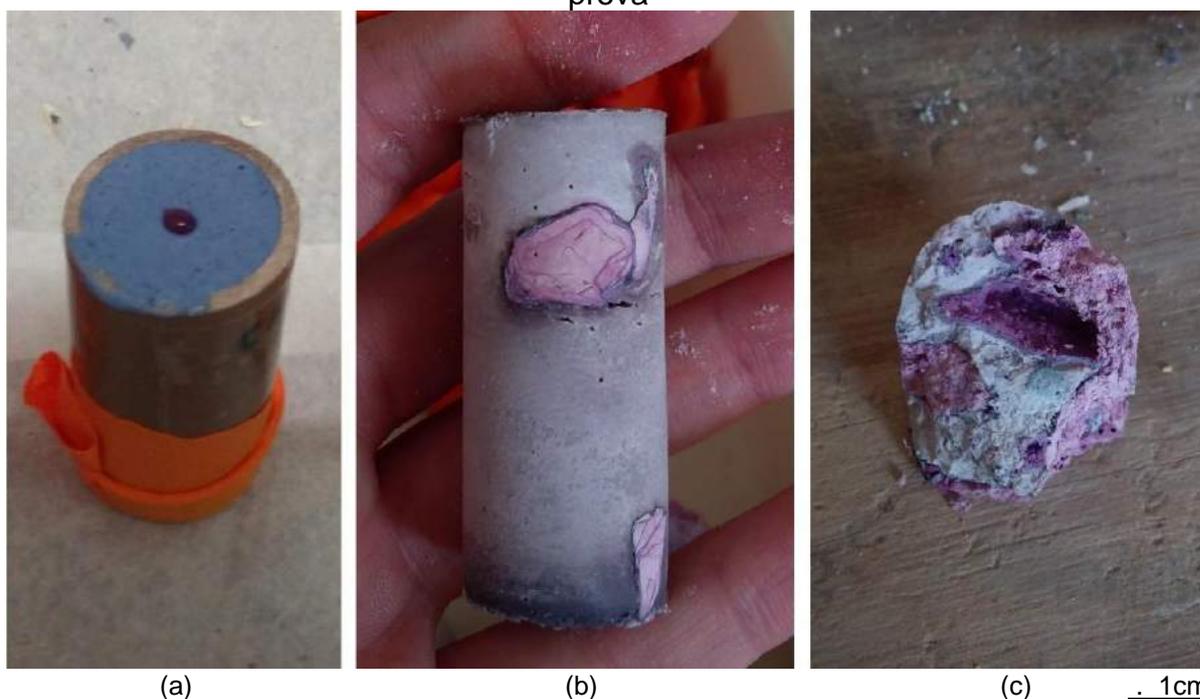
Ao analisar o Gráfico 4, é possível observar que houve uma perda de massa com o aumento da temperatura. Os resultados mostram uma perda de massa referente à desidroxilação do caulim residual, conforme Medina (2011) comenta em seu trabalho. A perda de massa foi de aproximadamente 1%, o que sugere que o processo de calcinação foi eficiente e que a amostra é predominantemente de metacaulim.

4.2 ESTUDOS PRELIMINARES DAS MISTURAS

Para determinar a metodologia adotada na produção dos geopolímeros pelos dois métodos de pigmentação (reação e imersão), foram desenvolvidos alguns testes preliminares.

No caso da técnica da reação, a maneira de inserir os sais na síntese geopolimérica foi um aspecto a ser considerado. Foram testadas duas metodologias: inserir o sal através de uma solução ou misturá-lo previamente ao metacaulim na forma sólida. O resultado da metodologia de inserir o sal por meio de uma solução pode ser observada na Fotografia 5.

Fotografia 5 - Estudo preliminar de como inserir o sal no método da reação (a) corpo de prova após moldagem; (b) corpo de prova com 24h (c) seção interna do corpo de prova



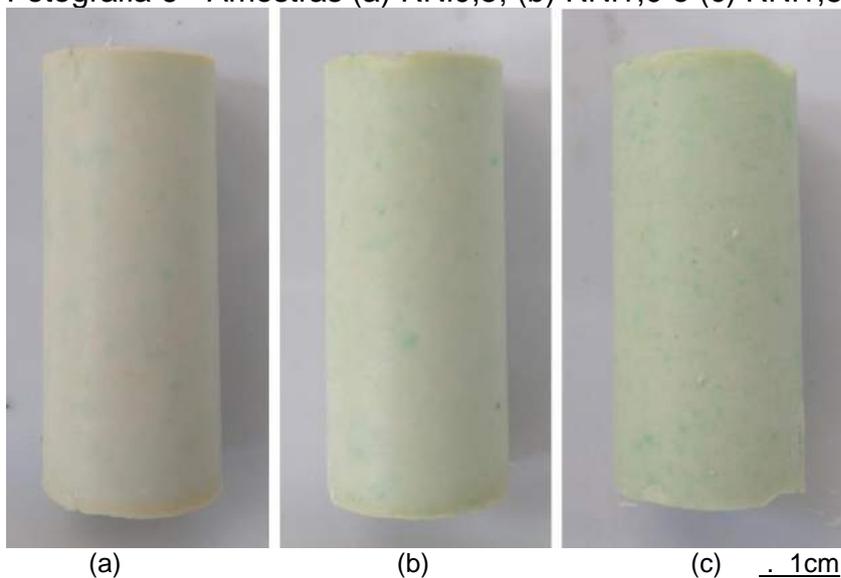
Fonte: A Autora (2021)

Como pode ser observado nas imagens, não houve uma boa homogeneização no momento da síntese geopolimérica (a), formando nitidamente uma segunda fase no estado endurecido (b/c) proveniente dessa metodologia. Sendo assim, misturar previamente o sal na forma sólida foi a metodologia adotada para a continuidade dos ensaios, pois dessa forma o processo ocorreu de forma gradual.

4.3 AMOSTRAS PIGMENTADAS

Os corpos de prova obtidos por meio dessa metodologia para as amostras RNi podem ser observados na Fotografia 6.

Fotografia 6 - Amostras (a) RNi0,5; (b) RNi1,0 e (c) RNi1,5

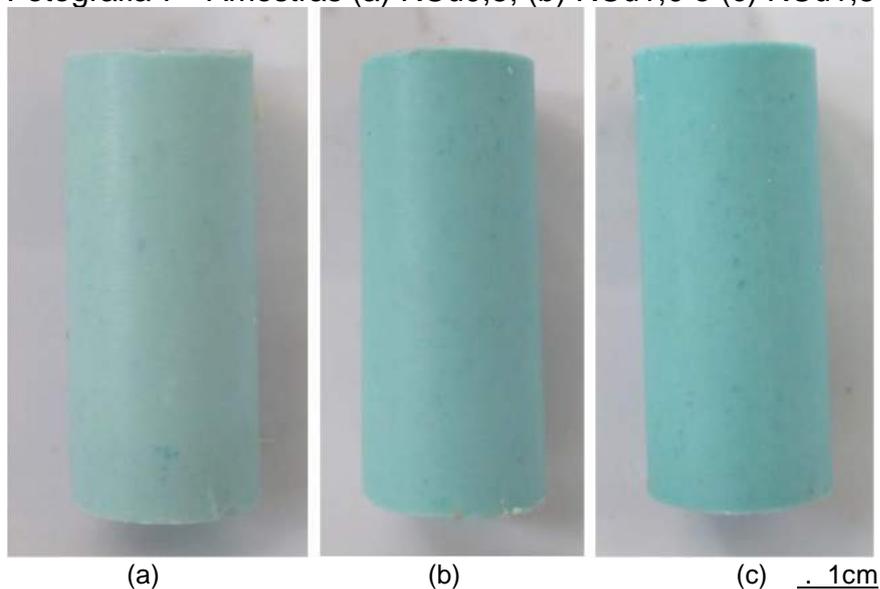


Fonte: A Autora (2021)

A coloração das amostras RNi tem tonalidades esverdeadas, de forma que se obteve tons levemente mais escuros com o acréscimo da porcentagem do sal.

Através da Fotografia 7 é possível observar os corpos de prova para as amostras RCu.

Fotografia 7 - Amostras (a) RCu0,5; (b) RCu1,0 e (c) RCu1,5

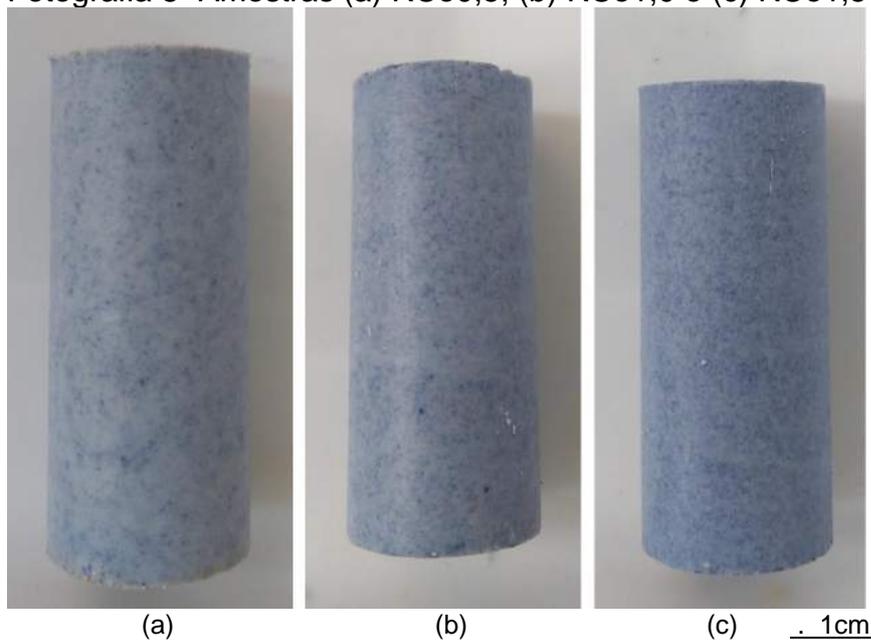


Fonte: A Autora (2021)

As amostras de RCo resultaram na cor azul esverdeada, de forma que sua tonalidade foi ficando mais intensa em função do acréscimo da porcentagem do sal utilizado.

Os corpos de prova obtidos para as amostras RCo podem ser observados através da Fotografia 8.

Fotografia 8 -Amostras (a) RCo0,5; (b) RCo1,0 e (c) RCo1,5



Fonte: A Autora (2021)

As amostras RCo tem tons de roxo e sua coloração vai se intensificando em função do acréscimo da porcentagem do sal inserida.

Para a técnica de imersão, optou-se por realizar a imersão dos corpos de prova de referência após 24h de cura (Fotografia 9) em um recipiente único, a fim de conseguir uma tonalidade padrão para todas as amostras. Além disso, as soluções dos cloretos mantiveram uma razão de 2,5 para a massa do produto geopolimérico em todas as amostras (INi, ICu e ICo).

Fotografia 9 - Corpo de prova da amostra Ref.

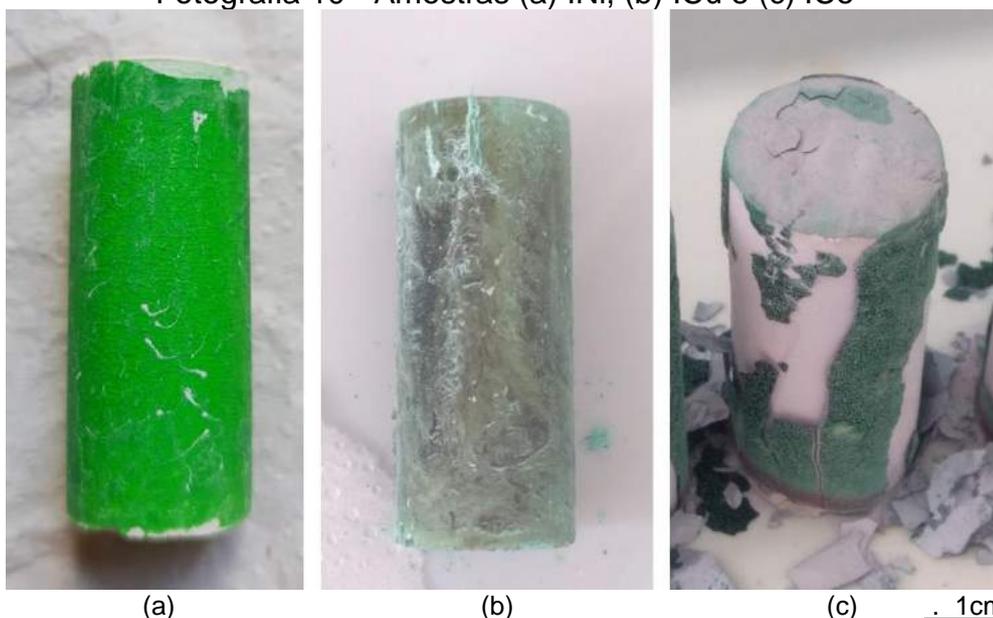


Fonte: A Autora (2021)

. 1cm

As amostras obtidas pela técnica de imersão podem ser observadas na Fotografia 10. A amostra INi (a) resultou em uma camada de coloração verde e uniforme, enquanto a coloração obtida para a amostra ICu teve tons de preto e verde (b) e a amostra ICo (c) resultou em uma coloração verde escuro, porém promoveu uma camada completamente sem aderência.

Fotografia 10 - Amostras (a) INi, (b) ICu e (c) ICo



(a)

(b)

(c)

. 1cm

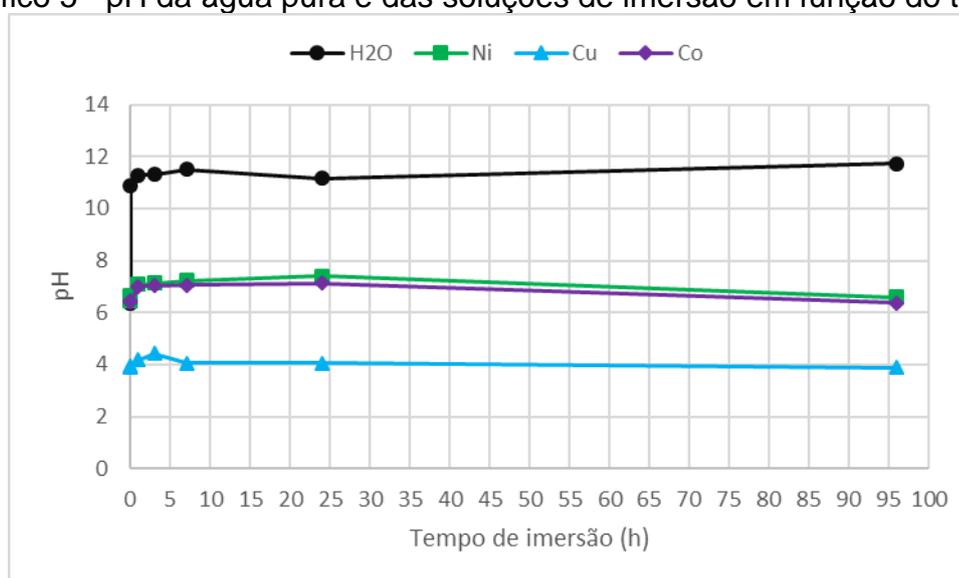
Fonte: A Autora (2021)

4.4 COMPORTAMENTO DAS SOLUÇÕES IMERSÃO DE NÍQUEL, COBRE E COBALTO

4.4.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O comportamento do pH da água pura e de 0,1 mol/L das soluções de imersão de níquel, cobre e cobalto, no decorrer do tempo, quando as amostras de geopolímero foram imersas, pode ser observado no Gráfico 5.

Gráfico 5 - pH da água pura e das soluções de imersão em função do tempo



Fonte: A Autora (2021)

Para os geopolímeros imersos em água, o pH com valor de 6,4 aumentou imediatamente para 10,9 e, eventualmente, alcançou valores em torno de 11, permanecendo assim até o final das 96h. Esse aumento do pH está relacionado com a migração de álcalis não consumidos na reação de polimerização.

Quando os materiais de partida cloreto de níquel hexahidratado, cloreto de cobre II dihidratado e cloreto de cobalto II (conhecidos neste trabalho como Ni, Cu e Co, como já foi visto anteriormente) foram dissolvidos em água pura para formar soluções de 0,1mol/L, os valores de pH iniciais foram de 6,5; 3,9 e 6,4, respectivamente.

No momento em que o geopolímero foi imerso nas soluções, o pH não sofreu muitas alterações ao longo do tempo no caso das três soluções: para o Ni e o Co, o pH tinha valores iniciais em torno de 6 e, eventualmente, alcançaram 7.

Semelhantemente, ocorreu no caso do Cu, ele tinha um valor inicial de 3,9 e alcançou valores entorno de 4.

Ao se aproximar das 96h, as três soluções retornaram aos valores similares aos iniciais. Como é demonstrado na Tabela 4, o retorno do pH aos valores iniciais para as três soluções constata que o tempo de 96h foi suficiente para estabilizar a migração iônica, visto que não houve acréscimo nos valores de pH na leitura final e os valores retornaram aos patamares da solução inicial.

Tabela 4 - pH das soluções de imersão no decorrer do tempo

Tempo (h)	pH das Amostras			
	H ₂ O	INi	ICu	ICo
Apenas solução	6,9	6,5	3,9	6,4
0	10,9	6,6	3,9	6,4
1	11,3	7,1	4,2	7,0
3	11,3	7,1	4,4	7,0
7	11,5	7,2	4,0	7,0
24	11,2	7,4	4,0	7,1
96	11,7	6,6	3,9	6,4

Fonte: A Autora (2021)

Para indicar a concentração, em mol/L, dos ânions hidróxidos (OH⁻) das soluções, foram calculados os Potenciais Hidroxiliônicos (pOH). Os resultados obtidos foram de $5,25 \cdot 10^{-3}$ M para a água pura; $2,52 \cdot 10^{-7}$ M, $1,12 \cdot 10^{-10}$ M e $1,38 \cdot 10^{-7}$ M para as soluções de Ni, Cu e Co, respectivamente.

Devido aos seus constituintes, o geopolímero é um material muito alcalino e as reações do processo de geopolimerização envolvem tais hidroxilas. Os ânions hidróxidos que não são consumidos nesse processo de reação permanecem livres na superfície do material geopolimérico, fato este que resulta em altos valores de pOH quando ocorre sua imersão em água.

Também é possível perceber, através da Tabela 4, que para as soluções de níquel, cobre e cobalto não ocorre a intensa migração iônica que ocorre na imersão do geopolímero em água no tempo inicial. Esse processo ocorre devido as reações entre os cátions presentes nas soluções e as hidroxilas presentes na superfície geopolimérica. Por conseguinte, a migração das hidroxilas transcorre de forma mais

controlada nas soluções, refletindo nos valores do pH e nos menores valores de pOH quando comparados com a água.

Esse comportamento de crescimento e baixa variação nos valores de pH também foram observados por Hashimoto *et al.* (2015b) em sua análise de imersão de geopolímeros na solução de 0,1 mol/L do cobre. Sendo assim, observa-se que o comportamento para as soluções de níquel e cobalto, quando se refere aos valores de pH, ocorre de forma semelhante ao cobre. O autor também realizou a imersão do material geopolimérico em água pura, resultando também num desempenho análogo ao obtido nesta pesquisa.

4.4.2 Medição de Milivoltagem

A análise das medições de Milivoltagem no decorrer do tempo para a água pura e para as soluções de níquel, cobre e cobalto pode ser observada na Tabela 5.

Tabela 5 - Medição de milivoltagem das soluções de imersão no decorrer do tempo

Tempo (h)	Medição de Milivoltagem (mV)			
	H ₂ O	INi	ICu	ICo
Apenas solução	34,2	28,8	189,1	32,4
0	-238,3	15,8	182,9	27,8
1	-261,2	-9,5	173,1	-5,0
3	-263,2	-11,8	156,5	-6,0
7	-276,5	-16,0	180,9	-7,1
24	-248,2	-25,0	178,7	-11,7
96	-291,6	21,6	187,2	32,7

Fonte: A Autora (2021)

Como a medição da Milivoltagem relaciona-se com a medida, em miliVolts, da afinidade das soluções em receber ou ceder elétrons quando comparadas com o hidrogênio (0 mV), no momento que o geopolímero é imerso em água, é possível observar que a água não se torna tão eletronegativa quanto o hidrogênio (menos capacidade de receber elétrons), devido aos seus valores negativos no decorrer de todo tempo de análise, assim como afirmou MAIA (2012).

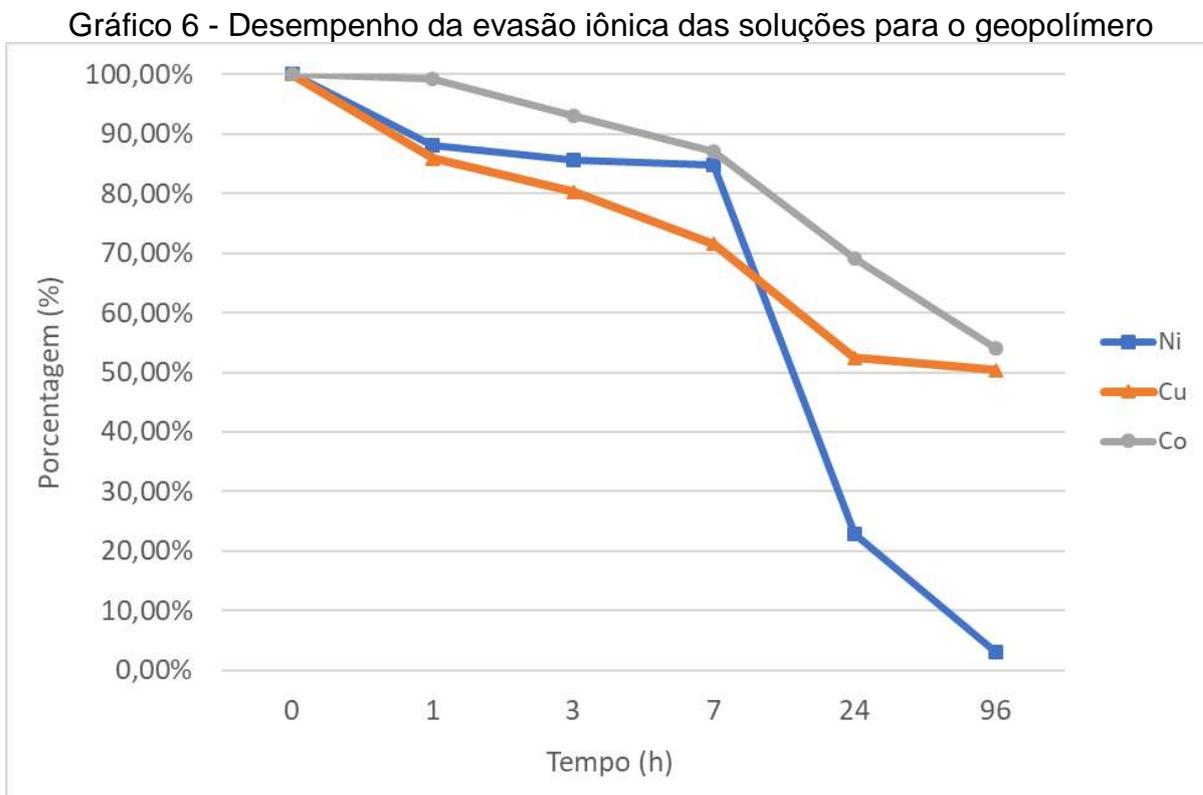
No caso das soluções de níquel e cobalto, é possível observar que houve uma troca de elétrons mais perceptiva no decorrer do tempo (as medições de Milivoltagem

variaram entre valores positivos e negativos – a solução variou entre ser mais e menos eletronegativa). Já para a solução de cobre, os valores permaneceram sempre positivos, representando mais eletronegatividade da solução no decorrer de todo o tempo do ensaio.

Assim como foi observado nos resultados de pH, é notório que há uma intensa movimentação entre os íons presentes nas soluções de níquel, cobre e cobalto e os íons presentes no material geopolimérico inserido nelas, de forma a gerar comportamentos diferentes de precipitação sobre a superfície dos geopolímeros em função do sal utilizado.

4.4.3 Concentração por Absorção no UV-vis, Comportamento das Cores e Mecanismo nas Amostras de Imersão

No Gráfico 6 é possível acompanhar o desempenho no decorrer do tempo das porcentagens de evasão dos íons das soluções para o geopolímero.



Fonte: A Autora (2021)

Houve a difusão e/ou troca de íons dos metais de transição (níquel, cobre e cobalto) em solução para os corpos de prova de geopolímeros de forma contínua até 96h de experimento. A solução de níquel foi o meio reacional mais consumido, atingindo concentração de 0,003 mol/L em 96h. Já para as soluções de cobre e cobalto, os resultados foram próximos de 0,050 mol/L, nas leituras de 96h.

Esses resultados significam que os íons de níquel tiveram uma maior migração para o interior do geopolímero, no período de 96h, do que os íons de cobre e cobalto, fenômeno possivelmente relacionado ao raio iônico destes íons, tendo em vista que seus valores correspondem a 0,69 Å (Ni^{2+}), 0,72 Å (Cu^{2+}) e 0,75 Å (Co^{2+}) e a menor dimensão do níquel contribui para sua melhor penetração.

Observa-se também que após 7h de imersão há uma redução significativa da concentração dos íons na solução, sugerindo que esse é o tempo mínimo para imersão. Após 24h de imersão, não se observaram mudanças significativas na concentração do íon cobre, que parece atingir o máximo de movimentação de íons.

A espessura das camadas dos materiais precipitados nas superfícies dos geopolímeros podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 - Espessuras obtidas na técnica de imersão

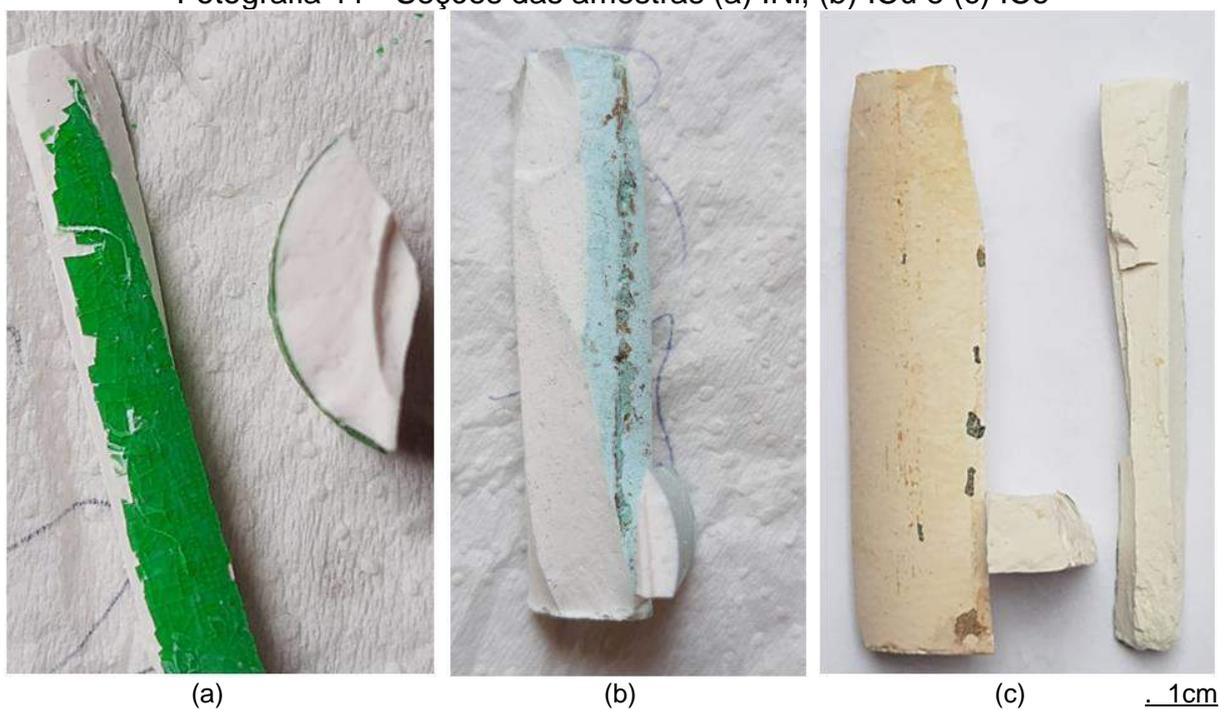
Amostra	Espessura da camada (mm)	Concentração às 96h (mol/L)
INi	0,280	0,003
ICu	0,011	0,05
ICo	0,015	0,05

Fonte: A Autora (2021)

De acordo com os dados, há uma relação entre a espessura das camadas depositadas na superfície do geopolímero e as leituras de concentração, de forma que a amostra INi obteve a menor concentração às 96h e a maior espessura. Já as amostras ICu e ICo, às 96h, as concentrações correspondiam a, aproximadamente, 50 % da concentração no tempo 0h e metade da espessura obtida para as amostras INi. Os resultados sugerem que para os íons Cu^{2+} e Co^{2+} ocorre saturação do processo de migração iônica, não sendo possível aumentar a espessura da camada após atingir aproximadamente 50% da concentração inicial.

Na Fotografia 11 podem ser observadas as seções das amostras INi, ICu e ICo e suas camadas.

Fotografia 11 - Seções das amostras (a) INi, (b) ICu e (c) ICo



Fonte: A Autora (2021)

De acordo com a Fotografia 11, a camada de coloração foi formada apenas na superfície dos geopolímeros para todas as amostras produzidas pela técnica de imersão. Além disso, a amostra de INi obteve a maior aderência para o material depositado na superfície do geopolímero. O material precipitado nas amostras de ICu desprende-se facilmente ao toque, enquanto nas amostras de ICo, o material se desprende naturalmente ao término do período de secagem.

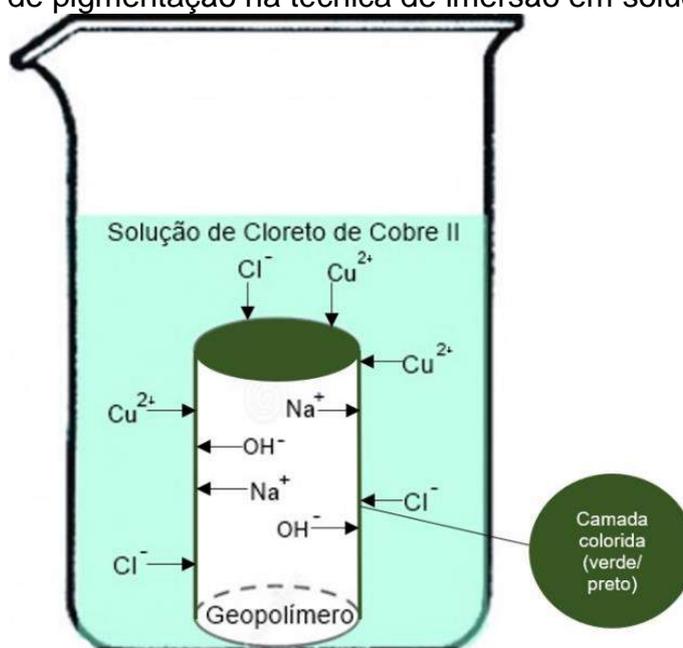
Dessa forma, são observados três comportamentos em função do metal utilizado. As amostras de INi (a) resultaram numa maior espessura de camada, em uma melhor aderência e em uma cobertura verde e mais uniforme, quando comparadas as amostras de ICu e ICo. No caso das amostras de ICu (b), a espessura da camada foi de, aproximadamente, 50 % da dimensão das amostras de INi, teve menos aderência (devido ao seu desprendimento ao toque) e uma pigmentação com tons de preto e variações de verde. As amostras de ICo (c) resultaram em uma pigmentação verde escuro e constante, uma espessura semelhante a amostra ICu e com uma aderência ainda menor do que as amostras de ICu (proveniente do seu desprendimento natural após o período de secagem).

O mecanismo de pigmentação dominante para a amostra ICu é a difusão de íons de cobre no geopolímero, como visto na pesquisa de Hashimoto *et al.* (2015b). Mesmo possuindo uma estrutura amorfa, alguns de seus processos de formação e

sua microestrutura são semelhantes aos das zeólitas (DUXSON *et al.*, 2007a). Dessa forma, parece existir mesoporos e macroporos nos geopolímeros (TAKEDA *et al.*, 2014b).

Como resultado, ao ser imerso em uma solução de 0,1 mol/L de cloreto de cobre II hidratado, os íons cobre II substituíram os íons de sódio presentes no geopolímero, assim os íons de cobre estavam presentes como íons isolados nos poros do geopolímero em um mecanismo de absorção do tipo zeólita, resultando na coloração observada nos corpos de prova por meio de troca iônica, situação semelhante foi observada no trabalho de Hashimoto *et al.* (2015b). Um esquema desse mecanismo pode ser observado na Figura 8.

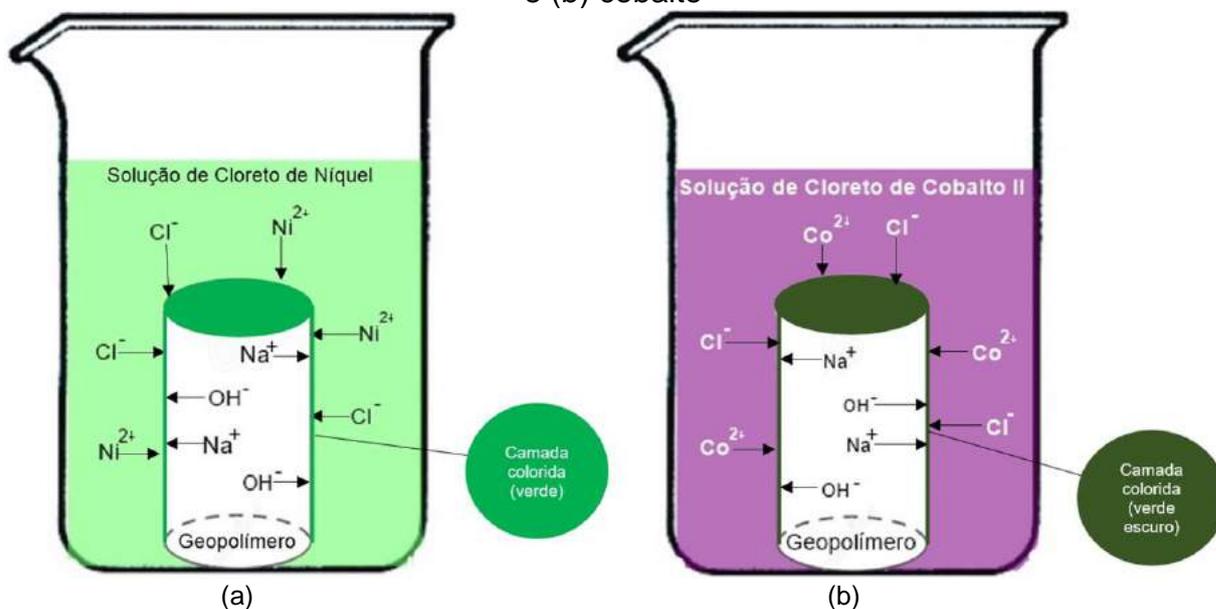
Figura 7 - Modelo de pigmentação na técnica de imersão em solução de cobre



Fonte: A Autora (2021)

Como a principal causa para a pigmentação do geopolímero pelo método da imersão é a difusão de íons no produto geopolimérico, acredita-se que as soluções com os íons dos elementos de transição que exibem cores diferentes sob luz visível, como é o caso das amostras INi e ICo, podem substituir os íons de sódio no geopolímero para fornecer as diferentes colorações obtidas para tais amostras. Dessa forma, o modelo de pigmentação para as amostras produzidas pelo método da imersão para o níquel e cobalto pode ser observado na Figura 9.

Figura 8 - Modelo de pigmentação na técnica de imersão nas soluções de (a) níquel e (b) cobalto

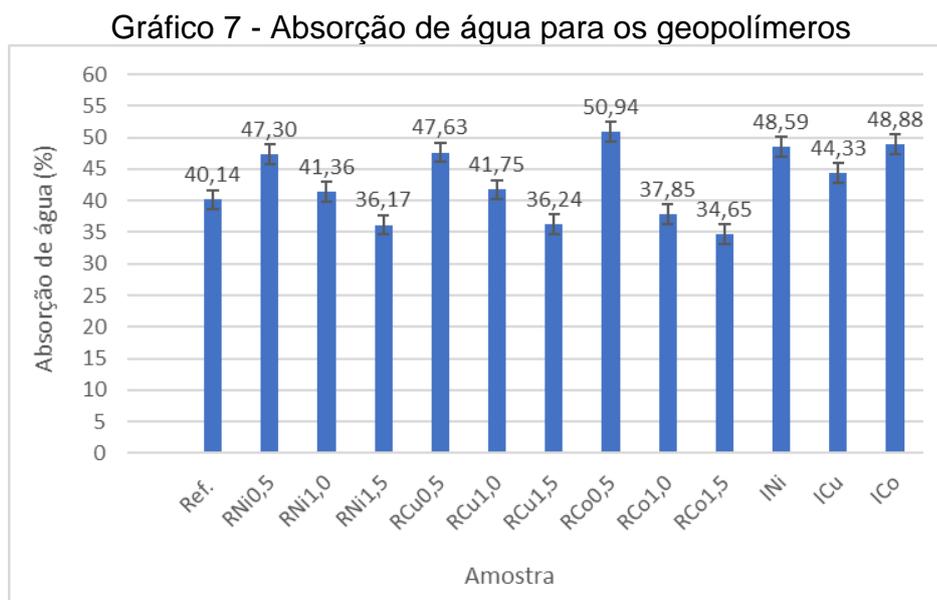


Fonte: A Autora (2021)

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS

4.5.1 Absorção de Água

Os resultados para absorção de água das amostras ensaiadas podem ser observados no Gráfico 7.



Fonte: A Autora (2021)

Os valores de absorção de água variaram entre 34,65 % e 50,94 %, assim como foi observado por Cascaes (2016) e por Maccarini (2015). Para as amostras obtidas pelo método da reação, quanto maior a porcentagem do metal inserido na matriz geopolimérica, menor foi a absorção de água. Dessa forma, as amostras RNi0,5; RCu0,5 e RCo0,5 resultaram nas maiores absorções de água, enquanto as amostras RNi1,5; RCu1,5 e RCo1,5 obtiveram os menores valores. Quando comparada a amostra Ref., a adição dos sais na síntese geopolimérica aumenta a absorção de água e vai decrescendo com o aumento da porcentagem do sal. Dessa forma, é possível concluir que a presença e a concentração dos cloretos de níquel, cobre e cobalto, além de interferir na obtenção das matrizes, também influenciam na absorção de água dos geopolímeros.

Com a finalidade de verificar se a concentração do metal, pelo método da reação, teve efeito significativo na absorção de água, foram calculadas as Análises de Variâncias (ANOVA), com 95% de confiança, dos três grupos de metais estudados (RNi, RCu e RCo). O $F_{crít}$ para todas as amostras resultou em 5,14 e os F calculados para RNi, RCu e RCo resultaram em 26,37; 21,85 e 71,10, respectivamente. Sendo assim, concluiu-se que a variação percentual do sal utilizado teve influência significativa nos valores de absorção. Além disso, as amostras RCo foram as mais afetadas, seguidas das RNi e, por fim, as RCu, como pode ser observado através dos valores obtidos para os F calculados.

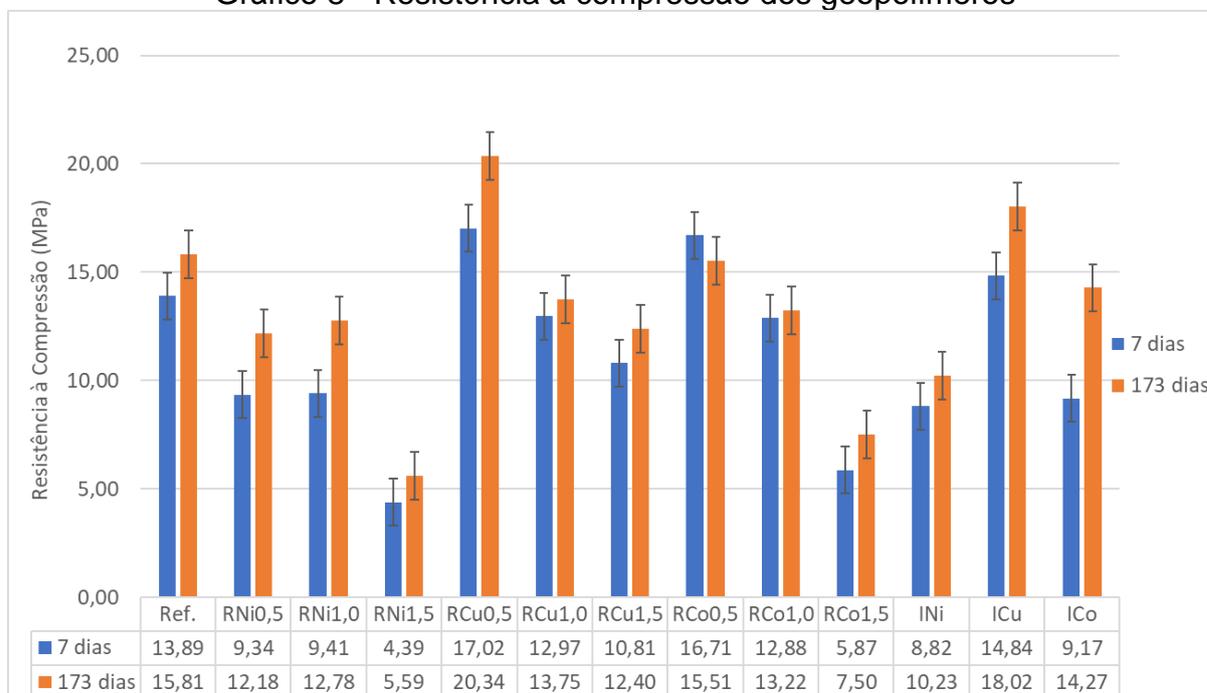
O cálculo da ANOVA também foi aplicado para as amostras INi, ICu e ICo com a finalidade de saber se o tipo de sal utilizado teve influência significativa na absorção de água quando se aplicou o método da imersão. O $F_{crít}$ resultou em 5,14 e o F calculado em 4,59, por conseguinte, não houve influência significativa nos valores de absorção de água, em função do sal, quando o método de imersão foi utilizado.

4.5.2 Resistência à Compressão

A amostra de referência teve uma resistência à compressão aproximada de 14 MPa, como pode ser observado no Gráfico 9. Nota-se que para as amostras produzidas pelo método da reação, quanto maior a porcentagem do metal inserida na síntese geopolimérica, menor foi a resistência à compressão para as duas idades ensaiadas. Esses resultados corroboram com as pesquisas de Yunsheng *et al.* (2007), Santa, Soares e Riella (2016) e Komnitsas, Zaharaki e Bartzas (2013), que relatam

que aumentar a porcentagem do metal na matriz geopolimérica pode afetar a resistência à compressão do geopolímero.

Gráfico 8 - Resistência à compressão dos geopolímeros



Fonte: A Autora (2021)

Além disso, os melhores resultados foram obtidos para as amostras de cobre, quando comparadas as amostras níquel e cobalto, para ambos métodos. Outro aspecto importante é que a resistência à compressão das amostras RCu0,5 resultou em um valor levemente superior a amostra de referência. Resultados semelhantes a esse puderam ser observados na pesquisa de ZHENG *et al.* (2015), na qual eles também compararam a resistência de geopolímeros com e sem a presença do metal cobre.

A quantidade de metais adicionados a matriz polimérica está intimamente ligada à distribuição da porosidade nos geopolímeros (ZHENG *et al.*; 2015). As partículas de metacaulim que não reagiram podem criar macroporos (> 50 nm) que são formados a partir de moléculas de água livre que evaporaram durante o processo de cura (JAARSVELD, DEVENTER, LUKEY, 2002).

À medida que a porcentagem do cobre é acrescida nos geopolímeros, o tamanho dos poros diminuiu (ZHENG *et al.*; 2015). Além disso, para Zheng *et al.* (2015), é possível que moléculas de H₂O e íons OH⁻ tenham sido consumidos pela

hidrólise de cátions de cobre, promovendo uma diminuição da água livre na matriz e, por consequência, poucos macroporos permaneceram na matriz após a evaporação da água livre. É provável que o resultado desse processo foi o leve acréscimo da resistência à compressão para a amostra RCu0,5.

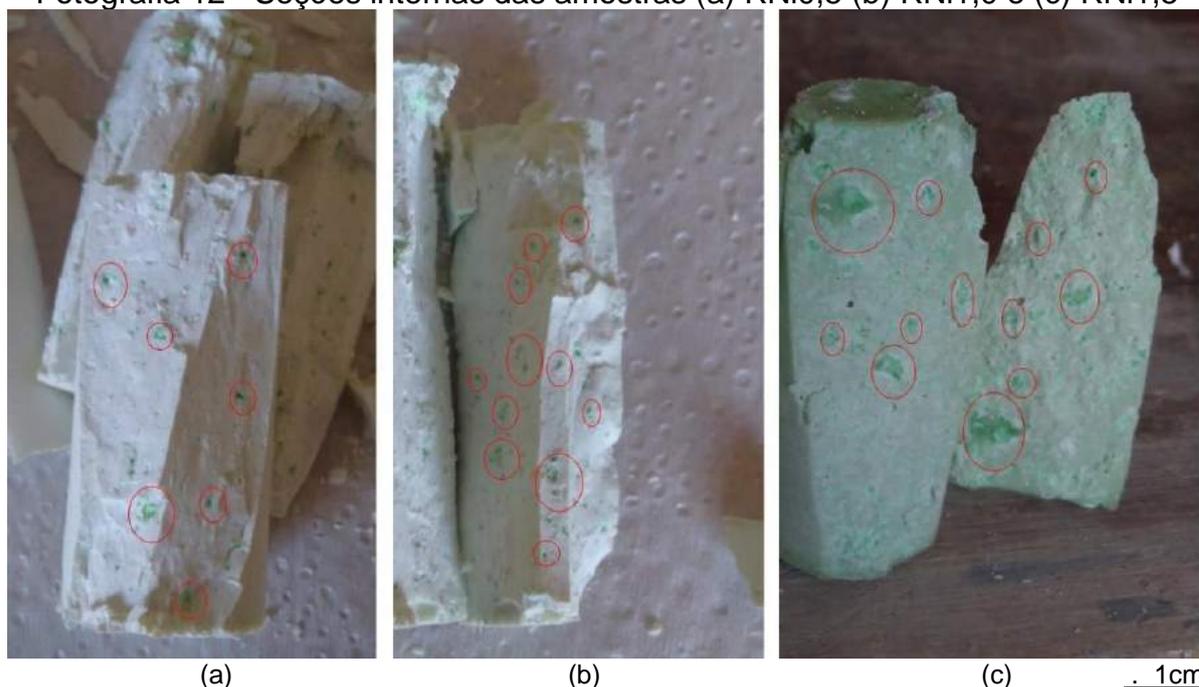
No caso das amostras RNi e RCo, acredita-se que um fenômeno bem pronunciado que justifica a queda da resistência, principalmente para as amostras RNi, é que os íons OH⁻ foram consumidos pela hidrólise dos cátions Ni²⁺ e Co²⁺, de forma a reduzir a quantidade alcalina usada para a síntese de geopolímero e, conseqüentemente, diminuir a quantidade de geopolímero formado (ZHENG *et al.*; 2015). Esse processo justificaria a redução da resistência para os sais de níquel e cobalto e para maiores porcentagens do sal de cobre.

Para verificar se houve diferença significativa para os valores de resistência à compressão, em função da variação da porcentagem inserida nas amostras de reação, calculou-se a ANOVA para os ensaios de 7 e 173 dias. O F_{crít} para as amostras de reação resultou em 3,88 e os F calculados para RNi, RCu e RCo resultaram em 118,59; 10,25 e 33,24 para 7 dias, respectivamente. Já para os 173 dias, os F calculados foram de 52,42; 11,90; 21,76 para RNi, RCu e RCo, respectivamente.

Por conseguinte, a maior diferença significativa devido a variação de porcentagem do sal na resistência à compressão foi para o níquel, seguido do cobalto e por fim o cobre, para as duas idades estudadas. Através desses resultados também é possível perceber que a influência para a idade de 7 dias foi maior do que para a idade de 173 dias. Esse resultado é coerente com a reação de geopolimerização, que é mais intensa nas primeiras idades.

É importante destacar que ao inserir os sais de níquel e cobalto, principalmente, houve um prejuízo na resistência à compressão das amostras de reação. Na Fotografia 12 é possível observar a seção interna das amostras RNi.

Fotografia 12 - Seções internas das amostras (a) RNi0,5 (b) RNi1,0 e (c) RNi1,5



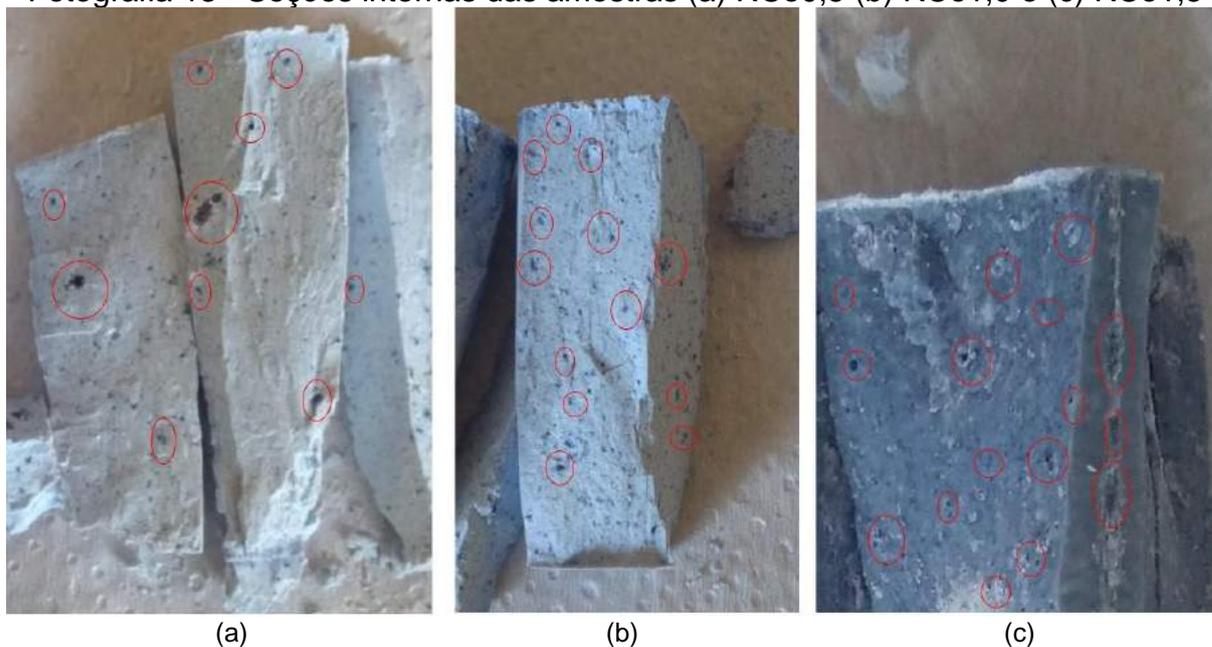
Fonte: A Autora (2021)

É possível observar através da Fotografia 12 que a matriz geopolimérica formou mais do que uma fase, promovendo ausência de homogeneidade no sistema, como é destacado na imagem. Essa segunda fase vai crescendo em quantidade e em tamanho à medida que a porcentagem do metal também aumenta. Sendo assim, a amostra RNi1,5 é a mais afetada.

Devido ao efeito negativo com o acréscimo da porcentagem do metal, refletido nos resultados de resistência à compressão, acredita-se que essa segunda fase gera mais fragilidade a matriz geopolimérica.

Na Fotografia 13, percebe-se que ocorre um processo semelhante para as seções internas das amostras RCo.

Fotografia 13 - Seções internas das amostras (a) RCo0,5 (b) RCo1,0 e (c) RCo1,5

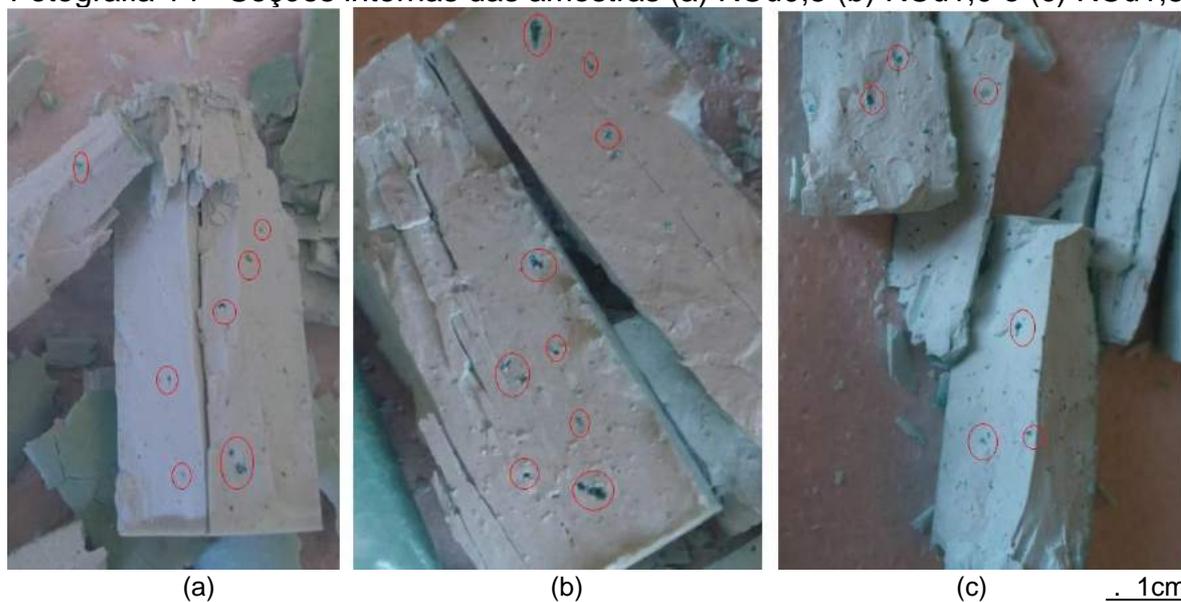


Fonte: A Autora (2021)

Como observado para as amostras RNi, existe a formação de duas fases na matriz das amostras RCo e, de acordo com os valores obtidos, essa heterogeneidade da matriz pode ter prejudicado o desempenho mecânico.

As amostras RCu foram as menos afetadas com relação a resistência à compressão, no entanto na Fotografia 14 também é possível observar a formação de mais de uma fase na matriz geopolimérica.

Fotografia 14 - Seções internas das amostras (a) RCu0,5 (b) RCu1,0 e (c) RCu1,5



Fonte: A Autora (2021)

Ainda que exista uma segunda fase para as amostras RCu, percebe-se que a matriz geopolimérica tem quantidade e dimensão menores da segunda fase do que nas amostras RNi e RCo, promovendo uma matriz mais homogênea. Esse fato pode ser observado através dos valores de resistência à compressão, tendo em vista que as amostras RCu foram as amostras menos afetadas mecanicamente.

Na técnica de imersão, mesmo tendo uma camada mais espessa e aderente, observa-se que a amostra INi possui uma menor resistência a compressão e, como sugerido para as amostras RNi, acredita-se que o material formado com o metal de níquel é frágil, por conseguinte, a resistência à compressão é afetada negativamente para as amostras INi e RNi.

Apesar de não gerar uma camada espessa e aderente, as amostras ICu e Co não foram tão afetadas quanto as amostras INi. Como no método da imersão a camada é criada após o endurecimento do geopolímero de referência e as amostras ICu e ICo não resultaram numa dimensão significativa para as camadas, é possível que a resistência à compressão dessas amostras não tenha sido influenciada nesse método de pigmentação.

Assim como para as amostras de reação, o cálculo da ANOVA também foi realizado nas amostras de imersão com a finalidade de saber se os valores de resistência a compressão sofreram influência significativa em função do sal utilizado nas idades de 7 e 173 dias. O $F_{crít}$ para as duas análises resultou em 3,88 e os F calculados tiveram valores de 33,89 e 10,87 para as idades de 7 e 173, respectivamente. Por conseguinte, de forma semelhante as análises do método da reação, a influência na resistência à compressão foi maior aos 7 dias de rompimento do que para 173 dias.

4.5.3 Desenvolvimento de Cor nas Amostras de Reação

Em sua pesquisa sobre a pigmentação de geopolímeros pelo método da reação, Takeda *et al.* (2014a) utilizaram 1,5% do metal cobre (em relação a massa do geopolímero) na forma de cloreto. Por meio da análise de Difração de Raios-X, os autores detectaram quartzo, proveniente do metacaulim, porém não detectaram picos de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Para Jaarsveld, Deventer e Lorenzen (1998), embora existam diferenças entre a resistência à compressão e os comportamentos de lixiviação, não existem grandes diferenças aparentes nos resultados de Difração de Raios-X.

Como nesse estudo utilizou-se 0,5%, 1,0% e 1,5% do metal na forma de cloreto de cobre II dihidratado, acredita-se que picos de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ também não poderiam ser observados por meio do DRX. Esses resultados indicam que o $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi completamente consumido durante o processo de geopolimerização devido à sua solubilidade significativa na solução altamente alcalina (TAKEDA *et al.*, 2014a).

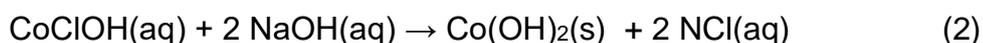
Resultados da literatura associam o aparecimento de cor em geopolímeros produzidos com cobre à formação do mineral crisocola, que é um silicato natural amorfo, com uma coloração azul esverdeada (TAKEDA *et al.*, 2014a). Provavelmente, esse foi o mecanismo responsável pela cor nas amostras RCu. Nessas amostras, os átomos de cobre parecem ter sido incorporados nas estruturas geopoliméricas a nível molecular, portanto a pigmentação dessas amostras provavelmente ocorre através do mesmo mecanismo pelo qual o cobre confere cor ao mineral crisocola.

Devido a presença dos íons Cl^- , Co^{2+} (derivado do cloreto de cobalto II) Na^+ e OH^- (proveniente da solução ativadora) na síntese geopolimérica, é possível que a coloração roxa das amostras RCo seja proveniente das reações apresentadas nas equações (1) e (2).



A reação inicial ocorreu entre o cloreto de cobalto II e o hidróxido de sódio, formando cloreto hidróxido de cobalto (CoClOH), que tem uma cor azul, e cloreto de sódio (NaCl).

Para constituir a cor roxa, ocorreu uma segunda reação que está representada na equação (2).

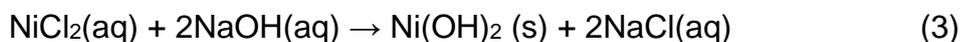


Com o produto da primeira reação e o excesso de hidróxido de sódio, formaram-se hidróxido de cobalto II [$\text{Co}(\text{OH})_2$], que tem uma cor rosa avermelhado, e cloreto de sódio.

A combinação dos produtos provenientes das equações (1) e (2) (com colorações azul e rosa avermelhado) promoveu a cor resultante das amostras RCo.

Devido a sua cor verde e a presença dos íons Cl^- , Ni^{2+} (derivado do cloreto de cobalto II) Na^+ e OH^- (proveniente da solução ativadora), acredita-se que a

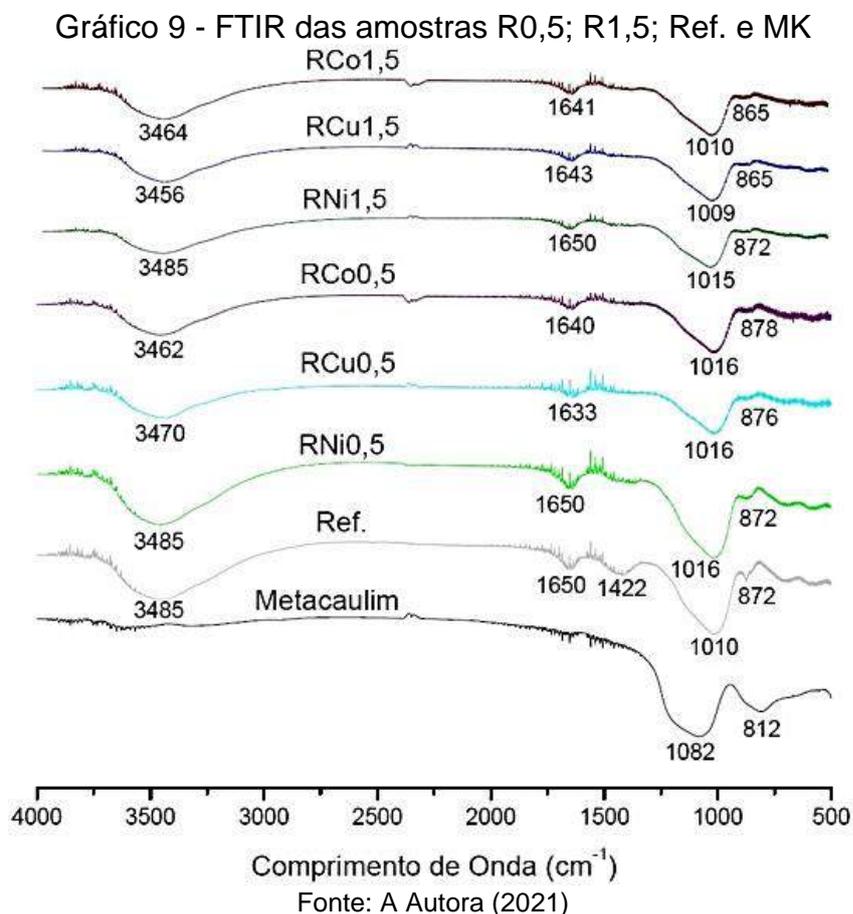
pigmentação das amostras RNi seja proveniente do produto hidróxido de níquel $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, devido a sua cor esverdeada. É possível que a formação da coloração para as amostras RNi seja proveniente das reações apresentadas na equação (3).



Além disso, como relatado por Vidotti e Torresi (2010), o hidróxido de níquel possui uma célula unitária empacotada em uma distribuição em lamelas, apresentando distintas variedades estruturais, que podem gerar empacotamentos estruturais ordenados e desordenados e, conseqüentemente afetar a resistência à compressão dessas amostras.

4.5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

No Gráfico 10, podem ser observadas as bandas de absorção no infravermelho para as amostras R0,5, R1,5, Ref., além do Metacaulim.



Como já foi visto, o metacaulim possui uma faixa de absorção típica de aproximadamente 1082 cm^{-1} , que é atribuída a vibrações do alongamento assimétrico Si-O-Si e Si-O-Al (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2008; KAMSEU *et al.*, 2017). Através do Gráfico 10, é possível observar que essa banda foi deslocada para frequências mais baixas, em torno de 1000 cm^{-1} , o que indica a formação de aluminossilicatos amorfos a semicristalinos (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2008). Nessas bandas, os autores Tchakouté *et al.* (2016) identificaram a formação de um gel proveniente do processo de geopolimerização e, por consequência, acredita-se que isso seja um indicativo da formação dos geopolímeros.

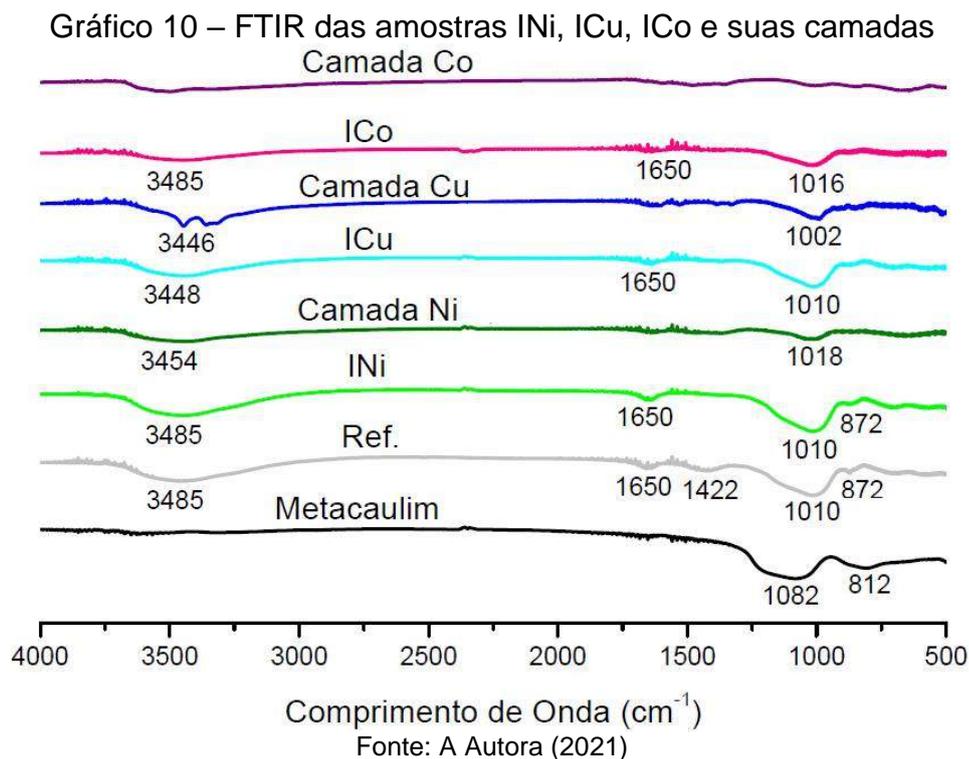
Posto isso, nas amostras Ref., R0,5 e R1,5 foram observadas bandas entre 1009 cm^{-1} e 1016 cm^{-1} , que corrobora com o processo de geopolimerização, com a formação do gel e consequente formação do geopolímero para tais amostras.

As bandas localizadas entre 3450 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} e entre 1630 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de O-H (KAMSEU *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2016), que segundo Belmokhtar *et al.*, (2017), correspondem a água absorvida na superfície ou aprisionada em cavidades. Isso indica que todas essas amostras possuem água na matriz geopolimérica.

O aparecimento das bandas entre 860 cm^{-1} e 880 cm^{-1} são atribuídas as vibrações Si-OH (BAKHAREV, 2005; KAMSEU *et al.*, 2017). Para Bakharev (2005) e Zhang *et al.* (2016), essas bandas correspondem a dissolução dos géis do geopolímero.

A amostra de referência é a única que possui uma banda localizada em 1422 cm^{-1} . Essa banda associa-se ao alongamento assimétrico das ligações O-C-O proveniente do CO_3^{2-} , que é atribuído ao fenômeno de eflorescência (BELMOKHTAR *et al.*, (2017; TAHRI *et al.*, 2016). Como essa banda não é observada para as amostras R0,5 e R1,5, acredita-se que a presença dos metais (níquel, cobre e cobalto) diminui o efeito de eflorescência desenvolvido no geopolímero.

No Gráfico 11, podem ser observados os espectros obtidos para as amostras de imersão (INi, ICu e ICo) e para suas camadas, que foram analisadas separadamente.



Os geopolímeros obtidos pelo método da imersão foram produzidos a partir dos geopolímeros de referência, sendo assim é possível observar que o comportamento das bandas das amostras INi, ICu e ICo se assemelha com as amostras de Ref., assim como para as amostras obtidas pelo método da reação.

No caso dos espectros referentes às camadas de imersão, devido à boa aderência das amostras INi, algumas partículas do corpo de prova foram moídas juntas da camada. Dessa forma, as bandas observadas na amostra de referência também puderam ser observadas na camada Ni. Mesmo com menor aderência, situação semelhante observa-se para a camada de Cu, porém com menos intensidade. Como a amostra ICo não teve aderência alguma, o espectro correspondente a camada Co não resultou em nenhuma banda característica do geopolímero, como pode ser observado no Gráfico 11.

4.5.5 Lixiviação

Os valores correspondentes a taxa de retenção das amostras R0,5 e R1,5 aos 173 dias encontram-se representados na Tabela 7.

Tabela 7 - Taxa de retenção dos geopolímeros

Amostra	Taxa de retenção do metal (%)
RNi0,5	76,89
RNi1,5	52,48
RCu0,5	100,00
RCu1,5	85,07
RCo0,5	81,03
RCo1,5	71,13

Fonte: A Autora (2021)

As amostras R0,5, apresentaram melhores resultados de retenção dos metais na matriz geopolimérica, quando comparados aos valores de R1,5. Assim como Yunsheng *et al.* (2007) comentam, a porcentagem do metal inserido na síntese geopolimérica influencia no comportamento de lixiviação.

Quanto menor é a porcentagem do metal inserido, menor é a quantidade de material lixiviado e, por consequência, a eficiência da imobilização é maior, atingindo os patamares observados na Tabela 7. Embora o aumento da porcentagem dos metais leve a uma redução na eficiência de imobilização, há uma imobilização de 52,48 %, 71,13 % e 85,07 % para as amostras R1,5Ni, R1,5Co e R1,5Cu, respectivamente.

Combinada com a análise de resistência à compressão, altos valores de resistência à compressão representam uma estrutura mais densa, enquanto seus menores valores facilitam a ação do ácido corrosivo para destruir a estrutura polimérica e quebrar ligações químicas, aumentando a possibilidade dos metais serem liberados (JAARVELD, DEVENTER, LORENZEN, 1998). As amostras R1,5 tem maior redução da resistência à compressão e, conseqüentemente, menor eficiência de mobilização.

Quando comparados entre si, os melhores resultados foram para as amostras RCu, seguidas pelas amostras RCo e, por fim, as amostras RNi. Resultados semelhantes puderam ser observados na resistência à compressão, por conseguinte, como as amostras RNi resultaram em mais quebra de ligações químicas e destruição da estrutura geopolimérica, sua eficiência de imobilização foi menor do que para as amostras RCu e RCo.

A imobilização de metais para o cobre e cobalto foi comentada por Davidovits (1995), com resultados maiores que 90%. Metais de cobre também tiveram uma imobilização de 98,5% por Yunsheng *et al.* (2007). No caso dos metais de níquel, a sua retenção alcançou 99% na forma de sulfato para os estudos de Alonso *et al.* (2018). Posto isso, os dados obtidos nesta pesquisa e publicados em artigos científicos mostram que a pigmentação por reação não libera quantidades significativas de metal da estrutura, o que torna esta técnica de pigmentação segura.

4.5.6 Análise de Alumínio por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

Os resultados das concentrações do alumínio dos extratos lixiviados das amostras R0,5 e R1,5 podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 - Concentração do Al do extrato lixiviado

Amostra	Concentração (mg/L)	Desvio Padrão
RNi0,5	0,304	0,027
RNi1,5	0,126	0,024
RCu0,5	0,931	0,028
RCu1,5	0,678	0,040
RCo0,5	1,035	0,066
RCo1,5	0,519	0,031

Fonte: A Autora (2021)

As amostras que foram submetidas à lixiviação tinham a mesma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,0, como visto anteriormente. Ao ser exposto no meio de ácido acético, é possível perceber que a presença do metal diminuiu a lixiviação do alumínio, tendo em vista que as concentrações de alumínio para as amostras R1,5 foram menores que para as R0,5.

O maior efeito protetor para o alumínio ocorreu para as amostras RNi e esta teve uma concentração 58,5 % maior que a amostra RNi1,5. No caso dos resultados de resistência à compressão, a matriz geopolimérica com a presença do níquel foi a mais afetada negativamente, então do ponto de vista da integridade física, o níquel

gerou um sistema mais frágil. No entanto, quimicamente, o metal provocou uma maior contribuição para a retenção do alumínio na matriz do geopolímero.

A amostra RCu0,5 resultou em uma concentração 27,2 % maior que a amostra RCu1,5. O cobre foi o metal que teve uma menor variação entre as duas amostras, mas resultou na menor lixiviação do alumínio, sendo menor apenas do que as amostras RNi. Por fim, amostra RCo0,5 teve uma concentração 49,9 % maior que a amostra RCo1,5, sendo o metal que mais permite a lixiviação do alumínio na matriz geopolimérica.

5 CONCLUSÕES

Com o objetivo de ampliar as aplicações de materiais com propriedades plásticas, foram produzidos e estudados geopolímeros coloridos com níquel, cobre e cobalto pelas técnicas de imersão e reação. As pigmentações resultantes para a técnica de reação foram verde (níquel), azul esverdeado (cobre) e roxo (cobalto), enquanto para a técnica de imersão, as cores obtidas foram diferentes tonalidades de verde para os três metais estudados.

Na técnica de imersão, as medições de Milivoltagem e a variação dos valores de pH demonstraram a intensa troca de elétrons para os três metais estudados. Esse resultado demonstra que a troca iônica entre cátions e ânions presentes nas soluções e no geopolímero cria um material precipitado na superfície do geopolímero que resulta na pigmentação esperada para esta técnica.

Além disso, observou-se que a difusão e/ou troca de íons dos metais de transição ocorreu de forma contínua nas 96h de exposição à solução de imersão, porém com comportamentos diferentes para o níquel, cobre e cobalto. Observou-se também que em 24h de imersão não houve mudanças significativas nas concentrações iônicas, que parece atingir o máximo de movimentação dos íons.

A migração de níquel de solução ocorre quase que totalmente para superfície do geopolímero, resultando na camada mais espessa (0,28 mm) e aderente entre os três metais estudados. Já os resultados do cobre e cobalto foram bem semelhantes entre si. Nestes, observou-se que a evasão dos íons pigmentantes da solução para a superfície do geopolímero foi aproximadamente 50%. Isto resultou em camadas de 0,011 mm (cobre) e 0,015 mm (cobalto) de espessura. No entanto, a aderência para a camada de cobre foi levemente superior a camada do cobalto.

O tipo do metal utilizado não influenciou a absorção de água dos geopolímeros resultantes da técnica de imersão. Porém, para as amostras obtidas pela técnica da reação, as concentrações (0,5 %, 1,0 % e 1,5%) dos três metais interferiram nos valores de absorção de água dos geopolímeros.

Na técnica da reação, quanto maior foi a porcentagem do metal inserida no geopolímero, menores foram os valores de resistência à compressão para os três metais utilizados. Os melhores resultados de resistência à compressão foram para o cobre, seguido pelo cobalto e, por fim, o níquel, para as duas técnicas adotadas.

Um aspecto interessante a ser abordado é que o níquel obteve os melhores resultados quanto a espessura e aderência da camada, porém os piores resultados correspondentes a resistência à compressão. Esses fenômenos significam que esse material pode ser adequado para aplicações que exigem mais estética e não necessitam necessariamente de excelentes resistências a compressão, tendo em vista que seu valor (8,82 MPa) é inferior ao cobre e cobalto, porém ainda é significativo.

Outro fator a ser levado em consideração é que com a porcentagem de 0,5 %, o geopolímero já está pigmentado. A cor não é tão intensa quanto a porcentagem de 1,5 %, porém a pigmentação já é bem presente. Tendo em vista que a porcentagem de 1,5 % é mais afetada mecanicamente, dependendo da aplicação pretendida, seria mais adequado utilizar um geopolímero com uma porcentagem menor de metal, que possui cor e com melhores valores de resistência à compressão.

Por meio dos resultados de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), conclui-se que a presença dos metais de transição (cobre, níquel e cobalto) pouco interfere no processo de formação da rede geopolimérica e que todas as amostras, tanto pelo método da reação quanto imersão, resultaram na formação de geopolímero.

Como níquel, cobre e cobalto são considerados metais pesados, um aspecto imprescindível a ser considerado é a mobilidade deles na matriz geopolimérica. Através do ensaio de lixiviação foi possível observar que, com aproximadamente 6 meses, há uma boa retenção dos metais na matriz do geopolímero. As melhores retenções foram obtidas para as porcentagens de 0,5 %, de forma a concluir-se que quanto menor a porcentagem inserida, maior é a retenção do metal. Quando comparados entre si, as melhores retenções foram para o cobre, que alcançou 100% de retenção, seguida do cobalto e, por fim, o níquel.

Com a possível lixiviação desses metais na matriz geopolimérica, outra verificação importante foi a desaluminação ocorrida no geopolímero após o processo de lixiviação. Concluiu-se que a presença do metal diminuiu a lixiviação do alumínio, tendo em vista que o maior efeito protetor do alumínio foi para as amostras com maior teor de metal. O percentual de desaluminação nas amostras de geopolímeros pigmentadas por reação foi na ordem níquel<cobre<cobalto.

A técnica da reação tem uma execução mais simples, tendo em vista que os sais são inseridos no geopolímero no instante da sua produção e a pigmentação é

gerada a partir disso. O método da reação gera uma maior diversidade de cores com os metais utilizados, quando comparado a técnica da imersão. Além disso, o método da reação não gera resíduos, de forma contrária ao que ocorre na técnica da imersão. O geopolímero é imerso em uma solução para promover a pigmentação na técnica de imersão, sendo assim é gerado um resíduo na forma de solução, necessitando de um destino adequado para descarte. Em vista desses fatores, considera-se a técnica de reação mais adequada para pigmentação dos geopolímeros.

Para trabalhos futuros, sugere-se que sejam produzidos geopolímeros coloridos através da técnica de reação na presença de outros metais que confirmam pigmentação a matriz, assim como acompanhar os efeitos da sua presença nas propriedades do geopolímero. Além disso, para as amostras desenvolvidas nesta pesquisa, sugere-se que sejam realizados ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a fim de observar o comportamento morfológico das amostras pigmentadas.

REFERÊNCIAS

AHMARUZZAMAN, M.; GUPTA, V.K.. Rice Husk and Its Ash as Low-Cost Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n 50, p. 13589-13613, 2011.

AL-MASHAQBEHA, A.; EL-ESWED, B.; BANAT, R.; KHALILIA, F.I.. Immobilization of organic dyes in geopolymeric cementing material. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, n 10, p. 351–359, 2018.

ALEEM, M.I.A.; ARUMAIRAJ, P.D.. Geopolymer Concrete – A Review. **International Journal of Engineering Sciences e Emerging Technologies**, vol. 1, n 2, p. 118-122, 2012.

ALONSO, M.M.; PASKO, A.; GASCÓ, C.; SUAREZ, J.A.; KOVALCHUK, O.; KRIVENKO, P.; PUERTAS, F.. Radioactivity and Pb and Ni immobilization in SCM-bearing alkali-activated matrices. **Construction and Building Materials**, n 159, p. 745-754, 2018.

ALVES, Lorayne Cristina Da Silva. **Geopolímero à base de metacaulim com adição de fibras de sisal**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

APOLONIO, Priscila Honorio. **Produção De Geopolímeros Usando Cinza De Casca De Arroz Como Fonte Complementar De Sílica**. 2017. Dissertação (Mestrado em Estrutura e Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2017.

ARUP. **Global Change Institute, Brisbane: Australia’s first carbon neutral building**. Disponível em: <https://www.arup.com/projects/global-change-institute>. Acesso em: 03 jul. 2019.

ARUP. **Global Change Institute, Brisbane: Australia's first carbon neutral building.** 1 fotografia. Disponível em: <https://www.arup.com/projects/global-change-institute>. Acesso em: 03 jul. 2019.

AZEVEDO, A. G. S.; STRECKER, K.. Influência da Composição Química das Soluções Alcalinas Ativadoras na Produção de Geopolímeros a Base de Cinza Volante. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v 12, n 1, p. 39–46, 2017.

AZIMI, E.A.; ABDULLAH, M.M.A.B.; MING, L.Y.; YONG, H.C.; HUSSIN, K.; AZIZ, I.H.. Processing And Properties Of Geopolymers As Thermal Insulating Materials: A Review. **Rev. Adv. Mater. Sci.**, n 44, p. 273-285, 2016.

BAKHAREV, T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. **Cement and Concrete Research**, n 35, p. 658-670, 2005.

BARROS, Marcus Vinícius Cavalcanti. **Desenvolvimento de um sistema misto de pasta à base de geopolímero e cimento Portland para correção de pedra de circulação.** 2013. Dissertação (Mestrado Em Ciência E Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

BELMOKHTAR, N.; AMMARI, M.; BRIGUI, J.; ALLAL, L.B.. Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge. **Construction and Building Materials**, v 146, 1p. 621-629, 2017.

BÍBLIA, A. T. Provérbios. In BÍBLIA. Português. **Bíblia Sagrada: A Bíblia da Mulher.** Tradução da Sociedade Bíblica do Brasil. São Paulo: Almeida Revista e Atualizada, 2005, p. 807.

BING-HUI, M.; ZHU, H.; XUE-MIN, C.; YAN, H.; SI-YU, G.. Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**, n 99, p. 144-148, 2014.

BIGNO, Izabella Castro. **Geopolímeros À Base De Resíduos Agrícolas e Agroindustriais**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

BORTOLATTO, L.B.; MOREIRA, J.C.; CONSONI, D.R.; RIELLA, H.G.; KUHNEN, N.C.; MARTINS, M.P.M.. Síntese e caracterização da zeólita y a partir De metacaulim. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20., 2014, Santa Catarina. **Anais [...]**. Florianópolis: Santa Catarina, 2014.

BOSCHI, A.O.; LOT, A. V.; MELCHIADES, F. G.. Efeito Das Características Das Matérias-Primas De Partida No Desempenho De Geopolímeros. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 60., 2016, Águas de Lindóia. **Anais [...]**. São Paulo: Águas de Lindóia, 2016.

CASCAES, Maria Eugênia Linhares. **Desenvolvimento de Geopolímero a Partir do Uso de Matacaulim e Cinza de Casca de Arroz**. 2016. Monografia (Bacharel em Engenharia de Infraestrutura) – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2016.

CASSEL, Lucas Daniel. **Manifestação Patológica Em Sistemas Geopoliméricos Produzidos Com Metacaulim: Avaliação Da Susceptibilidade No Desenvolvimento De Eflorescências**. 2018. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

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

CHEN, X.; SUTRISNO, A.; ZHU, L.; STRUBLE, L.J.. Setting and nanostructural evolution of metakaolin geopolymer. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n 5, 2017.

CONCRETE DECOR. **Geopolymer Concrete Shows Extreme Fire-Proof Qualities**. 9 jul 2015. Disponível em:

<https://www.concretedecor.net/decorativeconcretearticles/online-exclusives/geopolymer-concrete-shows-extreme-fire-proof-qualities/>. Acesso em: 03 jul. 2019.

CONCRETE DECOR. **Geopolymer Concrete Shows Extreme Fire-ProofQualities**. 9 jul 2015. 1 Fotografia. Disponível em: <https://www.concretedecor.net/decorativeconcretearticles/online-exclusives/geopolymer-concrete-shows-extreme-fire-proof-qualities/>. Acesso em: 03 jul. 2019.

CRUZ, W. **Como são pavimentadas (ou pintadas) as ciclovias – Na Holanda e no Brasil**. Rio de Janeiro, 2016. Disponível em <http://vadebike.org/2013/08/pinturaciclovias-holanda-e-brasil/>. Acesso em: 27 ago., 2020.

DAVIDOVITS, J..Geopolymers: inorganic polimeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, ed. 8, p. 1633-1656, 1991.

DAVIDOVITS, J..Properties of Geopolymer Cements. CONFERENCE ON ALKALINE CEMENTS AND CONCRETES, 1., 1994, Ucrânia. **Anais [...]**. Scientific Research Institute on Binders and Materials, 1994.

DAVIDOVITS, J. Recent Progresses in Concretes for Nuclear Waste and Uranium Waste Containment. *Concrete International*, v 16, n 12, p. 55-58, 1995.

DAVIDOVITS, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications – Market Trends and Potential Breakthroughs. GEOPOLYMER 2002 CONFERENCE, 3., 2002, Melbourne. **Anais [...]**. Melbourne: Hotel Sofitel, 2002.

DAVIDOVITS, J.. CONFERENCE GEOPOLYMER GREEN CHEMISTRY AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT SOLUTIONS, 1., 2005, França. **Anais [...]**. França: Geopolymer Institute, 2005. 1 v.

DAVIDOVITS, J.. Geopolymers: Man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. **J. Materials Education**, v. 16, p. 91-139, 2007.

DAVIDOVITS, J.. **Geopolymer Chemistry and Applications**. 3^a. ed. Saint-Quentin: Geopolymer Institute, 2011.

DAVIDOVITS, J.. GP Camp 2014. Austrália: GeopolymerInstitute, 2014. 1 video (1:09:35). Disponível em: <https://www.geopolymer.org/conference/gpcamp/gpcamp-2014/>. Acesso em: 03 jul. 2019.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**. 4^a. ed. Saint-Quentin: GeopolymerInstitute, 2015.

DIAS, K.B.. **Síntese e caracterização de complexos de cobalto (ii), níquel (ii) e cobre (ii) derivados dos ligantes 2-furanocarboxaldeído oxima e 2-tiofenocarboxaldeído oxima**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Da Grande Dourados, Dourados, 2013.

DIFFO B.B.K.; ELIMBIA, A.; CYR, M.; MANGA, J. D.; KOUAMO, H. T.. Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. **Journal of Asian Ceramic Societies**, n 3, p. 130-138, 2015.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J.. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, ed. 9, p. 2917-2933, 2007a.

DUXSON, P.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; DEVENTER, J.S.J.V.. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. **Cement and Concrete Research**, n 37, p. 1590–1597, 2007b.

EDUOK, Ekom Isaac. **Thermal properties of geopolymer materials**. 2016. Dissertação (Mestrado em Matemática e Física) – Universidade de Stavanger, Stavanger, 2016.

FAN, F.; LIU, Z.; XU, G.; PENG, H.; CAI, C.S.. Mechanical and thermal properties of fly ash based geopolymers, **Construction and Building Materials**, n 160, p. 66-81, 2018.

FARGES, F.; BENZERARA, K.; JUNIOR, G.E.B.. Chrysocolla Redefined as Spertiniite. *International Conference On X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS13)*, 13., 2006, Stanford. **Anais** [...]. California: Stanford, 2006.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; MONZO, M.; VICENT, M.; BARBA, A.; PALOMO, A.. Alkaline activation of metakaolin–fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. **Microporous and Mesoporous Materials**, n 108, p. 41-49, 2008.

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

FERONE C.; LIGUORI B.; CAPASSO I.; COLANGELO F.; CIOFFI R.; CAPPELLETTO E.; DI MAGGIO, R.. Thermally treated clay sediments as geopolymer source material. **Applied Clay Science**, n 107, p. 195-204, 2015.

FROST, R.L.; XI, Y. Is chrysocolla $(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ related to spertiniite $\text{Cu}(\text{OH})_2$? - A vibrational spectroscopic study. **Vibrational Spectroscopy**, n 64, p. 33-38, 2013.

FUTURARC. **Global ChangeInstitute**. Austrália, 2013. Disponível em: https://blightanner.com.au/wp-content/uploads/2014/11/08.Proj_GCI_1012.pdf. Acesso em: 03 jul. 2019.

GAO, X.X.; AUTEF, A.; PRUD'HOMME, E.; MICHAUD, P.; JOUSSEIN, E.; ROSSIGNOL, S.. Synthesis of consolidated materials from alkaline solutions and metakaolin: existence of domains in the Al–Si–K/Oternary diagram. **J Sol-Gel Sci Technol**, n 65, p. 220-229, 2013.

GARCÍA, M. C. C. I. V. **Síntesis De Geopolímeros Empleando Activación Alcalina De Aluminosilicatos Minerales**. 2013. (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Centro de Investigação em Materiais, Chihuahua, 2013.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. **Cement and Concrete Research**, França, ed. 34, p. 1489-1498, 2004.

GE, Y.; CUI, X.; LIAO, C.; LI, Z.. Facile fabrication of green geopolymer/alginate hybrid spheres for efficient removal of Cu (II) in water: Batch and column studies. **Chemical Engineering Journal**, n 311, p. 126-134, 2017.

GEO-POL. **Geopolímero para principiantes**. São Paulo, 2015.

GEOPOLYMER INSTITUTE. **70,000 tonnes Geopolymer Concrete for airport**. 1 out 2014. Disponível em: <https://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport/>. Acesso em: 03 jul. 2019.

GEOPOLYMER INSTITUTE. **70,000 tonnes Geopolymer Concrete for airport**. 1 out 2014. 1 Fotografia. Disponível em: <https://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport/>. Acesso em: 03 jul. 2019.

GEOPOLYMER INSTITUTE. **Chemical Structure and Applications**. 5 abr 2016. 1 imagem. Disponível em: <https://www.geopolymer.org/science/chemical-structure-and-applications/>. Acesso em: 02 jul. 2019.

GEOPOLYMER INSTITUTE. **Chemical Structure and Applications**. 5 abr 2016. Disponível em: <https://www.geopolymer.org/science/chemical-structure-and-applications/>. Acesso em: 02 jul. 2019.

GERALDO, R. H.; FERNANDES, L. F. R.; CAMARINI, G.. Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymer production. **Journal of Cleaner Production**, n 149, p. 146-155, 2017.

GHARZOUNI, A.; SOBRADOS, I.; JOUSSEIN, E.; BAKLOUTI, S.; ROSSIGNOL, S.. Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, n 511, p. 212-221, 2016.

HASHIMOTO, S.; MACHINO, T.; TAKEDA, H.; DAIKO, Y.; HONDA, S.; IWAMOTO, Y.. Antimicrobial activity of geopolymers ion-exchanged with copper ions. **Ceramics International**, n 41, p. 13788-13792, 2015a.

HASHIMOTO, S.; TAKEDA, H.; HONDA, S.; IWAMOTO, Y. Novel coloring of geopolymer products using a copper solution immersion method. **Construction and Building Materials**, Japão, ed. 88, p. 143-148, 2015b.

HE, Jian.. Synthesis and characterization of geopolymers for infrastructural applications. 2012. Tese (Doutorado em Filosofia) - Universidade Estadual da Louisiana e do Colégio Agrícola e Mecânico, Luisiana, 2012.

HUSEIEN, G. F.; MIRZA, J.; ISMAIL, M.; GHOSHAL, S.K.; ARIFFIN, M. A. M.. Effect of metakaolin replaced granulated blast furnace slag on fresh and early strength properties of geopolymer mortar. **Ain Shams Engineering Journal**, n 9, p. 1557-1566, 2018.

IMBERLLONI, Alaine Moreira. **Concentração Do Minério De Níquel Da Mineração Fortaleza De Minas**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

JAARSVELD, Johan G. S. Van. (2000). **The physical and chemical characterisation of fly ash based geopolymers**. 2000. Tese (Doutorado) – Universidade de Melbourne, Melbourne, 2000.

JAARSVELD, J.G.S.V; DEVENTER, J.S.J.V; LORENZENI, L.. The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: part I. Theory and applications. **Minerals Engineering**, vol. 10, n. 7, p. 659-669, 1997.

JAARSVELD, J.G.S.V; DEVENTER, J.S.J.V; LORENZENI, L. Factors Affecting the Immobilization of Metals in Geopolymerized Flyash. **Metall. Mater. Trans. B**, n 29, p. 283-291. 1998.

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

KAMSEU, E.; MOUNGAM, L.M.B.; CANNIO, M.; BILLONG, N.; CHAYSUWAN, D.; MELO, U.C.; LEONELLI, C.. Substitution of sodium silicate with rice husk ash-NaOH solution in metakaolin based geopolymer cement concerning reduction in global warming. **Journal of Cleaner Production**, n. 142, p. 3050-3060, 2017.

KANI, E. N.; MEHDIZADEH, H.. Investigating Gel Molecular Structure and Its Relation with Mechanical Strength in Geopolymer Cement Based on Natural Pozzolan Using In Situ ATR-FTIR Spectroscopy. **J. Mater. Civ. Eng.**, n 29, 2017.

KARA, I.; TUNC, D.; SAYIN, F.; AKAR, S.T.. Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn (II) and Co (II) removal. **Applied Clay Science**, n 161, p. 184-193, 2018.

KARA, I.; YILMAZER, D.; AKAR, S.T.. Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc (II) and nickel (II) ions from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, n 139, p. 54–63, 2017.

KEN, P.W.; RAMLI, M.; BAN, C.C.. An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products. **Construction and Building Materials**, n 77, p. 370-395, 2015.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R.. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. **J Mater Sci**, n 42, p.729-746, 2007.

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

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D.; BARTZAS, G.. Effect of sulfate and nitrate anions on heavy metal immobilization in ferronickel slag geopolymers. **Applied Clay Science**, n 73, p. 103-109, 2013.

LEAY, L.; POTTS, A.; DONOCLIFT, T.. Geopolymers from fly ash and their gamma irradiation, **Materials Letters**, n 227, p. 240-242, 2018.

LEE, J. D.. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 5a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LEMOUGNA, N. P.; WANG, K-T.; TANG, Q.; MELO, U. C.; CUI, X-M.. Recent developments on inorganic polymers synthesis and applications. *Ceramics International*, n 42, p. 15142-15159, 2016.

LIU, Y.; YANA, C.; QIUA, X.; LI, D.; WANGA, H.; ALSHAMERI, A.. Preparation of faujasite block from fly ash-based geopolymer via in-situ hydrothermal method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v 59, p. 433-439, 2016.

LOIOLA, A.R.; ANDRADE, J.C.R.A.; SASAKI, J.M.; SILVA, L.R.D.. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 367, p. 34-39, 2012.

MACCARINI, Helena Somer. (2015). **Desenvolvimento de Geopolímero a Partir do Uso de Metacaulim**. 2015. Monografia (Bacharel em Engenharia de Infraestrutura) – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2015.

MAIA, Jose Santos. (2012). **Projeto de um instrumento conjugado microprocessado para medição de pH e Eh para utilização em laboratório de Química analítica**. 2012. Monografia (Especialização) – Universidade Candido Mendes, Rio de Janeiro, 2012.

MOBASHER, N.; BERNAL, S.A.; PROVIS, J.L.. Structural evolution of an alkali sulfate activated slag cement. **Journal of Nuclear Materials**, n 468, p. 97-104, 2016.

MUÑIZ-VILLARREAL, M.S.; MANZANO-RAMÍREZ A.; SAMPIERI-BULBARELA, S.; GASCA-TIRADO, J.R.; REYES-ARAIZA J.L.; RUBIO-ÁVALOS J.C.; PÉREZ-BUENO, J.J.; APATIGA, L.M.; ZALDIVAR-CADENA, A.; AMIGÓ-BORRÁS, V.. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. **Materials Letters**, n 65, p. 995-998, 2011.

NAZARI, A.; BAGHERI, A.; RIAHI, S. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash. **Materials Science and Engineering**, n 528, p. 7395-7401, 2011.

NIMWINYA, E.; ARJHARN, W.; HORPIBULSUK, S.; PHOO-NGERNKHAM, T.; POOWANCUM, A.. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash Geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, n 119, p. 128-134, 2016.

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

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

PALOMO, A.; RUIZ-SANTAQUITERIA, C.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.. Cementos de bajo impacto ambiental: activación alcalina de aluminosilicatos. Congreso Latinoamericano De Patología Y Congreso De Calidad En La Construcción, 10 y 12, 2009, Valparaíso-Chile. **Anais [...]**. Facultad de Ingeniería-Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2009.

PINTO, A. T. **Introdução ao Estudo dos Geopolímeros**. Vila Real, 2006.

PLASTICS TODAY. Spray-applied geopolymer liner used in large diameter sewer pipe repair technology. 29 maio 2014. Disponível em:

<https://www.plasticstoday.com/content/spray-applied-geopolymer-liner-used-large-diameter-sewer-pipe-repair-technology/49287936320616>. Acesso em: 03 jul. 2019.

PLASTICS TODAY. Spray-applied geopolymer liner used in large diameter sewer pipe repair technology. 29 maio 2014. 1 Fotografia. Disponível em: <https://www.plasticstoday.com/content/spray-applied-geopolymer-liner-used-large-diameter-sewer-pipe-repair-technology/49287936320616>. Acesso em: 03 jul. 2019.

POUHET, R.; CYR, M.. Formulation and performance of flash metakaolin geopolymer concretes. **Construction and Building Materials**, n 120, p. 150-160, 2016.

PROVIS, J. L.; DEVENTER, J. S. J.. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. **Chemical Engineering Science**, n 62, p. 2309-2317, 2007.

PUERTAS, F.; FERNADEZ-JIMENEZ, A.; Mineralogical and microstructural characterization of alkali-activated fly ash/slag pastes. **Cement Concrete Composite**, v 25, p. 287-292, 2003.

RAMÓN, G.T.J.; RUBIO-ÁVALOS J.C.; MUÑIZ-VILLARREAL, M.S.; MANZANO-RAMÍREZ, A.; REYES-ARAIZA, J.L.; SAMPIERI-BULBARELA, S.; VILLASEÑOR-MORA, C.; PÉREZ-BUENO, J.J.; APATIGA, L.M.; VICENTE, A.B.. Effect of porosity on the absorbed, reemitted and transmitted light by a geopolymer metakaolin base. **Materials Letters**, n 65, p. 880-883, 2011.

RAMOS, G.A.; PELISSER, F.; GLEIZE, P.J.; BERNARDIN, A.M.; MICHEL, M.D.. Effect of porcelain tile polishing residue on geopolymer cement. **Journal of Cleaner Production**, n 191, p. 297-303, 2018.

RASHAD, A.M.; BAI, Y.; BASHEER, P.A.M.; COLLIER, N.C.; MILESTONE, N.B.. Chemical and mechanical stability of sodium sulfate activated slag after exposure to elevated temperature. **Cement and Concrete Research**, n 42, p. 333-343, 2012.

RASHAD, A.M.; BAI, Y.; BASHEER, P.A.M.; COLLIER, N.C.; MILESTONE, N.B.; COLLIER, N.C. Hydration and properties of sodium sulfate activated slag. **Cement & Concrete Composites**, n 37, p. 20-29, 2013.

ROY, D. M.. Alkali-activated cements opportunities and challenges. **Cement and Concrete Research**, n 29, p. 249-254, 1999.

SANTA, R.A.A.B.; SOARES, C.; RIELLA, H.G.. Geopolymers with a high percentage of bottom ash for solidification/immobilization of different toxic metals. **Journal of Hazardous Materials**, n 318, p. 145-153, 2016.

SAIKIA, B. J.; PARTHASARATHY, G.. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. **Journal of Modern Physics**, n 1, p. 206-210, 2010.

SARKAR, M.; DANA, K.; SUKHEN DAS.. Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers. **Journal of Molecular Structure**, n 1098, p. 110-118, 2015.

SAWAN, S. E. A.; ZAWRAH, M. F.; KHATTA, R. M.; ABDEL-SHAFI, A. A.. Fabrication, sinterability and characterization of non-colored and colored geopolymers with improved properties. **Materials Research Express**, v 6, n 7, 2019.

SEVERO, C. G. S.; COSTA, D. L.; BEZERRA, I. M. T.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.8.2, p. 55-67, 2013.

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

SILVA, P.; SAGOE-CRENSSTIL, K.; SIRIVIVATNANON, V.. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. **Cement and Concrete Research**, n. 37, p. 512-518, 2007.

SILVA, André Diniz Rosa da. **Preparação e Caracterização de um Novo Sistema Vítreo Multicomponente a Base de Óxido de Boro**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P.; VIANA, R. R.. Síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás-Go. **Scientia Plena**, vol. 8, n. 11, p. 1-8, 2012.

SINGHAL, A.; GANGWAR, B.P.; GAYATHRY, J.M..CTAB modified large surface area nano porous geopolymer with high adsorption capacity for copper ion removal. **Applied Clay Science**, n 150, p. 106-114, 2017.

SKAF, Tatiana Borges. **Influência De Matérias-Primas Na Microestrutura E Resistência De Compósitos Geopoliméricos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

SONAFRANK, G.H.C. Investigating 21^o Century Cement Production. **Cold Climate Housing Research Center**. Alasca, p. 114, 2010.

TAHRI, W.; SAME, B.; PACHECO-TORGAL, F.; AGUIAR, J.; BAKLOUTI, S.. Produtos de hidratação em argamassas geopoliméricas à base de argila da Tunísia para reparação de estruturas de concreto. **Revista Matéria**, v. 21, n. 1, p. 213-226, 2016.

TAKEDA, H.; HASHIMOTO, S.; HONDA, S.; IWAMOTO, Y. The coloring of geopolymers by the addition of copper compounds. **Ceramics International**, Japão, ed. 40, p. 6303-6507, 2014a.

TAKEDA, H.; HASHIMOTO, S.; MATSUI, H.; HONDA, S.; IWAMOTO, Y. Rapid fabrication of highly dense geopolymers using a warm press method and their ability to absorb neutron irradiation. **Construction and Building Materials**, Japão, ed. 50, p. 82-86, 2014b.

TCHAKOUTE, H.K.; RÜSCHER, C .H.; DJOBO, J .N.Y.; KENNE, B.B.D.; NJOPWOUO, D.. Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements. **Applied Clay Science**, n 107, p. 188-94, 2015.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; IRASSAR, E. F.; SCIAN, A. N.. Thermal of treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity. **Procedia Materials Science**, n 1, p. 343-350, 2012.

TCHAKOUTÉ, H.K.; RÜSCHER, C.H.; KONG, S.; RANJBAR, N.. Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin based geopolymer cements. **Journal of Building Engineering**, v 6, p. 252-261, 2016.

TONIOLO, N.; RINCÓN, A.; ROETHER, J.A.; ERCOLE, P.; BERNARDO, E.; BOCCACCINI, A.R.. Extensive reuse of soda-lime waste glass in fly ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, n 188, p. 1077-1084, 2018.

TURHAN, Y.; DOGAN, M.; ALKAN, M.. Poly(vinyl chloride)/Kaolinite Nanocomposites: Characterization and Thermal and Optical Properties. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n 49, p. 1503-1513, 2010.

VASSALO, E.A.S; AGUILAR, M.T.P; GUMIERI, A.G.. Caracterização Microestrutural do Geopolímero Obtido de Metacaulim Rico em Ferro. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21., 2014, Cuiabá. **Anais [...]** Universidade Estadual Paulista, 2014.

VIDOTTI, M.; TORRESI, R.T.S.I.C. Eletrodos Modificados Por Hidróxido De Níquel: Um Estudo De Revisão Sobre Suas Propriedades Estruturais E Eletroquímicas Visando Suas Aplicações Em Eletrocatalise, Eletrocromismo E Baterias Secundárias. **Química Nova**, v 33, n 10, p. 2176-2186, 2010.

VOLLMANN, Ketlyn. **Obtenção De Zeólita 4a A Partir De Caulim Proveniente Da Região Do Juazeirinho (Paraíba) E Aplicação Na Remoção De Arsênio De Soluções Aquosas**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

WANG, S.; LI, L.; ZHU, Z.H.. Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, n B139, p. 254–259, 2007.

XU, H.; DEVENTER, J.S.J.V.. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **Int. J. Miner. Process**, n 59, p. 247–266, 2000.

XU, Hua. **Geopolimerisation of Aluminosilicate Minerals**. 2002. Tese (Doutorado em Filosofia) – Faculdade de Engenharia, Universidade de Melbourne, Melbourne, 2002.

XU, M.-x.; HE, Y.; WANG, C.-q.; HE, X.-f.; HE, X.-q.; LIU, J.; CUI, X.-m.. Preparation and characterization of a self-supporting inorganic membrane based on metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**, n 115, p. 254-259, 2015.

YAO, X.; ZHANGA, Z.; ZHUA, H.; CHENA, Y.. Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. **Thermochimica Acta**, n 493, p. 49-54, 2009.

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

YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; AL BAKRI, M.M.; HUSSIN, K.. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, n 83, p. 595–629, 2016.

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

ZHAO, R.; SANJAYAN, J.G.. Geopolymer and Portland cement concretes in simulated fire. **Magazine of Concrete Research**, vol. 63, n 3, p. 163-173, 2011.

ZHENG, L.; WANG, W.; QIAO, W.; SHI, Y.; LIU, X.. Immobilization of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} during geopolymerization. **Front. Environ. Sci. Eng.**, n 9, v 4, p. 642–648, 2015.

ZHOU, W.; YAN, C.; DUANA, P.; LIUA, Y.; ZHANG, Z.; QIU, X.; LI, D.. A comparative study of high- and low- Al_2O_3 fly ash based-geopolymers: The role of mix proportion factors and curing temperature. **Materials and Design**, n 95, p. 63-74, 2016.

ZENG, S.; WANG, J.. Characterization of mechanical and electric properties of geopolymers synthesized using four locally available fly ashes. **Construction and Building Materials**, n 121, p.386-399, 2016.

APÊNDICE A – MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES PARA OS ENSAIOS

Tabela 9 - Médias e desvios padrões para os ensaios

Amostra	Absorção de água		Resistência à compressão				Absorção atômica	
	Média (%)	Desvio Padrão	7 dias		173 dias		Concentração (mg/L)	Desvio Padrão
			Média (MPa)	Desvio Padrão	Média (MPa)	Desvio Padrão		
Ref.	40,14	0,64	13,89	1,75	15,81	3,46	-	-
RNi0,5	47,30	2,27	9,34	0,05	12,18	1,49	0,304	0,027
RNi1,0	41,36	0,36	9,41	1,09	12,78	1,12	-	-
RNi1,5	36,17	1,33	4,39	0,83	5,59	0,44	0,126	0,024
RCu0,5	47,63	2,42	17,02	2,26	20,34	2,84	0,931	0,028
RCu1,0	41,75	0,27	12,97	2,20	13,75	2,19	-	-
RCu1,5	36,24	1,73	10,81	2,06	12,40	2,33	0,678	0,04
RCo0,5	50,94	1,41	16,71	2,56	15,51	1,35	1,035	0,066
RCo1,0	37,85	1,41	12,88	2,12	13,22	2,14	-	-
RCo1,5	34,65	1,52	5,87	0,57	7,50	1,74	0,519	0,031
INi	48,59	2,31	8,82	1,15	10,23	2,18	-	-
ICu	44,33	0,85	14,84	2,13	18,02	0,73	-	-
ICo	48,88	1,55	9,17	0,83	14,27	1,45	-	-

Fonte: A Autora (2021)

APÊNDICE B – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS AMOSTRAS

Figura 9 - Análise de variância para as amostras INi na absorção de água

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	141,8963	47,29875	7,726547
Coluna 2	3	124,0776	41,35919	0,191633
Coluna 3	3	108,5043	36,16811	2,668904

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	186,1169	2	93,05846	26,36943	0,001066	5,143253
Dentro dos grupos	21,17417	6	3,529028			
Total	207,2911	8				

Fonte: A Autora (2021)

Figura 10 -Análise de variância para as amostras ICu na absorção de água

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	142,9032	47,63442	8,752424
Coluna 2	3	125,2506	41,75018	0,111668
Coluna 3	3	108,7241	36,24137	4,507015

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	194,7726	2	97,38629	21,85001	0,001759	5,143253
Dentro dos grupos	26,74221	6	4,457036			
Total	221,5148	8				

Fonte: A Autora (2021)

Figura 11 - Análise de variância para as amostras ICo na absorção de água
Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	152,8292	50,94307	2,984547
Coluna 2	3	113,5352	37,84506	2,984611
Coluna 3	3	103,9506	34,6502	3,466274

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	447,2225	2	223,6113	71,09731	6,64E-05	5,143253
Dentro dos grupos	18,87086	6	3,145144			
Total	466,0934	8				

Fonte: A Autora (2021)

Figura 12 - Análise de variância para as amostras RNi na resistência à compressão
para 7 dias

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	5	62,30501	12,461	0,004001
Coluna 2	5	47,63821	9,527643	1,253692
Coluna 3	5	22,63537	4,527074	0,777889

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	160,9292	2	80,46458	118,5871	1,25E-08	3,88529383
Dentro dos grupos	8,14233	12	0,678528			
Total	169,0715	14				

Fonte: A Autora (2021)

Figura 13 - Análise de variância para as amostras RNi na resistência à compressão para 173 dias

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	5	60,91917	12,18383	2,759123
Coluna 2	5	63,92182	12,78436	1,556445
Coluna 3	5	27,94775	5,58955	0,24407

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	159,3509	2	79,67547	52,42223	1,17E-06	3,88529383
Dentro dos grupos	18,23855	12	1,519879			
Total	177,5895	14				

Fonte: A Autora (2021)

Figura 14 - Análise de variância para as amostras RCu na resistência à compressão para 7 dias

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	5	92,44701	18,4894	11,81905
Coluna 2	5	65,94284	13,18857	3,723732
Coluna 3	5	55,4913	11,09826	5,701882

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	145,162	2	72,58099	10,2493	0,002535	3,885294
Dentro dos grupos	84,97865	12	7,081554			
Total	230,1406	14				

Fonte: A Autora (2021)

Figura 15 - Análise de variância para as amostras RCu na resistência à compressão para 173 dias

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	5	109,6545	21,9309	20,70326
Coluna 2	5	68,77226	13,75445	5,997383
Coluna 3	5	62,01629	12,40326	6,794278

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	265,7601	2	132,88	11,90151	0,001418	3,885294
Dentro dos grupos	133,9797	12	11,16497			
Total	399,7397	14				

Fonte: A Autora (2021)

Figura 16 - Análise de variância para as amostras RCo na resistência à compressão para 7 dias

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	5	80,14769	16,02954	5,777653
Coluna 2	5	65,88509	13,17702	6,085742
Coluna 3	5	29,85328	5,970656	0,262742

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	268,7494	2	134,3747	33,24423	1,28E-05	3,885294
Dentro dos grupos	48,50455	12	4,042046			
Total	317,2539	14				

Fonte: A Autora (2021)

Figura 17 - Análise de variância para as amostras RCo na resistência à compressão para 173 dias

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	5	77,54924	15,50985	2,268316
Coluna 2	5	66,11607	13,22321	5,709967
Coluna 3	5	37,4754	7,495079	3,773413

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	170,4612	2	85,23061	21,75787	0,000102	3,885294
Dentro dos grupos	47,00679	12	3,917232			
Total	217,468	14				

Fonte: A Autora (2021)

Figura 18 - Análise de variância para as amostras I na resistência à compressão para 7 dias

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	5	44,69331	8,938661	1,024293
Coluna 2	5	74,66207	14,93241	3,411976
Coluna 3	5	45,6172	9,12344	0,690198

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	116,1724	2	58,08618	33,99193	1,14E-05	3,88529383
Dentro dos grupos	20,50587	12	1,708822			
Total	136,6782	14				

Fonte: A Autora (2021)

Figura 19 - Análise de variância para as amostras I na resistência à compressão para 173 dias

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	5	57,10811	11,42162	11,78737
Coluna 2	5	90,07953	18,01591	0,673526
Coluna 3	5	71,37071	14,27414	2,626418

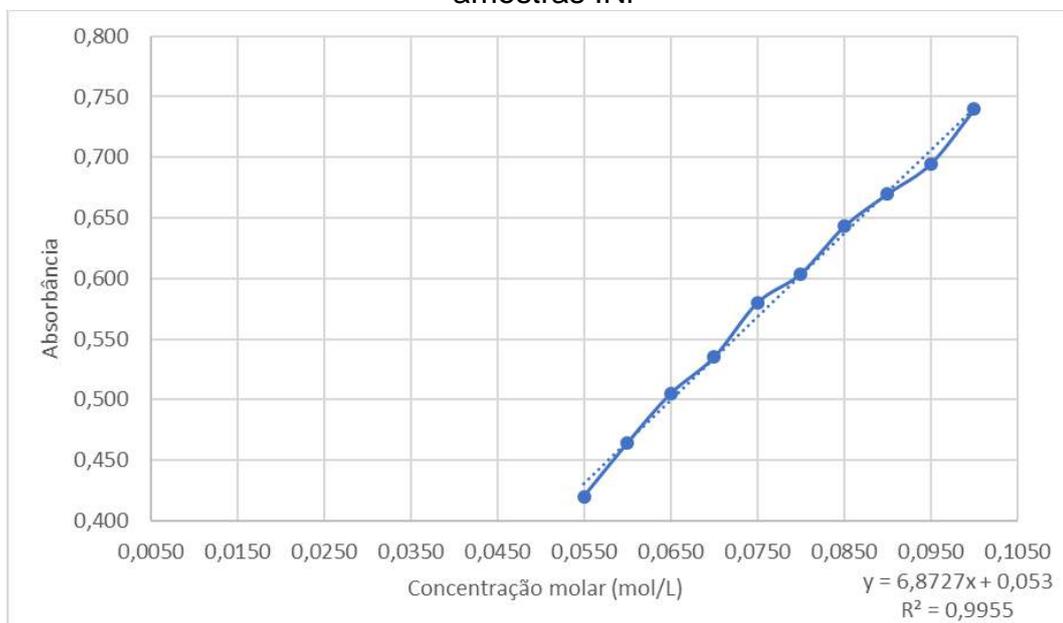
ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	109,3704	2	54,68521	10,87374	0,002021	3,88529383
Dentro dos grupos	60,34927	12	5,029106			
Total	169,7197	14				

Fonte: A Autora (2021)

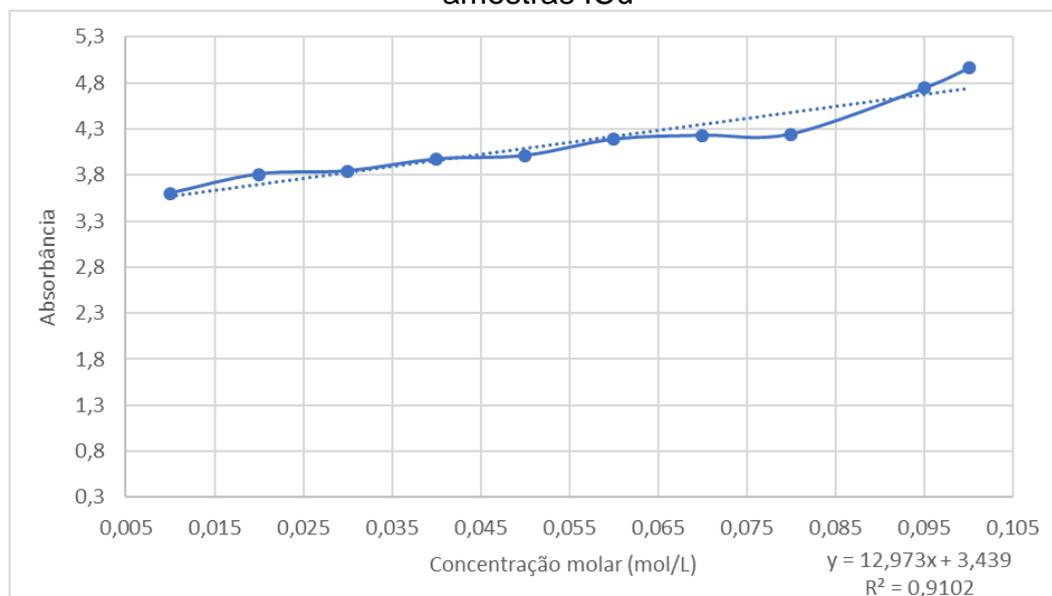
APÊNDICE C – CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Gráfico 11 - Curva de calibração para o ensaio de concentração por absorção nas amostras INi



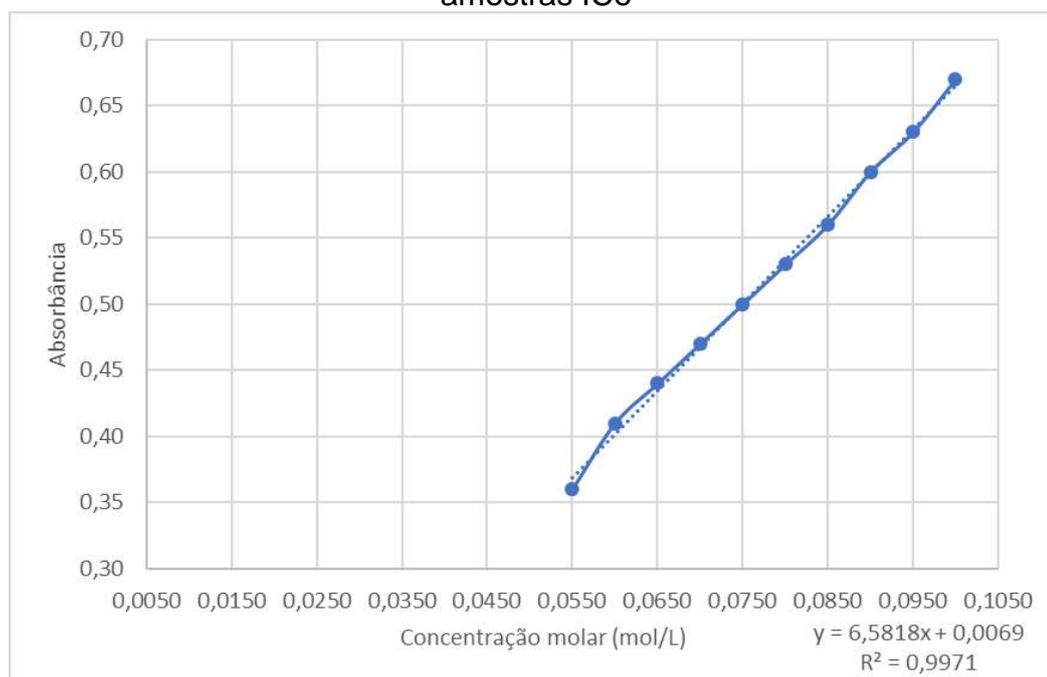
Fonte: A Autora (2021)

Gráfico 12 - Curva de calibração para o ensaio de concentração por absorção nas amostras ICu



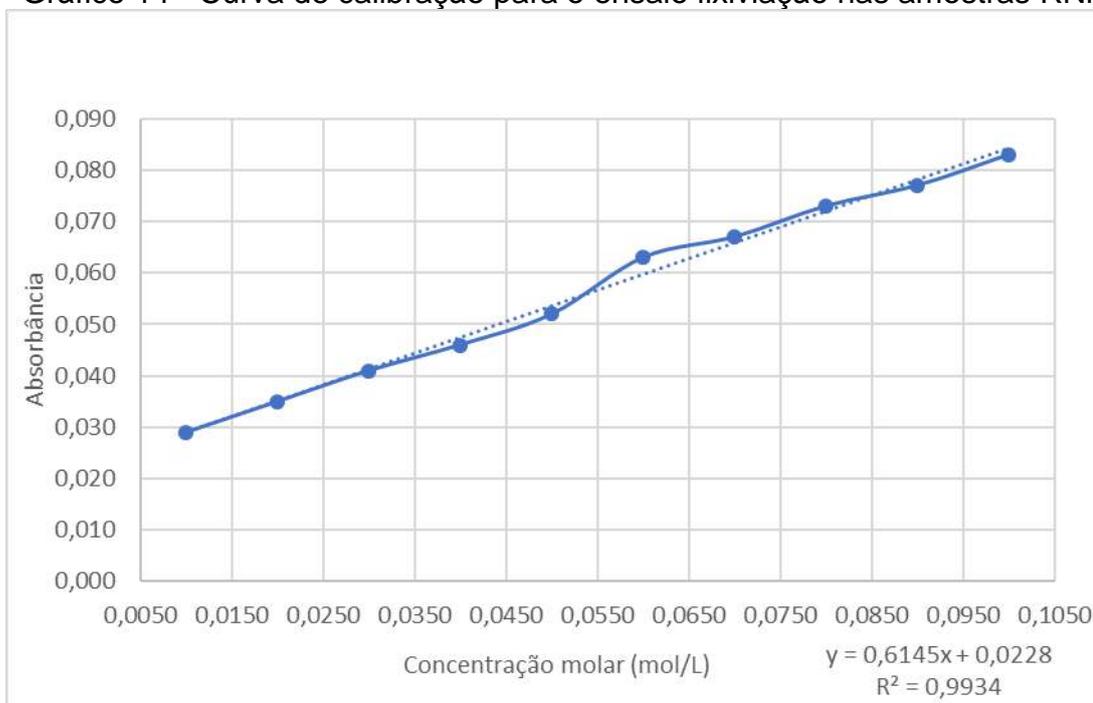
Fonte: A Autora (2021)

Gráfico 13 - Curva de calibração para o ensaio de concentração por absorção nas amostras ICo



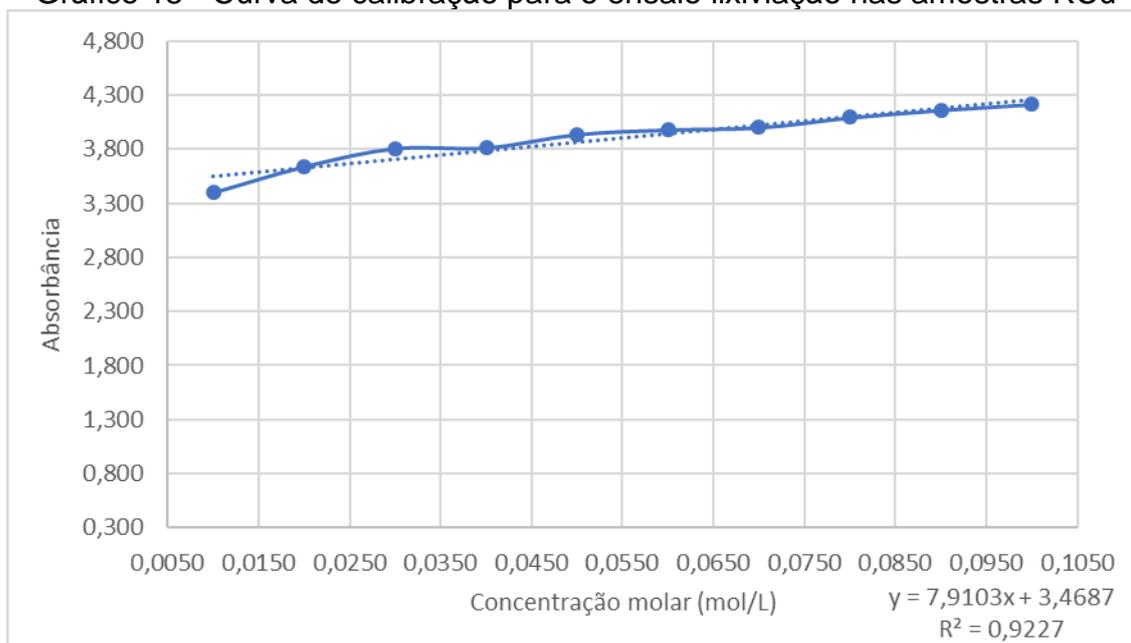
Fonte: A Autora (2021)

Gráfico 14 - Curva de calibração para o ensaio de concentração por absorção nas amostras RNi



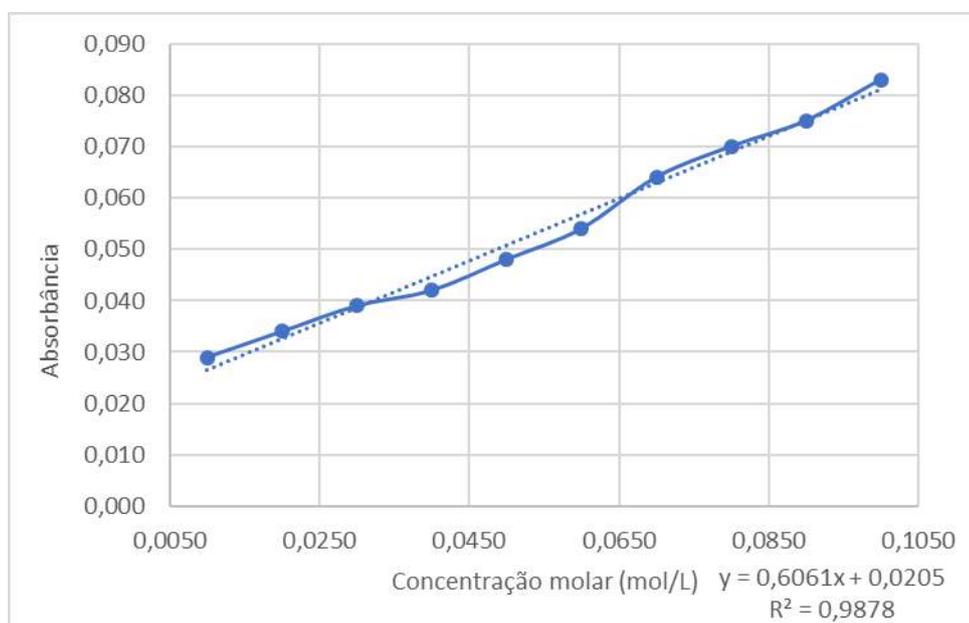
Fonte: A Autora (2021)

Gráfico 15 - Curva de calibração para o ensaio lixiviação nas amostras RCu



Fonte: A Autora (2021)

Gráfico 16 - Curva de calibração para o ensaio lixiviação nas amostras RCo



Fonte: A Autora (2021)