



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

LOURENA BARBOSA CAVALCANTE PAIVA

**USO DE RESÍDUO DE CERÂMICA VERMELHA PARA PRODUZIR
GEOPOLÍMEROS PARA IMOBILIZAÇÃO DE METAIS**

CARUARU, PE
2024

LOURENA BARBOSA CAVALCANTE PAIVA

**USO DE RESÍDUO DE CERÂMICA VERMELHA PARA PRODUIR
GEOPOLÍMEROS PARA IMOBILIZAÇÃO DE METAIS**

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: Estruturas e Materiais.

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

CARUARU, PE
2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Paiva, Lourena Barbosa Cavalcante.

Uso de resíduo de cerâmica vermelha para produzir
geopolímeros para imobilização de metais / Lourena Barbosa
Cavalcante Paiva. - Caruaru, 2024.

85 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco,
Centro Acadêmico do Agreste, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil e Ambiental, 2024.

Orientação: Erika Pinto Marinho.

Inclui referências.

1. Geopolimerização; 2. Aluminossilicatos; 3. Cobre; 4.
Cobalto; 5. Lixiviação. I. Marinho, Erika Pinto. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

LOURENA BARBOSA CAVALCANTE PAIVA

**USO DE RESÍDUO DE CERÂMICA VERMELHA PARA PRODUIR
GEOPOLÍMEROS PARA IMOBILIZAÇÃO DE METAIS**

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: 29/02/2024

BANCA EXAMINADORA

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

Participação por videoconferência
Prof^a. Dr^a. Ana Cecília Vieira da Nóbrega (Examinadora externa)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Júlio Cezar de Oliveira Freitas (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a Deus pela força, sabedoria e orientação que me foram proporcionadas ao longo desta jornada.

À minha orientadora, Erika Pinto Marinho, expresso minha sincera apreciação. Sua orientação, conhecimento e apoio foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos do Laboratório de Química e de Construção Civil, do CAA, agradeço em especial a Henrique, Agilson e Everton, por toda assistência, paciência e expertise técnica. Suas contribuições foram essenciais para a realização dos ensaios e a obtenção de resultados confiáveis.

Meu agradecimento à Prof^a. Ana Cecília pelo apoio e auxílio para que alguns ensaios fossem realizados na UFRN.

Agradeço à Universidade Potiguar – UnP, pela recepção e autorização de utilização do laboratório de construção civil, com agradecimento especial a Lucas Azevedo, Salvador e Tennessee.

A UFERSA, campus Pau dos Ferros, pela recepção e autorização de utilização do laboratório quando necessário.

Ao Centro de Apoio à Pesquisa (CENAPESQ/UFRPE) e ao Laboratórios de Saneamento Ambiental (LSA/UFPE), em especial ao técnico de laboratório, Iago, pela disponibilidade e assistência na realização das análises.

Gratidão a Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco – FACEPE, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Por fim, dedico este trabalho aos meus familiares e amigos pelo apoio constante; eles foram a fonte de inspiração para alcançar a conclusão do mestrado.

RESUMO

Geopolímeros são materiais inorgânicos utilizados para diversas aplicações, desde materiais aglomerantes até materiais para imobilização de íons de metais pesados. Eles têm a vantagem de serem produzidos com baixa emissão de CO₂ e baixo consumo de energia. Materiais ricos em aluminossilicatos podem ser usados para sua síntese. Neste trabalho, foram produzidos geopolímeros a partir de resíduos de cerâmica vermelha (RCV) como precursor geopolimérico, visando aproveitar resíduos industriais e reduzir os custos energéticos de produção e utilizou-se hidróxido de sódio como solução ativadora. Foram produzidos geopolímeros de referência, sem adição de metal, e geopolímeros com adição de íons de cobre e cobalto em três diferentes concentrações (0,1%, 0,3%, 0,5%) e sob diferentes condições de cura: em temperatura ambiente, em estufa a 60°C e 80°C durante as primeiras 24 horas. Também se verificou a concentração de NaOH (10M e 14M). Foram investigadas quais melhores condições de cura e de alcalinidade para a geopolimerização com este precursor. Os geopolímeros que apresentaram melhor desempenho mecânico foram os preparados NaOH 10 mol/L e cura em estufa a 80°C durante as primeiras 24 horas. Os geopolímeros resultantes foram analisados através de ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX) e desempenho mecânico por meio de ensaio de Resistência Mecânica à Compressão e a capacidade de imobilização com o teste de lixiviação. Os resultados do teste de lixiviação indicam que a imobilização do cobre alcançou uma eficácia superior a 99,0%, enquanto a do cobalto variou entre 93,0% a 92,0%, assim a imobilização do cobre foi mais eficaz do que a do cobalto. Notavelmente, menor porcentagem de metal inserida resultou em maior retenção do metal.

Palavras-chave: Geopolimerização. Aluminossilicatos. Cobre. Cobalto. Lixiviação.

ABSTRACT

Geopolymers are inorganic materials used for various applications, ranging from binding materials to materials for the immobilization of heavy metal ions. They have the advantage of being produced with low CO₂ emissions and low energy consumption. Aluminosilicate-rich materials can be used for their synthesis. In this study, geopolymers were produced from red ceramic waste (RCW) as a geopolymeric precursor, aiming to utilize industrial waste and reduce production energy costs, and sodium hydroxide was used as the activating solution. Reference geopolymers, without the addition of metal, and geopolymers with the addition of copper and cobalt ions in three different concentrations (0.1%, 0.3%, 0.5%) and under different curing conditions were produced: at room temperature, in an oven at 60°C and 80°C for the first 24 hours. The concentration of NaOH (10M and 14M) was also verified. The best curing conditions and alkalinity for geopolymerization with this precursor were investigated. The geopolymers that showed the best mechanical performance were those prepared with 10 mol/L NaOH and cured in an oven at 80°C for the first 24 hours. The resulting geopolymers were analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), and mechanical performance through Compressive Strength testing and immobilization capacity with the leaching test. The leaching test results indicate that copper immobilization achieved an efficiency of over 99.0%, while cobalt immobilization ranged from 93.0% to 92.0%, making copper immobilization more effective than cobalt. Notably, a lower percentage of inserted metal resulted in higher metal retention.

Keywords: Geopolymerization. Aluminosilicates. Copper. Cobalt. Leaching.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação dos tetraedros de SiO_4 e AlO_4	18
Figura 2 - Representação dos polissialatos	19
Figura 3 - Aplicações dos geopolímeros em função da relação Si:Al.....	21
Figura 4 - Modelo simplificado do mecanismo de geopolimerização.....	23
Figura 5 - Resíduos da indústria da cerâmica vermelha na região de Assú-RN	24
Figura 6 - Etapas de preparação do RCV	40
Figura 7 - Fluxograma da metodologia de caracterização do resíduo de cerâmica vermelha	41
Figura 8 - Fluxograma da metodologia de ensaios realizados no geopolímero endurecido.....	48
Figura 9 - Distribuição granulométrica do resíduo de cerâmica vermelha (RCV).....	56
Figura 10 – a) Geopolímero de cura realizada ao ar livre, à temperatura ambiente, antes do ensaio de resistência à compressão b) Corpo de prova após o ensaio de resistência à compressão.	60
Figura 11 - Geopolímero "RefNaOH10M60°C" após o ensaio de resistência à compressão.....	61
Figura 12 - Corpo de prova do geopolímero de referência "RefNaOH14M60°C".....	61
Figura 13 – Amostras fraturadas resultante do ensaio de resistência a compressão. a) RefNaOH10M80°C b) 0,1CoNaOH10M80°C.....	62
Figura 14 - Difratogramas das amostras de geopolímero com adição dos íons Cu^{2+} ..	63
Figura 15 - Difratogramas das amostras de geopolímero com adição dos íons Co^{2+} ..	64
Figura 16 - Micrografia do MEV das amostras de geopolímero com adição dos íons Cu^{2+} : a) "RefNaOH10M80°C". b) "0,1CuNaOH10M80°C". c) "0,3CuNaOH10M80°C". d) "0,5CuNaOH10M80°C"	67
Figura 17 - Micrografia do MEV das amostras de geopolímero com adição dos íons Co^{2+} : a) "RefNaOH10M80°C". b) "0,1CoNaOH10M80°C". c) "0,3CoNaOH10M80°C". d) "0,5CoNaOH10M80°C"	69
Figura 18 - Gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS. a) "RefNaOH10M80°C". b) "0,1CuNaOH10M80°C". c) "0,3CuNaOH10M80°C". d) "0,5CuNaOH10M80°C"	70
Figura 19 - Gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS. a) "RefNaOH10M80°C". b) "0,1CoNaOH10M80°C". c) "0,3CoNaOH10M80°C". d) "0,5CoNaOH10M80°C"	72
Figura 20 - Corpos de prova de geopolímero carbonatado. a) "RefNaOH10M80°C". b) "0,1CuNaOH10M80°C". c) "0,3CuNaOH10M80°C". d) "0,3CoNaOH10M80°C". e) "0,5CoNaOH10M80°C"	74

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Difração de raio - X do RCV	54
Gráfico 2 – FTIR do resíduo de cerâmica vermelha (RCV).....	55
Gráfico 3 - Resistência à compressão aos 28 dias dos geopolímeros.....	58
Gráfico 4 – FTIR das amostras de geopolímero com íons Cu^{2+}	65
Gráfico 5 - FTIR das amostras de geopolímero com íons Co^{2+}	65

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Pesquisas recentes sobre geopolímeros com o uso de resíduos de cerâmica vermelha.	29
Quadro 2 - Pesquisas recentes sobre aplicações de geopolímeros na imobilização de metais pesados.	34
Quadro 3 - Descrição das amostras de geopolímeros sintetizados.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do RCV	52
Tabela 2 – Diâmetro médio do resíduo de cerâmica vermelha (RCV)	56
Tabela 3 - Eficiência de retenção de metais nos geopolímeros produzidos com RCV após ensaio de lixiviação.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

CA – Cura ambiente

DRX - Difração de Raio-X

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

FRX - Fluorescência de Raios-X

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Norma Técnica

RCV – Resíduo de cerâmica vermelha

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo geral	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	Geopolímeros	18
3.1.1	Aplicações dos geopolímeros	20
3.2	Mecanismo de geopolymerização	22
3.3	Resíduos da indústria da cerâmica vermelha	24
3.4	O uso da cerâmica vermelha como fonte de aluminossilicatos na produção de geopolímeros	26
3.5	Geopolímeros para imobilização de metais	32
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	39
4.1	Materiais	39
4.1.1	Precursor geopolimérico	39
4.1.2	Hidróxido de sódio	39
4.1.3	Metais pesados para a imobilização	39
4.1.4	Água destilada e deionizada	40
4.2	Métodos	40
4.2.1	Beneficiamento do Resíduo de Cerâmica Vermelha - RCV	40
4.2.2	Caracterização do RCV	41
4.2.3	Síntese do geopolímero	45
4.2.4	Caracterização do Geopolímero	47
4.2.5	Ensaio de lixiviação	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1	Caracterização do resíduo de cerâmica vermelha	51
5.1.1	Massa específica do RCV	51
5.1.2	Fluorescência de Raios X	51
5.1.3	Índice de atividade pozolânica pelo método Chapelle modificado	53
5.1.4	Difração de raio – X	53
5.1.5	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	54
5.1.6	Distribuição granulométrica e área superficial específica do RCV	55
5.2	Caracterização dos geopolímeros	57

5.2.1	Resistência à compressão.....	57
5.2.2	Difração de raios – X (DRX) dos geopolímeros.....	62
5.2.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	64
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS).....	66
5.2.5	Ensaio de Lixiviação	74
6	CONCLUSÕES	77
	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

Os geopolímeros são materiais inorgânicos formados pela polimerização de fontes de aluminossilicatos em um meio altamente alcalino. Esses materiais exibem boas propriedades, incluindo resistência à compressão, baixa condutividade térmica, alta resistência a vários ácidos e soluções salinas, resistência à abrasão, tolerância a altas temperaturas, baixa permeabilidade e síntese com baixa emissão de CO₂ em comparação com outros materiais de funcionalidades semelhantes. Essas características fazem dos geopolímeros uma escolha adequada para diversas aplicações, incluindo a imobilização de íons de metais pesados (DAVIDOVITS, 1991; DUXSON *et al.*, 2007; YUNSHENG *et al.*, 2007a).

A imobilização de metais por meio de uma matriz de geopolímero é um método eficaz para a destinação de resíduos que contenham metais pesados, uma vez que reduz a solubilidade e minimiza os potenciais riscos ao meio ambiente (Guo *et al.*, 2017a).

Há uma série de estudos utilizando geopolímeros para imobilizar e estabilizar resíduos perigosos. Ji e Pei (2019) desenvolveram um geopolímero contendo 20% de resíduos de tratamento de água potável e 80% de cinzas de incineração de resíduos urbanos com eficiência de imobilização de metais superior a 99,43% para Cd, Pb e Zn. Kiventerä *et al.* (2018) demonstraram a viabilidade de imobilizar Cr, Cu, Ni, Zn e Mn presentes nos rejeitos de mina de ouro, utilizando diferentes proporções de metacaulim e escória de alto forno na síntese do geopolímero. Yunsheng *et al.* (2007b) constataram que o geopolímero a base de escória pode efetivamente imobilizar Pb, e a eficiência de imobilização excede 98,5% quando a quantidade de metais pesados contidos na matriz está na faixa de 0,1-0,3% por massa de aglutinantes. Todos os estudos apresentam resultados promissores para a imobilização em uma matriz geopolimérica. Assim, os geopolímeros são uma alternativa, que pode auxiliar a reduzir significativamente o risco de poluição causada por lixiviação de metais pesados (Sun *et al.*, 2018).

A eficiência da estabilização do metal pesado depende do teor e do tipo de ativadores alcalinos e fontes dos precursores de aluminossilicatos, além de outros fatores. Dentre os materiais precursores, os mais estudados são a cinza

volante, escória, caulim e metacaulim. Entretanto, estudos ressaltam a importância de buscar outros resíduos como fonte de aluminossilicato, devido ao custo elevado para sua aquisição e às considerações ambientais.

O metacaulim é derivado da calcinação do caulim, implicando em impactos significativos no aquecimento global e no esgotamento de recursos naturais de argila, além de apresentar custos elevados (Sarkar; Dana, 2021a). Por outro lado, a cinza volante e a escória são subprodutos industriais que enfrentam escassez de oferta nos próximos anos, devido ao encerramento de centrais a carvão em busca de fontes de energia mais ecológicas, o que deve reduzir drasticamente a disponibilidade de cinzas volantes em todo o mundo (Pasupathy; Ramakrishnan; Sanjayan, 2023; Tapas *et al.*, 2023). Estudos anteriores, como os de Ji, Su, Pei (2020a) e Sarkar, Dana (2021a) destacam que o uso da caulinita aumenta os custos associados aos geopolímeros, apesar de sua origem natural, porém é um recurso não renovável. Portanto, a investigação e adoção de novos materiais alternativos de baixo custo e fácil obtenção são cruciais para mitigar custos e promover a conservação dos recursos naturais.

Os resíduos de cerâmica vermelha, por serem compostos por aluminossilicatos, podem ser utilizados como precursor na síntese de geopolímeros. Eles são geopolimerizados mais facilmente, uma vez que eles têm alto teor de SiO_4 e AlO_4 e baixo teor de CaO (Komnitsas *et al.*, 2015; Tan *et al.*, 2020).

Diversos estudos vêm sendo realizados para investigar as propriedades (resistência à compressão, a altas temperaturas, aumento da durabilidade) do geopolímero com adição desse resíduo. Sarkar e Dana (2021) estudaram o geopolímero com substituição do metacaulim por resíduos de cerâmica vermelha (nos percentuais 33,3%, 50% e 66,6%) e concluíram que os resíduos cerâmicos podem substituir 33,3% do precursor atingindo resistência à compressão comparável ao geopolímero produzido apenas com metacaulim. Keppert *et al.* (2018) sintetizaram geopolímero usando resíduos de tijolos de duas fábricas distintas e observaram que um maior teor de CaO no precursor de umas das fábricas, causou uma distribuição mais ampla do tamanho dos poros e maior porosidade dos geopolímeros, devido à formação de hidratos de silicato de cálcio. Komnitsas *et al.* (2015) estudaram o potencial de síntese do geopolímero dos resíduos de construção, entre eles o tijolo e a telha, avaliando o efeito da

molaridade da solução de ativação alcalina, temperatura de cura e da resistência à compressão. Os resultados indicam que as condições ótimas de síntese são de concentração de NaOH 8–10 M, temperatura de cura 80–90 °C; concluíram também que os tijolos apresentam uma boa estabilidade térmica, podendo ser utilizados como materiais isolantes. Tuyan, Andiç-Çakir e Ramyar (2018) investigaram o efeito da concentração do ativador alcalino e das condições de cura na consistência e resistência à compressão dos geopolímeros à base de tijolos de cerâmica vermelha, e observaram que a máxima resistência à compressão foi obtida na cura a 90 °C por 5 dias, e relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,6 e teor de Na_2O de 10% em peso do aglomerante. Entretanto, este estudo apresenta uma matriz distinta, composta apenas por dois componentes: resíduo de cerâmica vermelha (RCV) e hidróxido de sódio (NaOH), diferindo das matrizes utilizadas nos estudos mencionados.

Contudo, ainda há uma carência de informações sobre a utilização de geopolímeros fabricados a partir de cerâmica vermelha para a imobilização de metais pesados. A síntese de geopolímeros utilizando resíduos de cerâmica vermelha (RCV) surge como uma abordagem promissora e mais econômica, necessitando de uma investigação aprofundada sobre quais metais podem ser eficientemente imobilizados. Diante desse cenário, este estudo propõe uma abordagem experimental para a produção de geopolímeros utilizando resíduos de cerâmica vermelha como precursor reacional, com o objetivo de imobilizar íons de cobre e cobalto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar geopolímeros a partir de resíduos de cerâmica vermelha – RCV e solução ativadora de NaOH, para avaliar a capacidade de imobilização dos metais cobre e cobalto.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar geopolímeros a partir de resíduos de cerâmica vermelha;
- Caracterizar os resíduos de cerâmica vermelha por meio de ensaios de granulometria, FTIR, DRX, FRX, massa específica e BET;
- Avaliar o desempenho mecânico do geopolímero endurecido pelo ensaio do ensaio de resistência mecânica à compressão;
- Verificar o mecanismo de geopolimerização por meio de FTIR e DRX;
- Realizar estudos microestruturais para compreender os mecanismos de imobilização dos íons cobre e cobalto na matriz geopolimérica, utilizando MEV e EDS;
- Avaliar a eficiência de imobilização dos metais cobre e cobalto por meio do teste de lixiviação e ICP-OES.

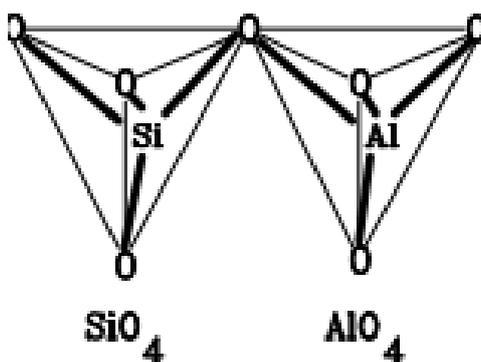
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Geopolímeros

Na década de 1950, Victor Glukhovsky e Pavel Krivenko desenvolveram sistemas ativados por álcalis na Ucrânia, utilizando fases de silicato de cálcio hidratado (CSH) e alumino-silicato. Esses sistemas foram aplicados na construção de um edifício alto na Rússia. Glukhovsky inovou ao propor a replicação do processo geológico de transformação de rochas vulcânicas em zeólitas, adaptando-o para sistemas cimentícios. A síntese dirigida de minerais alcalinos de alumino-silicato nesses sistemas cimentícios proporcionou durabilidade e propriedades úteis, inicialmente denominados como "silicatos de solo"(Komnitsas; Zaharaki, 2007).

O termo geopolímero, foi criado e aplicado por Davidovits, em 1979. A denominação química dos geopolímeros é de poli(sialato), sendo sialato constituído de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio, e variam de amorfo a semicristalino (Figura 1) (Davidovits, 1991).

Figura 1 – Representação dos tetraedros de SiO_4 e AlO_4



Fonte: Davidovits (1991a)

É necessário a presença dos íons positivos (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+) na estrutura para equilibrar a carga negativa de Al^{3+} em coordenação IV. Os polissialatos apresentam a formulação empírica a seguinte (Davidovits, 1991):

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

Onde:

M: é um cátion como potássio, sódio ou cálcio;

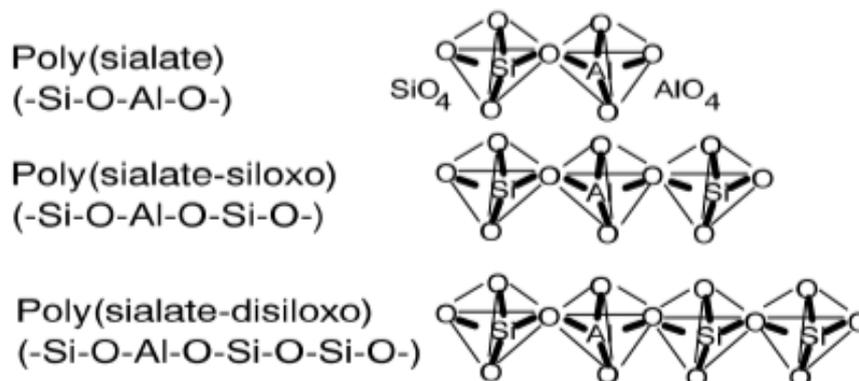
n: é o grau de policondensação;

z: pode ser igual a 1 (polisialato), 2 (polissialato-siloxo) ou 3(polissialato-dissiloxo);

w: é o grau de hidratação.

O polissialato possui composição química próxima a das zeólitas, embora a microestrutura da zeólita seja cristalina, enquanto a do geopolímero seja de amorfa a semi-cristalina. As estruturas dos aluminossilicatos tridimensionais amorfos são caracterizadas por unidades poliméricas, como: polisialatos (-Si-O-Al-O-)_n, polissiloxossilato (-Si-O-Al-O-Si-O-)_n ou polidissiloxossilato (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)_n (Figura 2) (Davidovits, 1991b, 1994; Komnitsas; Zaharaki, 2007; Zhang *et al.*, 2020)

Figura 2 - Representação dos polissialatos



Fonte: Davidovits (1994)

Os geopolímeros, também conhecidos como polímeros inorgânicos, representam uma inovação na categoria de materiais cimentícios inorgânicos à base de aluminossilicato. Esses materiais são produzidos através da ativação de uma fonte de aluminossilicato com o uso de uma solução alcalina contendo hidróxido ou silicato. A interação entre a solução alcalina e a fonte de aluminossilicato desencadeia o processo de polimerização inorgânica, culminando na formação do material geopolimérico. (Davidovits, 1991; Duxson *et al.*, 2007b; Van Deventer *et al.*, 2007).

As primeiras pesquisas utilizavam a caulinita calcinada (metacaulinita) como a principal fonte no processo de geopolimerização (Davidovits, 1994).

Posteriormente, estudos foram conduzidos utilizando diversos outros precursores. Os elementos predominantes na geopolimerização incluem argilas ou materiais pozolânicos, como caulim, metacaulim, cinzas volantes e escória de alto-forno. Esses materiais se dissolvem parcialmente na solução alcalina (Fernández-Pereira *et al.*, 2018).

O geopolímero possibilita agregar valor à resíduos industriais, como as cinzas volantes, conhecidas por sua contribuição para problemas ambientais devido à elevada concentração de metais pesados em sua composição. A resistência dos geopolímeros está intrinsecamente ligada à natureza dos materiais de origem. Geopolímeros sintetizados a partir de materiais fontes calcinados, como cinzas volantes, escória e metacaulim, apresentam uma resistência à compressão superior quando comparados àqueles formados a partir de materiais não calcinados, como caulinita, rejeitos de mina e minerais de ocorrência (Xu; Van Deventer, 2000a). Isso destaca a capacidade do geopolímero em transformar resíduos em materiais sustentáveis, com inúmeras propriedades.

3.1.1 Aplicações dos geopolímeros

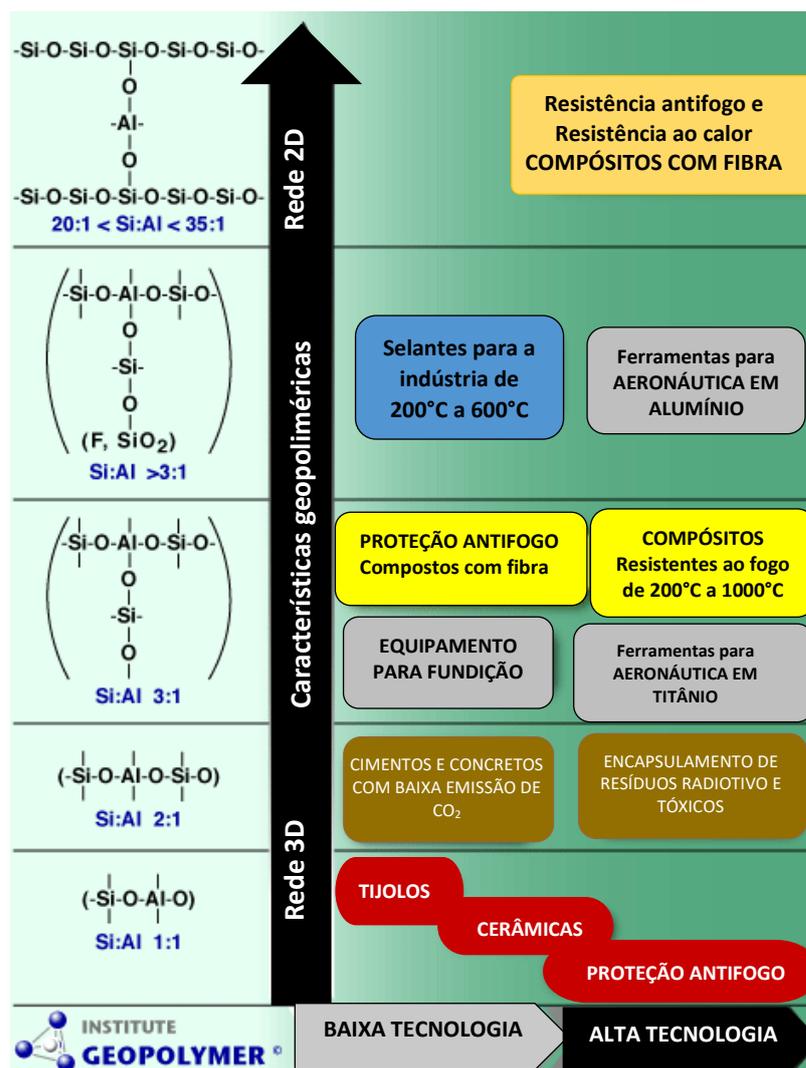
A química dos geopolímeros possibilita o desenvolvimento de novas variedades de cimentos destinados a aplicações em edifícios e infraestruturas (Davidovits, 2005). As propriedades dos geopolímeros, amplia significativamente sua aplicação na indústria da construção civil, em relação ao cimento Portland. Com as características de alta resistência inicial, baixa densidade, resistência a ácidos, baixa permeabilidade e estabilidade térmica, o geopolímero, imobilização de resíduos para a indústria química e nuclear (Duxson *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2016; Xu; Van Deventer, 2000a).

Os geopolímeros também demonstram notável eficácia na purificação de água contaminada por poluentes orgânicos e inorgânicos, utilizando diversos métodos, tais como adsorção, fotodegradação, encapsulamento e imobilização (El Alouani *et al.*, 2021; Ji; Pei, 2020; Maiti *et al.*, 2020).

Na Figura 3, observa-se algumas aplicações do geopolímero, através da variação da razão Si/Al. Essas aplicações incluem a produção de tijolos, cerâmicas e proteção antifogo, para os quais são empregados geopolímeros

com razão Si:Al de 1:1. Por outro lado, razões de 2:1 são adotados na fabricação de cimentos e concretos com baixa emissão de CO₂, bem como no encapsulamento de resíduos radioativos e tóxicos. Razões de Si:Al superiores a 3:1 são recomendados para ferramentas na indústria aeronáutica. Assim, a relação Si:Al mantém uma correlação direta com o potencial de aplicação para o geopolímero sintetizado.

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



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

3.2 Mecanismo de geopolimerização

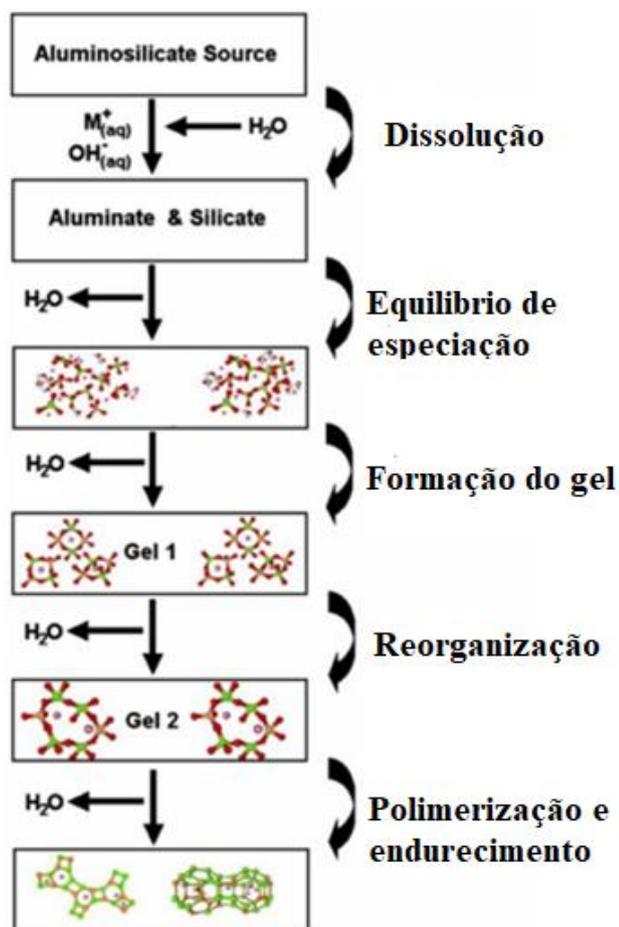
De acordo com Davidovits (1991a), a geopolimerização ocorre a partir da policondensação de monômeros ainda hipotéticos, os íons ortossilatos. As sínteses são realizadas através de oligômeros (dímeros, trímeros) que fornecem a estruturas unitárias reais da macromolecular tridimensional.

Para que ocorra a síntese de geopolímeros é necessária uma mistura de um aluminossilicato com uma solução altamente alcalina para dissolver a porção reativa de aluminossilicato e liberar alumínio $[AlO_4]^{5-}$ e silício $[SiO_4]^{4-}$ unidades tetraédricas na solução (Kiventerä *et al.*, 2018b).

Através da geopolimerização, vários materiais aluminossilicatos como cinzas volantes, escória, caulinita, metacaulim e outros materiais relacionados são transformados em materiais de construção e mineração com excelentes propriedades físicas e químicas (Vu; Gowripalan, 2018; Xu; Van Deventer, 2000b). Vários fatores interferem no produto final do processo como a temperatura, razão SiO_2 / Al_2O_3 , Na_2O / Al_2O_3 , composição química, reatividade da rede Al-Si e tamanho de partícula (Sarkar; Dana, 2021b).

Duxson *et al.* (2007a) apresentaram um modelo simplificado do mecanismo de geopolimerização, com os principais processos para a transformação de uma fonte de aluminossilicato sólido em um aluminossilicato alcalino sintético. O processo consiste nas etapas de dissolução de uma fonte de aluminossilicato em solução alcalina, precipitação, reorganização, gelificação e policondensação, ocorrendo todas de forma simultânea (Figura 4).

Figura 4 - Modelo simplificado do mecanismo de geopolimerização



Fonte: Adaptado de Duxson *et al.* (2007a)

O processo inicia com a dissolução da fonte de aluminossilicatos sólidos por hidrólise alcalina, com produtos de reação hidratados como NaOH ou KOH, produzindo espécies de aluminato e silicato, formando assim o $[M_z (AlO_2)_x (SiO_2)_y \cdot MOH \cdot H_2O]$ em gel. Os sólidos de aluminossilicato reagem com a solução formando uma camada de gel na superfície. Essa estrutura de gel, composta pelo ligante aluminossilicato e a água, é considerada bifásica. Com a gelificação, o sistema continua a se reorganizar, aumentando a formação do gel, resultando na rede tridimensional de aluminossilicato comumente atribuída aos geopolímeros. Quando a fase de gel solidifica, as partículas de silicato de alumínio são unidas pelo gel que atua como um aglutinante. A durabilidade e resistência do geopolímero é desenvolvida na etapa de gelificação (Deventer; Provis; Duxson, 2012; Duxson *et al.*, 2007a).

3.3 Resíduos da indústria da cerâmica vermelha

A indústria da cerâmica vermelha produz vários materiais de construção, entre eles: tijolos de vedação e estrutural, lajotas para forro, tijolos maciços, telhas, entre outros. No setor, os principais polos industriais no Brasil estão situados nos estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio de Janeiro, Minas Gerais e Rio Grande do Norte. No Brasil apresenta aproximadamente 5.600 (cinco mil e seiscentas) cerâmicas e olarias de produção de materiais cerâmicos, com uma produção mensal de 8.256.681.000 (oito bilhões e duzentos e cinquenta e seis milhões e seiscentos e oitenta e um mil) de blocos e telhas (Anicer, 2018; Berni; Bajay; Gorda, 2010).

Cerca de 30% da produção diária da indústria cerâmica vermelha acaba como resíduos (Figura 5). Assim, o volume de resíduos está aumentando diariamente, e, portanto, é necessário encontrar soluções adequadas para o gerenciamento desses resíduos cerâmicos (Magbool, 2022; Senthamarai; Devadas Manoharan, 2005)

Figura 5 - Resíduos da indústria da cerâmica vermelha na região de Assú-RN



Fonte: <https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2016/II-011.pdf>

Apesar dos resíduos serem reutilizados na indústria ceramista, esse volume reutilizado ainda é insignificante, sendo o resíduo depositados em aterros. Assim, a sua utilização em outros setores torna-se vital (Pacheco-Torgal; Jalali, 2010a) .

Os resíduos sólidos gerados durante a fabricação de telhas cerâmicas são divididos naqueles resíduos produzidos antes e depois das etapas de secagem queima. Os primeiros, geralmente consistem em sobras de misturas de argila ou peças cerâmicas quebradas que podem ser reutilizadas na produção de telhas; os segundos são geralmente descartados, porque contêm muitas impurezas para permitir sua reincorporação no processo de produção (Penteado; Viviani de Carvalho; Lintz, 2016).

Dessa forma, nas últimas décadas, diversos estudos estão relacionando à substituição de matérias-primas convencionais por resíduos, e o de cerâmica vermelha tem bastante aceitação, com resultados positivos nas propriedades dos materiais. Como substituição ao agregado, os resíduos de cerâmica têm sido amplamente utilizados na indústria da construção em argamassas de cimento, concreto e tijolos. Ulubeyli, Bilir, Artir (2017) utilizaram resíduos cerâmicos como agregado em argamassa e concreto. Verificou-se que o uso de resíduos como agregado fino/grosso é adequado, pois pode melhorar as propriedades mecânicas e de durabilidade do concreto e da argamassa. Lam, Nguyen, Nguyen (2021) utilizaram pó de resíduos de tijolos, e verificou-se melhora na resistência à compressão da argamassa a longo prazo.

Alguns autores (Dousova *et al.*, 2016; Priyatha, Jelic., 2017) sugerem a viabilidade do uso dos resíduos de cerâmica vermelha no processo de adsorção de íons tóxicos. Dousova *et al.* (2016) constataram a potencialidade do pó de resíduos de tijolos, como um sorvente de contaminantes catiônicos e aniônicos, incluindo resíduos radioativos. Priyantha, Jelić *et al.* (2017) também apresentaram resultados favoráveis de materiais cerâmicos como potenciais adsorventes para imobilização de resíduos radioativos.

Estudos sobre inertização de metais na incorporação em uma matriz cerâmica, apresentaram que a temperatura de calcinação é fator determinante para a eficiência da imobilização de metais pesados (Jordán; Montero; Pardo-Fabregat, 2021; Magalhães *et al.*, 2004, 2005). Nesse cenário, Magalhães *et al.* (2005) enfatizaram que a queima em altas temperaturas favorece a retração das partículas cerâmicas contribuindo para a criação de uma barreira física que imobiliza os metais na matriz.

O estudo de Jordán, Montero, Pardo-Fabregat (2021) teve como objetivo realizar a substituição parcial de pastas cerâmicas por dois resíduos tóxicos (As

e Pb), visando melhorar algumas propriedades da cerâmica e imobilizar metais pesados. Os resultados mostraram uma redução da absorção de água à medida que se aumenta a porcentagem de resíduo adicionado. Os testes de lixiviação mostram que a imobilização dos metais melhorou com o aumento da temperatura de queima. Acredita-se que o resultado satisfatório da imobilização é motivado pelo CaO presente na composição do material cerâmico, favorecendo para uma alta alcalinidade.

Magalhães *et al.* (2004) apresentaram o “efeito de variáveis experimentais na inertização de lamas galvânicas em cerâmicas à base de argila”. Os resultados mostraram que o mecanismo de macroencapsulamento foi eficaz para reduzir a lixiviação, pois a prensagem das amostras gerou uma barreira física, diminuindo a exposição de agentes de remoção externo, assim inibindo ou reduzindo a lixiviação.

Dessa forma, percebe-se que os resíduos de cerâmica vermelha podem ser empregados como matéria-prima na fabricação de diversos materiais, tais como argamassa, concreto, e podem ser reutilizados na indústria cerâmica vermelha. Desempenhando um papel significativo na promoção da sustentabilidade e descarte de materiais cerâmicos, mas também representa uma abordagem sustentável na produção de materiais de construção e na gestão de resíduos industriais.

3.4 O uso da cerâmica vermelha como fonte de aluminossilicatos na produção de geopolímeros

Existe uma variedade de possíveis precursores de aluminossilicatos para a produção dos geopolímeros, e suas propriedades dependem da matéria-prima utilizada. O custo das fontes de aluminossilicato, têm motivado pesquisadores a utilização de resíduos de cerâmica vermelha para a produção de geopolímeros, por serem ricos em materiais aluminossilicatos, que podem ser usados como materiais reativos (Palomo *et al.*, 1999; Tan *et al.*, 2020).

A composição química da pasta cerâmica é constituída predominantemente por sílica, SiO₂, e alumina, Al₂O₃; a proporção deve variar de acordo com a argila utilizada. Ressalta-se que a cor vermelha dos materiais

cerâmicos, é devido a alta proporção de óxido de ferro presente nas argilas (Pacheco-Torgal; Jalali, 2010b).

O metacaulim é um aluminossilicato anidro, processado a partir da calcinação a temperaturas moderadas (650–800 °C) da argila de caulim, uma argila de ocorrência natural que contém sílica e alumina em uma forma ativa (Palomo *et al.*, 1999; Sabir; Wild; Bai, 2001).

A maioria dos estudos sobre geopolímeros utiliza cinzas volantes e escória de alto-forno como fonte de aluminossilicato, devido à complexidade do produto gerado com esses materiais, as propriedades microestruturais são analisadas em menor frequência. Entretanto, o uso de metacaulim gera um material mais puro, resultando em um melhor entendimento das propriedades microestruturais do geopolímero (Duxson *et al.*, 2005).

Vários estudos apresentaram resultados satisfatórios sobre o uso da cerâmica vermelha para a produção de geopolímeros. Komnitsas *et al.* (2015a) estudaram o potencial de geopolimerização de resíduos de construção e demolição. Os resultados mostraram geopolímeros feitos com 100% do resíduo de tijolos e telhas como precursores, adquirindo resistência à compressão de 49,5 e 57,8 MPa, respectivamente, em condições de cura 80–90°C por 7 dias. Constatou-se que a alta razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das telhas (12,67), resultou em maior resistência compressiva, enquanto os tijolos têm razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (6,84) inferior, obtendo menor resistência.

Hwang *et al.* (2019) produziram pastas ativadas por álcali de alta resistência com cura à temperatura ambiente, com uso de resíduos de tijolos de cerâmica vermelha e resíduos de pó cerâmico; Na_2SiO_3 e NaOH como ativadores alcalinos e cinzas volantes e escória de alto forno granulada moída como precursores. As amostras de referência foram feitas com 100% de resíduos de tijolos e 100% de resíduos de pó cerâmico. As outras amostras continham cerca de 60% do peso total da composição dos resíduos, enquanto os 40% restantes foram completados com cinzas e escória por uma proporção variada em incrementos de 10%. Os resultados demonstraram boa trabalhabilidade, e resistência à compressão entre 36–70 MPa na cura à temperatura ambiente.

Mahmoodi *et al.* (2020) produziram geopolímeros com resíduos de tijolos de argila vermelha curados à temperatura ambiente. Nesse estudo, avaliaram as

razões molares entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variando de 6,9 a 7,7 e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ variando de 0,16 a 0,24, as propriedades frescas e mecânicas dos geopolímeros, além dos efeitos da cura em alta temperatura. Utilizando o resíduo de tijolos como precursor principal em maior porcentagem, combinado com adições de 15%, 30% e 45% cinzas volantes Classe F e C, metacaulim e escória de alto forno granulada. Os resultados mostraram que a cura a 75°C contribuiu para o aumento significativo na resistência, enquanto que a cura realizada a 100°C resultou na formação de microfissuras na pasta geopolimérica. As maiores resistências à compressão aos 28 dias foram observadas para razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual 7,1 e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,24. Constatou-se ainda que valores desequilibrados de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ pode influenciar negativamente nas propriedades estruturais.

Sarkar e Dana (2021b) apresentaram o efeito da substituição progressiva (33,3%, 50% e 66,6%) do metacaulim por RCV na produção de geopolímero, o Si/Al aumentou de 3,36 para 5,16 e o Na/Al aumentou de 0,93 para 1,38. Os resultados mostraram que o geopolímero produzido com substituição de 33,3% de metacaulim por resíduos de cerâmica vermelha possuiu resistência à compressão compatível ao geopolímero puramente à base de metacaulim.

Assim, nota-se que o uso de resíduos de cerâmica vermelha para a produção do geopolímero é uma alternativa viável, uma vez que saldos positivos nas propriedades do material são obtidos.

No Quadro 1, é apresentada uma compilação de pesquisas recentes sobre geopolímeros utilizando resíduos de cerâmica vermelha.

Quadro 1 - Pesquisas recentes sobre geopolímeros com o uso de resíduos de cerâmica vermelha.

Referência	Fonte Aluminossilicato	Razão molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	% de substituição	Temperatura de cura	Solução ativadora	Observações
(Dadsetan <i>et al.</i> , 2022)	Resíduos de tijolos, resíduos de vidro e metacaulim	Variando de 6,1 – 10,7.	25%, 50% e 75%	Temperatura ambiente	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	Os ligantes geopoliméricos com resíduo de tijolos e vidro produziram menor CO ₂ emissões que o ligante de cimento Portland até 75%.
(Ahmed; Atmaca; Khoshnaw, 2024)	Cinzas volantes e escória de alto-forno e resíduo de tijolo	-	20%, 40%, 50%, 60%, 80% e 100% substituição da cinza volante e escória por resíduo	Temperatura ambiente por 24 horas, seguido por 70°C por 24 horas.	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	A resistência à compressão e a resistência à tração diminuíram quando a escória foi completamente substituída pelo resíduo.
(Pasupathy; RamakrishnaN; Sanjayan, 2023)	Escória de alto-forno, cinzas volantes e resíduos de tijolos moídos	-	10%, 30% e 50% substituição da cinza volante por resíduo	60°C	Silicato de sódio	Estudou-se tijolos moídos como precursor para concreto geopolimérico. A resistência à compressão reduziu com substituição de resíduo superior a 10%.
(Bewa <i>et al.</i> , 2020)	Metacaulim e resíduos de tijolos queimados	-	100%	Temperatura ambiente e 60°C	Ácido fosfórico (10M)	A resistência à compressão a temperatura ambiente foi de 56,4 MPa, enquanto a 60°C foi de 32,9 MPa.
(Rovnaník <i>et al.</i> , 2018)	Geopolímero binário composto por metacaulim, resíduo de tijolo vermelho	-	0, 25, 50, 75 e 100% do MK foram substituídos por resíduo	4 h à temperatura ambiente, em seguida, curadas por 20 h a 40 °C em forno elétrico.	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	A resistência à compressão aos 7 dias foi menor na mistura com apenas resíduo. Ao substituir o resíduo por Metacaulim, a resistência aumentou de maneira linear com a quantidade crescente de Metacaulim.
(Sarkar; Dana, 2021)	Metacaulim e RCV	3.36 (100% MK) 4.07 (33,3% RCV) 4.55 (50% RCV) 5.16 (66,6% RCV)	33,3%, 50% e 66,6% substituição do metacaulim por RCV.	60°C	Silicato de sódio e hidróxido de sódio (13M)	O geopolímero com substituição de 33,3% de RCV não apresentou redução na resistência à compressão em comparação com o geopolímero puro de

						Metacaulim. No entanto, o aumento do teor de RCV resultou em diminuição da resistência.
(Mahmoodi <i>et al.</i> , 2020)	Argila vermelha; Com adições de cinzas volantes, metacaulim e escória de alto forno granulada.	6,9; 7,1; 7,3; 7,5; 7,7.	15%, 30% e 45% substituição do RCV por cinzas volantes, metacaulim e escória de alto forno granulada.	50, 75 e 100°C	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	Maiores resistências à compressão aos 28 dias, foram observadas para razão molar de SiO ₂ /Al ₂ O ₃ igual 7,1. As maiores resistências foram registradas a 75 °C
(Hwang <i>et al.</i> , 2019)	Resíduos de tijolo de argila vermelha; Cinzas volantes e escória de alto forno.	Variando: 3,49 - 4,06	100% 60%	Temperatura ambiente.	Silicato de sódio e hidróxido de sódio (10M)	Na amostra com 100% de resíduo, não ocorreu ativação. Já as amostras com 60% de resíduo demonstraram alta resistência à compressão, medida na faixa de 36–70 MPa.
(Azevedo <i>et al.</i> , 2020)	Metacaulim e RCV	Aproximadamente 4	100%	Temperatura ambiente por 24 h, seguido por 60°C ou à temperatura ambiente	Hidróxido de potássio e silicato de sódio	Amostras curadas a 60 °C apresentaram maiores valores de resistência à flexão.
(Keppert <i>et al.</i> , 2018)	Pó de moagem cerâmica de argila vermelha.	Variando entre 2,8 e 3,6	100%	Temperatura ambiente (23 °C).	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	Resistência a compressão variou de 23,3 à 38,8Mpa.
(Komnitsas <i>et al.</i> , 2015b)	Tijolos e telhas	Tijolo: 6,84 Telhas: 12,67	100%	60, 80 e 90°C durante 7 dias	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	As condições ótimas de síntese são NaOH 8–10 M, temperatura de cura 80–90 °C.

Fonte: Autoria própria, 2024.

Os estudos sobre geopolímeros demonstram que a relação molar Si/Al ideal para a imobilização de metais, melhor resistência à compressão deve ser aproximadamente 2 (Aly *et al.*, 2008; Zheng; Wang; Shi, 2010; Al-Mashqbeh, 2018). Entretanto, observou-se que para os geopolímeros a base de RCV, a relação apresentava valores mais elevados, variando de 3 a 12,67, mas com resultados satisfatórios nas propriedades dos geopolímeros (Azevedo; Strecker; Hwang *et al.*, 2019; Lombardi, 2018; Keppert *et al.*, 2018; KOMNITSAS *et al.*, 2015b; Mahmoodi *et al.*, 2021). Provavelmente devido às impurezas presentes na matéria prima, e em decorrência do processo de fabricação não apresentar um controle tecnológico adequado.

Mahmoodi *et al.* (2020) investigaram um algoritmo de mistura para otimizar as quantidades necessárias de precursor, hidróxido de sódio e silicato de sódio considerando as propriedades físicas e química do geopolímero, a base de RCV. Dessa forma, Mahmoodi *et al.* (2020) produziram geopolímeros com resíduos de tijolos de argila vermelha curados à temperatura ambiente, avaliando diferentes razões molares para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e verificando as propriedades frescas e mecânicas dos geopolímeros, e os efeitos da cura em alta temperatura. Assim, o estudo verificou que dentre as proporções estudadas, a mais eficaz foi em cura ambiente, que alcançou melhor resistência à compressão do geopolímeros a base de RCV com razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 7,1; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_3$ de 0,24 e relação L/S de 0,3. Dessa forma, utilizaremos esses parâmetros para a síntese do geopolímero. Para a determinação dos parâmetros físicos e químicos da matriz geopolimérica para a imobilização de metal, utilizou-se o estudo de Mahmoodi *et al.* (2020) como referência para os valores da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_3$ e a relação L/S (Líquido/Sólido).

Usha, Nair, Vishnudas (2016) produziram o geopolímero de resíduos de telha, e constataram que a resistência à compressão aumenta com o aumento da molaridade de NaOH até 11M. Komnitsas *et al.* (2015b) sintetizaram o geopolímero com tijolos e telhas, verificando que as condições ideais para a síntese são molaridades entre 8 à 10 M de NaOH, temperatura de cura de 80 à 90 °C e período de 7 dias de cura. Constataram ainda, que as concentrações mais baixas ou maiores de NaOH resultaram em diminuição da resistência à compressão. Baixas concentrações de NaOH não fornecem alcalinidade

suficiente na mistura, enquanto altas concentrações podem resultar em uma concentração alcalina residual que permanece sem reação e, portanto, prejudicando a resistência. Assim, como o objetivo do geopolímero em estudo é a imobilização de metais, um geopolímero com maior resistência a compressão favorecerá para o encapsulamento de metais pesados.

3.5 Geopolímeros para imobilização de metais

Alguns resíduos são considerados perigosos por conter metais pesados em sua composição, dentre eles: níquel (Ni), chumbo (Pb), cádmio (Cd), manganês (Mn), titânio (Ti), cobalto (Co), cobre (Cu). Esses metais são provenientes das indústrias das quais as matérias-primas são insumos altamente contaminantes. Assim, os resíduos que os contenham devem ser descartados de forma adequada, para evitar a contaminação do solo, ar, da água, inclusive águas subterrâneas e superficiais (Boca Santa; Soares; Riella, 2016a; Guo *et al.*, 2017a; Tian *et al.*, 2021; Xu *et al.*, 2006).

O tratamento de imobilização é uma alternativa eficaz para o descarte seguro de resíduos sólidos que contenham metais pesados, além de proteger o meio ambiente, pois essa tecnologia permite reduzir o potencial de migração dos metais pesados e alteração das propriedades físicas e químicas dos resíduos (Guo *et al.*, 2017).

Os geopolímeros se comportam de forma semelhante às zeólitas, e estes materiais são conhecidos por sua capacidade de adsorver resíduos químicos tóxicos, dessa forma, eles imobilizam os resíduos pesados dentro da matriz geopolimérica, além de atuarem como aglutinantes para converter resíduos semissólidos em um sólido adesivo (Davidovits, 1991).

Há diversos estudos sobre a síntese de geopolímeros e seu uso para a imobilização de metais pesados, em decorrência das propriedades dos geopolímeros, entre elas a alta resistência a compressão, baixa permeabilidade, durabilidade a longo prazo e resistência ao ataque ácido, favorecendo para uma maior eficiência do isolamento do metal do ambiente (Jaarsveld; DEVENTER; Lorenzenl, 1997a; Van Deventer *et al.*, 2007). Ademais, Jaarsveld, Deventer e Lorenzeni (1997b), Guo *et al.* (2017) e Fernández-Pereira *et al.*, (2018a) destacam que as pesquisas nessa linha visam encontrar uma solução para a

destinação de resíduos tóxicos das indústrias, e tem o objetivo de determinar a eficiência e o mecanismo de imobilização, além de que as propriedades físicas devem ser estáveis para que o produto final seja usual para aplicação na construção.

A imobilização de metais com o uso de geopolímeros, podem ser realizados de duas formas, por adsorção ou por encapsulamento. No primeiro, que vem sendo estudado na última década, o geopolímero é usado como material adsorvente, especificamente para remoção de metais pesados em efluentes, principalmente devido à simplicidade do processo, eficácia e baixo custo (Siyal *et al.*, 2018). O adsorvente de geopolímero é sintetizado por ativação alcalina de material de aluminossilicato seguido de processo de trituração e peneiramento para o tamanho desejado, sendo utilizado na forma de pó (Tan *et al.*, 2020b). Vários autores fizeram o uso de geopolímero como adsorvente. Al-Zboon, Al-Harashsheh, Hani (2011) sintetizaram geopolímero a partir de resíduos de cinzas volantes de carvão, utilizado como adsorvente para remoção de chumbo Pb(II) de águas residuais, apresentando ótima eficiência de remoção do metal. Panda *et al.* (2020) produziram um geopolímero de cinzas, utilizado para a remoção de íons de metais pesados como Co(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) da solução aquosa, obtendo resultados com remoção máxima dos metais de 98–99%. O segundo método de imobilização dos metais com geopolímero, é por solidificação de metais a partir da adição dos mesmos durante o processo de mistura dos reagentes, de maneira que os metais ficam quimicamente ligados.

O mecanismo de imobilização de metais pesados dentro da matriz geopolimérica é proposto pelo encapsulamento físico e interação química (Fernández-Pereira *et al.*, 2018b; Guo *et al.*, 2017b; Xu *et al.*, 2006). No encapsulamento físico, uma partícula de metal pesado fica presa dentro da matriz ou adsorvida na superfície do geopolímero. Na interação química, um cátion de metal pesado é ligado à estrutura do geopolímero com uma função de balanceamento de carga, os metais pesados são transformados em espécies menos solúveis ou formas menos tóxicas (Guo *et al.*, 2017b; Kiventerä *et al.*, 2018b).

Acredita-se que o mecanismo se dá em três etapas gerais, nas quais duas são etapas químicas enquanto a terceira é uma etapa física: (1) íons metálicos são levados para a rede de geopolímeros; (2) íons metálicos são ligados à

estrutura para equilíbrio de cargas; e (3) um precipitado contendo metais pesados é fisicamente encapsulado (Zheng; Wang; Shi, 2010a).

A imobilização eficiente depende das condições de reação e das propriedades dos materiais de partida, tais como a razão molar Si/Al e a reatividade das fases cristalinas ou da fração amorfa do precursor de aluminossilicato (Kiventerä *et al.*, 2018b) estando fortemente relacionada também à microestrutura do ligante, no que diz respeito à distribuição do tamanho e formato dos poros (Zhang *et al.*, 2008).

A razão molar Si/Al interfere nas propriedades físicas da matriz do geopolímero e na capacidade de imobilização de metais (Kiventerä *et al.*, 2018b). Com base nessa influência Al-Mashqbeh (2018) estudou o mecanismo de imobilização de ânions de metais pesados ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) na matriz de geopolímero, e concluiu que a razão molar ideal para a lixiviação mínima é Si/Al igual a 2, pois a diminuição ou aumento desse valor resultou em redução expressiva na eficiência de imobilização de ânions metálicos e íons totais e formação de fases cristalinas na superfície do geopolímero.

Aly *et al.* (2008a) estudaram geopolímeros à base de metacaulim com razões molares variando de Si/Al 1,5 - 4,0 e Na/Al igual a 1 para imobilização de resíduos nucleares, o resultado apresentou que a relação Si/Al ideal deve ser próxima a 2 e que o Na/Al deve ser próximo a 1.

Zheng, Wang, Shi (2010a) concluíram que o aumento na razão Si/Al favorece para o aumento dos poros, assim o teor excessivo de silício solúvel enfraquece a ligação da matriz geopolimérica. Nota-se que a razão molar Si/Al ideal para uma imobilização eficiente deve ser aproximadamente 2, pois proporções muito elevadas podem causar um efeito negativo nas propriedades na matriz do geopolímero.

Uma compilação de pesquisas recentes sobre aplicações de geopolímeros na imobilização de metais pesados por meio da solidificação dos metais, encontram-se exposta no Quadro 2.

Quadro 2 - Pesquisas recentes sobre aplicações de geopolímeros na imobilização de metais pesados.

Referência	Metais Pesados / Método	Precursor	Ativador Alcalino	Eficiência de imobilização
(Ji; Su; Pei, 2020b)	Cd, Pb e Zn (Presente no chorume de resíduos sólidos urbanos)	Metacaulim; Resíduos de tratamento de água potável à base de alumínio /ferro.	Vidro de água (teor de sólidos de 34,0%, Na ₂ teor de O de 7,07%, SiO ₂ teor de 26,94%); NaOH; Ativador composto de módulo: 1,5	Cd (99,58-99,72%) Pb (98,34-98,75%) Zn (97,79-99,07%).
(Ji; Pei, 2019a)	Cd, Pb e Zn (Presente no chorume de resíduos sólidos urbanos)	Resíduos de tratamento de água potável; Cinzas de incineração de resíduos urbanos.	Na ₂ SiO ₃ NaOH Módulo de 1,5	Cd (99,55-99,74%) Pb (99,43-99,75%) Zn (99,76-99,88%)
(Kiventerä <i>et al.</i> , 2018b)	As, V, Sb, Cr, Cu, Ni, Zn e Mn (Presente nos Rejeitos de mina de ouro)	Metacaulim; Escória de alto forno.	NaOH Na ₂ SiO ₃	As (>93%) V(>80%) Sb (>95%) Cr, Cu, Ni, Zn e Mn (>98%)
(Guo <i>et al.</i> , 2017b)	Pb	Cinza volante	NaOH Na ₂ SiO ₃	Pb (> 98,9%)
(Yunsheng <i>et al.</i> , 2007a)	Pb e Cu	Escória de alto-forno; Metacaulim.	NaOH ; Na ₂ SiO ₃ . Razão molar de SiO ₂ para Na ₂ O de 3,2	Cu (98,67-99,66%) Pb(99,27 -99,84%)
(Xu <i>et al.</i> , 2006)	Cu, Cd , Cr e Pb	Cinza volante; Metacaulim	KOH K ₂ SiO ₃	Cu, Cd , Cr e Pb A eficiências de imobilização de Pb e Cr são melhores do que Cu e Cd.
(Boca Santa; Soares; Riella, 2016)	Pb, Cr, Sn, Ni, Zn e Fe. (Resíduos industriais das indústrias)	Cinzas inferiores; metacaulim em uma razão de 2:1	NaOH e KOH nas concentrações de 8 e 12 M na composição de Na ₂ SiO ₃	Pb e Fe apresentaram valores S/I acima de 99,99% Cr, Sn, Ni, Zn > 95%

	de placas de circuito impresso)			
(Yang <i>et al.</i> , 2022)	Pb, Cu, Zn, Cl e Cr	Metacaulim; resíduos sólidos urbanos incinerados.	Na ₂ SiO ₃ ; NaOH	Pb (83,7% - 100%); Zn (74,0%- 94,81%) Cu (97,01% - 97,37%) Cr (> 90%)

Fonte: Autoria própria, 2024.

De acordo com os estudos, nota-se que os metais mais citados são Cu, Pb, Cd e Cr, e que a eficiência de imobilização dos metais pesado em matrizes de geopolímeros é superior a 95%, mostrando-se ser uma alternativa viável.

O cobre é um dos metais mais estudados na imobilização de metais. Um estudo realizado por Van Jaarsveld; Van Deventer; Lorenzen (1998) sobre a imobilização de Cu em geopolímeros derivados de cinzas volantes, apresentou que esse metal pode ser imobilizado em geopolímeros por encapsulamento físico, ligação química e adsorção.

O cobre é metal amplamente utilizado, desde a indústria metalúrgica ao setor agrícola. Utilizado na transmissão de energia, fabricação de equipamentos eletroeletrônicos e aparelhos domésticos; na construção civil em coberturas; além do uso no tratamento de água, na composição de pesticidas agrícolas.

O cobalto é amplamente empregado em diversas indústrias, incluindo baterias, petroquímica, mineração e produção de corantes. No entanto, a ingestão excessiva desse metal resultar em desconfortos na pele, asma, perda de peso, pneumonia, vômitos e diarreia. Além disso, o cobalto pode ser transferido da mãe para o feto durante a gravidez e do leite para o bebê durante a amamentação, se ingerido em quantidades excessivas. Devido a esses efeitos adversos do cobalto, nos últimos anos, tem havido um aumento nos esforços para reduzir a poluição por cobalto em águas residuais industriais (Kara *et al.*, 2018).

Por consequência, há um grande volume de resíduos gerados, e a poluição por metais pesados é um dos problemas ambientais mais críticos nas últimas décadas. O cobre, em particular, apresenta sérios problemas devido ao seu uso industrial e agrícola, que apesar do acúmulo no solo ser gradual pode ocasionar diversos problemas na qualidade das águas das subsuperfícies e na cadeia alimentar, comprometendo a sustentabilidade do meio ambiente, além de

causar sérios riscos à saúde humana. (Fernandes; Henriques, 1991; Lucia Silveira *et al.*, 2008).

Efluentes industriais frequentemente contêm diversos contaminantes tóxicos, como materiais orgânicos, metais pesados e corantes (Dey *et al.*, 2021). Resíduos sólidos, incluindo escória metalúrgica, lodo galvânico, lodo de curtume e cinzas de incineradores de resíduos urbanos, são considerados perigosos devido à presença desses metais. A disposição inadequada pode causar poluição do ar, solo e água, destacando a necessidade de alternativas de tratamento para reduzir o impacto ambiental (Guo *et al.*, 2017c).

O tratamento de imobilização é uma eficaz solução para mitigar os riscos ambientais de resíduos sólidos com metais pesados, reduzindo a possível migração desses metais por meio de alterações nas propriedades físicas e químicas dos resíduos. (Guo *et al.*, 2017c).

Alguns métodos de imobilização foram desenvolvidos nas últimas décadas, tais como o uso de biossorvente para tratar as águas residuais, (Dey *et al.*, 2021), processo de precipitação química (Yan *et al.*, 2014), a tecnologia COSMOS (Colloidal Silica Medium to Obtain Safe inert) baseado na inertização com uso de sílica coloidal como estabilizante metálico, que dispensa tratamento térmico (Guarienti *et al.*, 2014), e o método eletroquímico para tratamento de efluentes industriais contendo íons de metais pesados (Tran *et al.*, 2017). processo de solidificação/estabilização à base de cimento (Heidarzadeh; JEBELI; Taslimi, 2017; Ouhadi; Yong; Deiranlou, 2021) e solidificação/estabilização em geopolímero (Boca Santa; Soares; Riella, 2016; Muhammad *et al.*, 2019; Pu *et al.*, 2021)

A solidificação de resíduos perigosos consiste na mistura de resíduos com um aglutinante para melhorar as propriedades físicas e imobilizar contaminantes que podem ser prejudiciais ao meio ambiente. Esse processo busca aprimorar as propriedades de engenharia, como a redução da permeabilidade e o aumento da resistência. Enquanto a estabilização concentra-se nas alterações químicas dos poluentes, com o objetivo de eliminar ou minimizar sua lixiviação para controlar a liberação de substâncias tóxicas (Minocha; Jain; Verma, 2003; Pu *et al.*, 2021)

Comparadas a outras tecnologias, a solidificação/estabilização pode ser adequada para todos os tipos de contaminantes e não exige processamento

adicional antes do descarte. Atualmente, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos reconhece este método como a melhor tecnologia disponível para o tratamento de resíduos perigosos devido à sua confiabilidade e alta eficiência (Gu *et al.*, 2023; Luo *et al.*, 2022; Ouhadi; Yong; Deiranlou, 2021).

A solidificação/estabilização à base de cimento é frequentemente empregada, o desafio associado a esse método é a precipitação causada pelos metais pesados, que retarda a hidratação do cimento. Além disso, há preocupações relacionadas à produção de cimento, incluindo o alto consumo de energia, elevada pegada de carbono, emissões de CO₂ e poluentes atmosféricos (Chen *et al.*, 2019; Minocha; Jain; Verma, 2003; Ouhadi; Yong; Deiranlou, 2021).

O geopolímero tem sido reconhecido para exibir uma ampla variedade de propriedades e características. É mais fácil de produzir em comparação com o material cimentício tradicional do cimento Portland, apresentando vantagens como alta eficiência de solidificação/estabilização, alta taxa de aproveitamento de resíduos sólidos, processos simplificados e considerações ambientais (Guo; Hu; Shi, 2014; Luo *et al.*, 2022; Muhammad *et al.*, 2019), evidenciando a crescente aceitação e investigação nesse campo, reforçando o potencial positivo dos geopolímeros para a imobilização de metais.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nos próximos tópicos, serão descritos os materiais e métodos utilizados na análise de caracterização da matéria-prima, na síntese do geopolímero e na sua caracterização, abrangendo tanto as condições sem a presença de metais pesados quanto aquelas com a adição destes elementos.

4.1 Materiais

4.1.1 Precursor geopolimérico

Para a síntese do geopolímero, foi utilizado como precursor reacional o resíduo da indústria da cerâmica vermelha (RCV), obtido das construções da Universidade Federal do Pernambuco, campus Acadêmico do Agreste (CAA), Caruaru.

4.1.2 Hidróxido de sódio

Na solução ativadora utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) PA em micropérolas da empresa Dinâmica - Química Contemporânea.

4.1.3 Metais pesados para a imobilização

Como metais pesados foi utilizado o cobre (Cu) na forma de Cloreto de Cobre II Dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), da empresa Vetec - Química Fina, com pureza mínima de 99,0% e o cobalto (CO) na forma de Cloreto de Cobalto II (OSO) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), da empresa Dinâmica - Química Contemporânea Ltda, com pureza mínima de 98,0%.

Os sais foram dissolvidos no mínimo de água e adicionados à pasta de geopolímero à base de RCV após a mistura da solução ativadora com o precursor. A quantidade de íons Cu^{2+} e Co^{2+} adicionada foi de 0,1%, 0,3% e 0,5 % em relação à massa do geopolímero.

A solução do metal foi adicionada à pasta de geopolímero à base de RCV após a mistura da solução ativadora com o precursor, em concentração de 0,1%, 0,3% e 0,5 % em relação à massa do geopolímero.

4.1.4 Água destilada e deionizada

A água destilada e deionizada utilizadas foram resultantes do Laboratório de Química (LQ) da UFPE, campus Acadêmico do Agreste (CAA), Caruaru.

4.2 Métodos

4.2.1 Beneficiamento do Resíduo de Cerâmica Vermelha - RCV

Os tijolos obtidos nas obras da Universidade Federal de Pernambuco foram fragmentados para serem submetidos ao processo de moagem a seco em um Moinho de Bolas Planetário PM 100 da marca Retsch, com o objetivo de transformar os fragmentos do RCV em pó. Foram utilizadas 8 esferas, tempo de moagem de 15min, e velocidade de 650rpm. Após este processo, o pó do RCV foi peneirado na peneira de #200 (0,075mm) e coletado o passante (Figura 6).

Figura 6 - Etapas de preparação do RCV

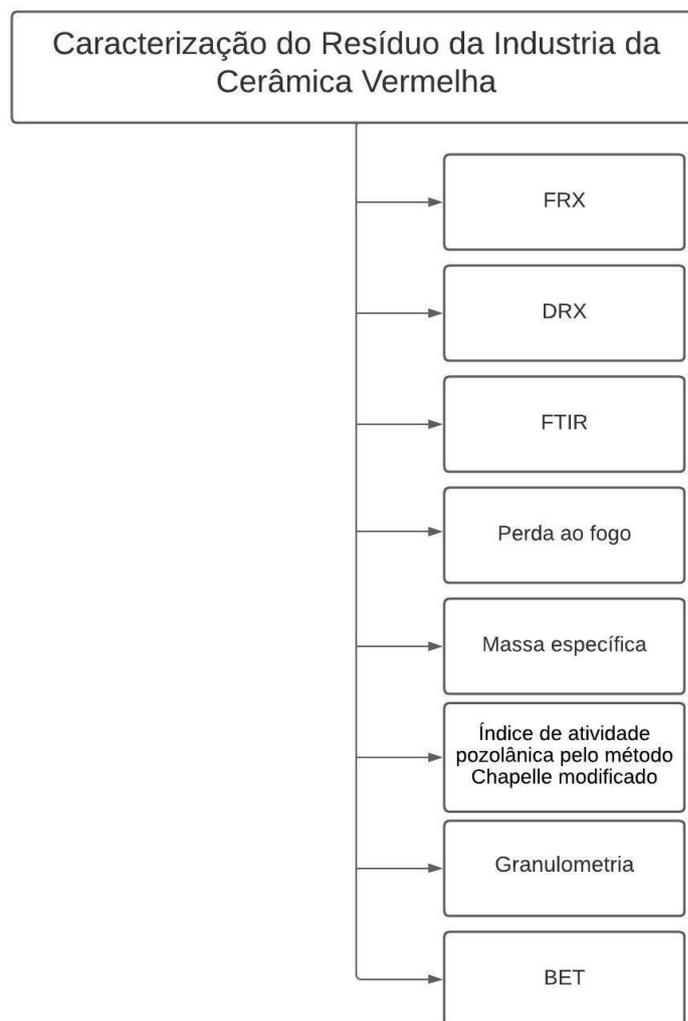


Fonte: Autoria própria, 2024

4.2.2 Caracterização do RCV

Após o beneficiamento, o resíduo de cerâmica vermelha foi caracterizado por: perda ao fogo, massa específica, índice de atividade pozolânica pelo método de Chapelle modificado, composição química por Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), granulometria a laser e ensaio de Área Superficial (BET) (Figura 7).

Figura 7 - Fluxograma da metodologia de caracterização do resíduo de cerâmica vermelha



Fonte: Autoria própria, 2024

4.2.2.1 Ensaio de perda ao fogo

O ensaio de perda ao fogo foi realizado para quantificar a perda de massa do material após a etapa de queima. Para a realização do ensaio, secou-se a amostra a 110 °C, até constância de massa, garantindo que a amostra esteja completamente livre de umidade para o ensaio. Em seguida, a amostra foi resfriada em um dessecador, para permitir que a amostra alcance a temperatura ambiente, evitando a absorção de umidade do ambiente. Após essa etapa, pesou-se 1,000 g da amostra do RCV e transferiu-se para o cadinho previamente tarado. Em seguida, colocou-se a amostra na mufla, em 950 °C, até a constância da massa, depois esperou-se esfriar em um dessecador e pesou-se a amostra. A diferença entre a massa inicial e a massa após a queima representa a perda de massa da amostra durante o ensaio.

A perda ao fogo foi calculada pela equação:

$$PF = \frac{(Ma - Mr)}{Ma} \times 100$$

Onde:

PF = perda ao fogo, em %;

Ma = massa da amostra antes da queima, em g;

Mr = massa do resíduo após a queima, em g.

4.2.2.2 Massa específica

Para a obtenção da massa específica do RCV, foi realizado o ensaio conforme a ABNT NBR 16605/2017 - Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica, por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier, e querosene como fluido.

Na realização do ensaio, encheu-se o frasco de Le Chatelier, com querosene, com auxílio do funil de haste longa, até o nível entre as marcas correspondentes a 0 e 1 cm³. Colocou-se o frasco no banho de água por 30 min para equalização das temperaturas. Em seguida registrou-se a primeira leitura (V1), e colocou-se 55g do RCV com o auxílio do funil de cano curto, provocando o deslocamento do líquido. Por fim, tampou-se o frasco e girou-se suavemente

para a retirada das bolhas de ar formadas. Colocou-se novamente o frasco no banho de água durante no mínimo 30 min, e registrou-se a leitura final (V2).

A massa específica do material foi calculada pela seguinte equação:

$$\rho = \frac{m}{V2 - V1}$$

Onde:

ρ : é a massa específica do material ensaiado, expressa em gramas por centímetro cúbico (g/cm³);

m : é a massa do material ensaiado, expressa em gramas (g);

V : é o volume deslocado pela massa do material ensaiado expresso em centímetros cúbicos (cm³), onde V1 é a leitura inicial, e V2 é a leitura final.

4.2.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X foi empregada com o objetivo de analisar a amorficidade e/ou presença de fases cristalinas no RCV. As amostras foram analisadas no difratômetro de Raios-X modelo MiniFlex 600 da Rigaku, com as seguintes condições de operação: radiação CuK α (40 kV/15 mA), velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados no intervalo de 2 θ de 5 a 80°.

4.2.2.4 Espectrometria Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para a análise química dos elementos do RCV, utilizou-se da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X para identificar os elementos presentes na amostra e determinar quantitativamente cada elemento, utilizando um espectrômetro modelo Primini, da marca Rigaku. A amostra foi analisada na forma de pastilha prensada.

4.2.2.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada para identificar e caracterizar as diversas ligações químicas presentes no precursor. Os espectros de infravermelho foram adquiridos por meio de um espectrômetro FTIR Shimadzu Prestige-21.

Para realizar o procedimento, a amostra, previamente triturada, foi prensada sob alta pressão para formar uma pastilha, utilizando KBr (Brometo de potássio) na proporção de 99% de KBr para 1% da amostra. Posteriormente, essa pastilha foi inserida no espectrômetro FTIR para a realização da análise.

4.2.2.6 Índice de atividade pozolânica pelo método Chapelle modificado

Este ensaio foi realizado com o objetivo de avaliar a reatividade do resíduo e indiretamente estimar a disponibilidade dos aluminossilicatos, existentes para reação de geopolimerização. Para determinar o índice de atividade pozolânica do resíduo de cerâmica vermelha, empregou-se o método de Chapelle modificado, conforme estabelecido pela norma ABNT NBR 15895 (2010) sobre Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modificado.

A medição do consumo de Ca(OH)_2 neste ensaio fornece uma indicação da capacidade da pozolana em reagir com a cal, consumindo-a durante o processo de hidratação. Esse procedimento envolve a agitação de uma mistura contendo 1,0g de resíduo de cerâmica vermelha (RCV) e 2,0g de óxido de cálcio (CaO) em 250 mL de água, mantendo-a sob agitação por um período de 16 ± 2 horas, a uma temperatura de $(90 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

O índice de atividade pozolânica é então calculado com base no teor de cálcio fixado na amostra de resíduo de cerâmica vermelha em relação à quantidade inicial de cálcio disponível na cal adicionada.

O resultado do ensaio é expresso em $\text{mg Ca(OH)}_2/\text{g}$, e é obtido com a resolução da conforme a Equação 2:

$$I_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{28(V_3 - V_2)F_c}{M_2} \cdot 1,32$$

Onde:

$I_{\text{Ca(OH)}_2}$: índice de atividade pozolânica, mg;

V_3 : volume de HCl consumido no ensaio utilizando apenas o CaO , mL;

V_2 : volume de HCl consumido no ensaio com a amostra, mL;

F_c : fator de correção do HCl;

M_2 : é a massa do material pozolânico, g.

4.2.2.7 *Ensaio de Área Superficial - BET (Brunauer-Emmett-Teller)*

A área superficial do RCV foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), uma técnica utilizada na físico-química para determinar a área superficial específica de um material, especialmente sólidos porosos como catalisadores e adsorventes. Este método faz uso do gás nitrogênio a uma temperatura controlada de 77,3 K (Mohan; Jayaraman; Bhattacharyya, 2020). A análise foi realizada no Laboratórios Multiusuários em Nanotecnologia do CETENE, utilizando o analisador de área superficial ASAP 2440 e gás adsorvente N₂.

4.2.2.8 *Análise Granulométrica*

A determinação da distribuição granulométrica das partículas do resíduo de cerâmica vermelha foi realizada com o objetivo de avaliar e caracterizar o tamanho das partículas do precursor. A análise foi conduzida por meio de difração de raio laser, utilizando o equipamento CILAS 1090 SECO, com faixa de medição de 0,10 µm - 500,00 µm e 100 classes.

4.2.3 *Síntese do geopolímero*

Para a síntese dos geopolímeros, foi utilizado como precursor o resíduo de cerâmica vermelha - RCV, e solução ativadora de hidróxido de sódio.

Inicialmente, a solução ativadora foi preparada com hidróxido de sódio (NaOH), que foi dissolvido em água destilada, com concentrações de 10 mol/L e 14 mol/L. Após repouso por 24 horas a temperatura ambiente na capela, o NaOH foi utilizado na síntese do geopolímero.

Em seguida, a solução ativadora foi adicionada ao resíduo de cerâmica vermelha em pó. Após a mistura, os metais (Cu²⁺ e Co²⁺) foram incorporados à pasta geopolimérica nas concentrações adequadas e vertidos em moldes cilindros de PCV (2,5X5cm). Os corpos de prova foram cobertos com filme plástico na superfície de abertura, prevenindo assim evaporação da água.

Foram produzidos geopolímeros de referência, sem adição de metal, e geopolímeros com adição de íons de cobre e cobalto em três diferentes

concentrações (0,1%, 0,3%, 0,5%) e sob diferentes condições de cura: em temperatura ambiente, em estufa a 60°C e 80°C durante as primeiras 24 horas. Também se verificou a concentração de NaOH (10M e 14M).

No Quadro 3, é possível observar a identificação para cada tipo de amostra dos geopolímeros sintetizados. Foram produzidos 10 corpos de prova de cada amostras, todas moldadas em cilindros de PVC com dimensões de 2,5 cm x 5 cm.

A amostra "RefNaOH10MCA", por exemplo, é o geopolímero de referência, sem adição de metal, produzido com NaOH 10 mol/L, e cura realizada ao ar livre, à temperatura ambiente. Já a amostra "0,1CuNaOH10M60°C", é o geopolímero que foi adicionado 0,1% de Cu²⁺ em relação a massa total, NaOH 10 mol/L, e cura realizada em estufa a 60°C, durante as primeiras 24 horas. Após esse período, o geopolímero completou a cura de 7 e 28 dias até a realização do ensaio de resistência a compressão, ao ar livre, em temperatura ambiente.

Quadro 3 - Descrição das amostras de geopolímeros sintetizados.

Amostra	Concentração de NaOH (Mol/L)	Condição de cura	Metal
RefNaOH10MCA	10	Ao ar, em temperatura ambiente	0
0,1CuNaOH10MCA	10	Ao ar, em temperatura ambiente	0,1% Cu ²⁺
0,3CuNaOH10MCA	10	Ao ar, em temperatura ambiente	0,3% Cu ²⁺
RefNaOH10M60°C	10	Em estufa a 60°C, durante as primeiras 24 horas	0
0,1CuNaOH10M60°C	10	Em estufa a 60°C, durante as primeiras 24 horas	0,1% Cu ²⁺
0,3CuNaOH10M60°C	10	Em estufa a 60°C, durante as primeiras 24 horas	0,3% Cu ²⁺
RefNaOH10M80°C	10	Em estufa a 80°C, durante as primeiras 24 horas	0
0,1CuNaOH10M80°C	10	Em estufa a 80°C, durante as primeiras 24 horas	0,1% Cu ²⁺
0,3CuNaOH10M80°C	10	Em estufa a 80°C, durante as primeiras 24 horas	0,3% Cu ²⁺
0,5CuNaOH10M80°C	10	Em estufa a 80°C, durante as primeiras 24 horas	0,5% Cu ²⁺

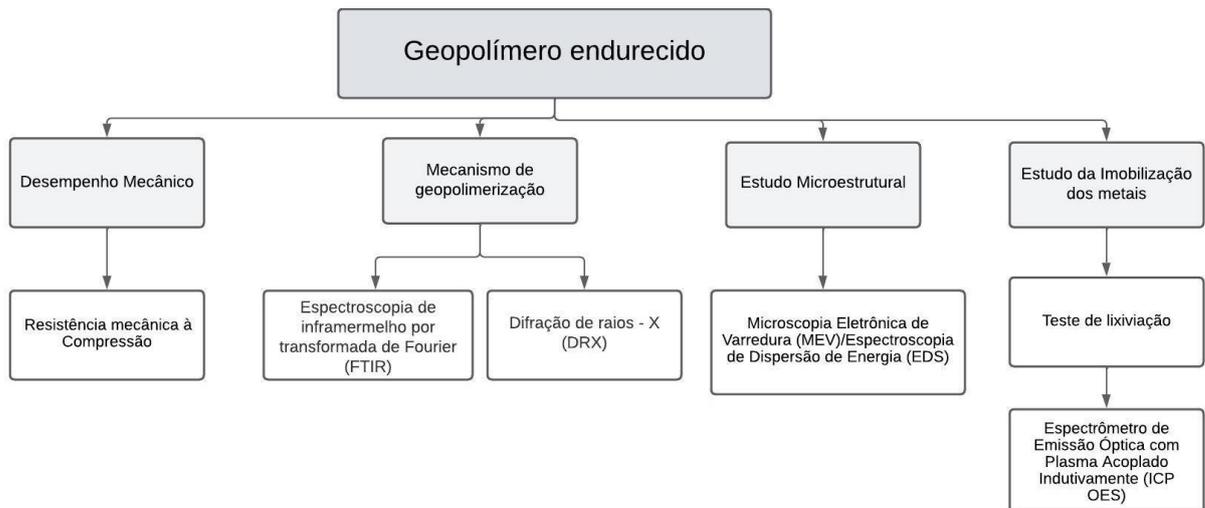
0,1CoNaOH10M80°C	10	Em estufa a 80°C, durante as primeiras 24 horas	0,1% Co ²⁺
0,3CoNaOH10M80°C	10	Em estufa a 80°C, durante as primeiras 24 horas	0,3% Co ²⁺
0,5CoNaOH10M80°C	10	Em estufa a 80°C, durante as primeiras 24 horas	0,5% Co ²⁺
RefNaOH14M60°C	14	Em estufa a 60°C, durante as primeiras 24 horas	0
0,1CuNaOH14M60°C	14	Em estufa a 60°C, durante as primeiras 24 horas	0,1% Cu ²⁺
0,3CuNaOH14M60°C	14	Em estufa a 60°C, durante as primeiras 24 horas	0,3% Cu ²⁺
RefNaOH14M80°C	14	Em estufa a 80°C, durante as primeiras 24 horas	0
0,1CuNaOH14M80°C	14	Em estufa a 80°C, durante as primeiras 24 horas	0,1% Cu ²⁺
0,3CuNaOH14M80°C	14	Em estufa a 80°C, durante as primeiras 24 horas	0,3% Cu ²⁺

Fonte: Autoria própria, 2024.

4.2.4 Caracterização do Geopolímero

O geopolímero endurecido foi caracterizado, avaliando o desempenho mecânico por meio de ensaios de resistência à compressão. O mecanismo de geopolimerização foi analisado através de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios X (DRX), identificando as fases cristalinas e ligações químicas formadas. Estudos microestruturais com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) foram realizados. Por fim, a eficiência de imobilização dos metais foi avaliada por meio de testes de lixiviação e análise por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)(Figura 8).

Figura 8 - Fluxograma da metodologia de ensaios realizados no geopolímero endurecido



Fonte: Autoria própria, 2024.

4.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

A análise por microscopia eletrônica de varredura dos geopolímeros teve como objetivo obter a caracterização morfológica desses materiais, identificando possíveis poros e fissuras. O ensaio foi conduzido utilizando amostras da superfície da região fraturada resultante do teste de resistência mecânica à compressão, sem a aplicação de tratamento superficial.

4.2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier será empregada para caracterizar o geopolímero, visando evidenciar a formação do geopolímero na presença de metal pesado. Isso será realizado por meio da análise das bandas de absorção características da reação de geopolimerização.

Os espectros de infravermelho foram adquiridos por meio de um espectrômetro FTIR Shimadzu Prestige-21 (abrangendo a faixa espectral de 4000 a 500 cm^{-1} , com um ganho de 1 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 40 varreduras).

4.2.4.3 Difração de Raios – X (DRX)

A Difração de Raios-X foi realizada nos geopolímeros com o objetivo de analisar a estrutura cristalográfica dos materiais, permitindo a identificação das fases cristalinas e da amorficidade. Foram analisados geopolímeros de referência, sem metal, e os geopolímeros com adição de metal (Cu^{2+} e Co^{2+}).

As amostras foram analisadas na forma de pó usando difratômetro de Raios-X modelo MiniFlex 600 da Rigaku, com as seguintes condições de operação: radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV/15 mA), velocidade do goniômetro de $0,02^\circ$ 2θ por passo com tempo de contagem de 10,0 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2θ .

4.2.4.4 Resistência mecânica à Compressão

Foram moldados 10 corpos de prova para cada amostra, destinados à realização do ensaio de resistência mecânica à compressão, realizado aos 7 e 28 dias, sendo cinco corpos de prova rompidos em cada período. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 2,5 x 5 cm, produzidos em moldes de PVC e cobertos com material de látex para evitar a evaporação da água. A cura foi realizada em diferentes condições, alguns corpos de prova foram submetidos à cura ambiente, enquanto outros foram mantidos em estufa a 60°C durante as primeiras 24 horas. Após esse período, os geopolímeros foram submetidos à cura ao ar livre, em temperatura ambiente, até completar 7 e 28 dias para a realização do ensaio de resistência a compressão.

Os corpos de prova foram ensaiados na Universidade Potiguar – UnP, utilizando uma prensa Elétrica com Módulo Eletrônico da marca EMIC, modelo PC 200 C.

4.2.5 Ensaio de lixiviação

O teste de lixiviação foi realizado nos geopolímeros para verificar a eficiência de imobilização do cobre e cobalto na matriz geopolimérica, conforme a ABNT NBR 10005 (2004).

As amostras que foram submetidas ao ensaio foram aquelas que apresentaram melhor desempenho e aspecto visual. Incluíram as amostras com molaridade de 10M de NaOH e cura em estufa a 80°C durante as primeiras 24 horas. Estas amostras englobaram as de referência, sem metal, e amostras contendo 0,1%, 0,3%, e 0,5% de cobre e cobalto (RefNaOH10M80°C, 0,1CuNaOH10M80°C, 0,3CuNaOH10M80°C, 0,5CuNaOH10M80°C, 0,1CoNaOH10M80°C, 0,3CoNaOH10M80°C e 0,5CoNaOH10M80°C).

As amostras foram reduzidas a um diâmetro máximo de 9,5 mm por meio de trituração. Posteriormente, foram inseridas em um frasco contendo a solução de extração nº 2 (solução de ácido acético glacial) e submetidas a agitação em um agitador rotatório a 30 rpm durante 18 horas. Após essa etapa, as amostras passaram por um processo de filtração a vácuo, resultando na separação do extrato lixiviado, que foi posteriormente utilizado para análise.

O lixiviado foi submetido à análise por meio da Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) a fim de determinar a presença de íons metálicos de cobre e cobalto. A instrumentação empregada nessa análise foi um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) da Agilent Technologies, modelo 5100.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos tópicos subsequentes, serão expostos e analisados os resultados referentes à caracterização do resíduo de cerâmica vermelha, assim como serão abordadas as análises que envolvem a caracterização e desempenho das amostras dos geopolímeros sintetizados.

5.1 Caracterização do resíduo de cerâmica vermelha

5.1.1 Massa específica do RCV

No ensaio de Le Chatelier, identificou-se que o RCV possui massa específica equivalente a 2,30 g/cm³, sendo 13% menor do que o valor alcançando por outros autores (Azevedo *et al.*, 2020; Medeiros *et al.*, 2016), que foi de 2,60 g/cm³. Apesar de todos os resíduos serem de origem brasileira, mas provenientes de diferentes localidades, Azevedo *et al.*, (2020) da indústria cerâmica do distrito cerâmico de Campos dos Goytacazes, RJ; Medeiros *et al.*, (2016) de olarias da região de Prudentópolis, PR; e o resíduo deste estudo é do Pernambuco. Sabendo-se que o setor de cerâmica vermelha no Brasil não apresenta um controle rigoroso de processamento térmico, isso sugere que a diferença de massa específica pode estar relacionada às distintas temperatura na produção dos materiais cerâmicos. Além disso, o tratamento térmico do precursor pode influenciar na reatividade do geopolímero (Böke *et al.*, 2006).

5.1.2 Fluorescência de Raios X do RCV

Na Tabela 1, são apresentados os resultados da composição dos principais óxidos encontrados no precursor, que é o resíduo de cerâmica vermelha obtido pelo método de Fluorescência de Raios X.

Tabela 1 - Composição química do RCV

ÓXIDOS	(%)
SiO ₂	63,27
Al ₂ O ₃	21,89
Fe ₂ O ₃	5,76
K ₂ O	4,10
CaO	1,13
TiO ₂	0,88
Na ₂ O	0,55
Outros óxidos	1,06
Perda ao fogo	1,36

Fonte: Autoria própria, 2024

Os resultados indicam que o RCV é composto por 63,27% de SiO₂ e 21,89% de Al₂O₃, elementos fundamentais para o processo de geopolimerização. Devido à sua maior quantidade de sílica em comparação com outros precursores, isso promove a formação de geopolímeros com uma proporção sílica/alumina mais elevada, eliminando a necessidade de fontes adicionais de sílica. Isso reduz a dependência de fontes suplementares, como silicato, resultando em uma minimização de custos e impactos ambientais associados à matéria-prima. Geopolímeros de resíduos de cerâmica vermelha, são geopolimerizados mais facilmente, uma vez que eles têm alto teor de SiO₄ e AlO₄ e baixo teor de CaO (Komnitsas *et al.*, 2015; Tan *et al.*, 2020). A perda ao fogo do RCV foi de 1,36%, resultante da evaporação da água residual.

No estudo de Robayo *et al.* (2016), foi encontrada uma composição química semelhante, com 65,9% de SiO₂, 20,01% de Al₂O₃ e 9,1% de Fe₂O₃. Tuyan, Andiç-çakir, e Ramyar (2018) também apresentaram quantidades parecidas, com 66,15% de SiO₂ e 15,36% de Al₂O₃ e 5,98% de Fe₂O₃. No entanto, (MAHMOODI *et al.*, 2021) apresentaram valores mais baixos, com 60,31% de SiO₂, 15,61% de Al₂O₃ e 7,72% de Fe₂O₃. Komnitsas *et al.*, (2015) realizou estudos com o uso de telhas e de tijolos, alcançando valores distintos. A telha obteve 70,54% de SiO₂ e 9,8% de Al₂O₃, enquanto o tijolo 57,70% de SiO₂ e 14,95% de Al₂O₃. Essas variações nas composições podem ser atribuídas às divergências na composição química da argila utilizada como matéria-prima na indústria da cerâmica vermelha, uma vez que são argilas provenientes de diferentes localidades, além da presença de impurezas.

5.1.3 Índice de atividade pozolânica

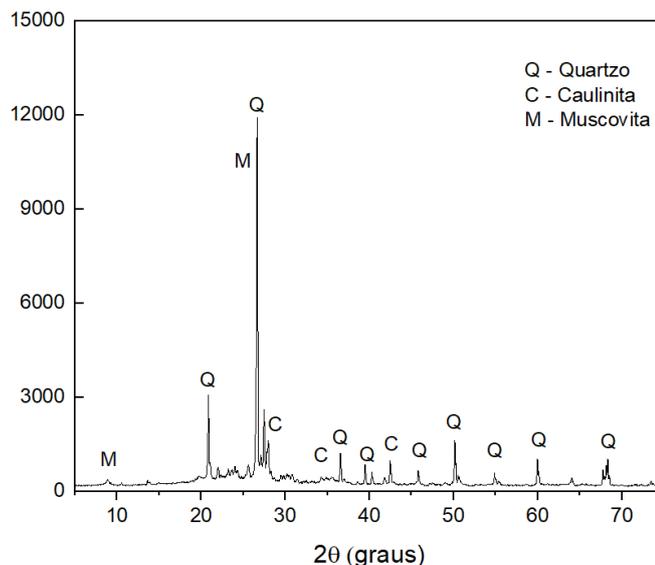
A ABNT NBR 12653 (2014) apresenta alguns parâmetros para classificar se um material é pozolânico ou não. De acordo com a norma, se o material apresentar um somatório de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ superior a 70%, pode ser classificado como pozolânico. O somatório destes óxidos no RCV alcançou 90,92%, ultrapassando o limite estabelecido para a classificação como material pozolânico de acordo com a norma. Além disso, conforme a norma, o percentual de perda ao fogo, deve ser inferior a 10% para classificar como um material reativo, e a perda ao fogo do RCV foi de 1,36%. Nestes critérios, o RCV pode ser considerado um material com atividade pozolânica, pois está em conformidade com os requisitos estabelecidos pela norma.

No entanto, o resultado obtido no ensaio Chappelle Modificado para o RCV usado neste trabalho foi de 125,27 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ para o consumo da amostra, o que é inferior ao valor estabelecido na NBR 15895:2010. Conforme a norma, o índice de atividade pozolânica deve ser maior ou igual a 750 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$. No entanto, Barobio e Bindat (1997) e Böke *et al.*, (2006) afirmaram que o pó de cerâmica vermelha tem potencial de atividade pozolânica devido à destruição da rede cristalina quando grupos hidroxila estruturais de argilominerais são perdidos com altas temperaturas durante a produção. É possível que a qualidade do tratamento térmico para fabricação do tijolo cerâmico, utilizado na produção do RCV, não tenha alcançado temperaturas suficientemente elevadas para permitir as alterações nos arranjos cristalinos dos argilominerais na massa cerâmica. Portanto, esses argilominerais podem não estar tão reativos quanto poderiam, dada a elevada disponibilidade de sílica, alumina e óxido de ferro.

5.1.4 Difração de raio – X

Por meio da difração de raios-X, foram identificadas as fases cristalinas do resíduo de cerâmica vermelha. Na Gráfico 1, são apresentados os difratogramas de raios-X do RCV. Os dados foram obtidos por meio das cartas cristalográficas indexadas em *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), com referências: 16331 (Quartzo - SiO_2), 80082 (Caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e 74608 (Muscovita - $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$).

Gráfico 1 - Difração de raio - X do RCV



Fonte: Autoria própria, 2024

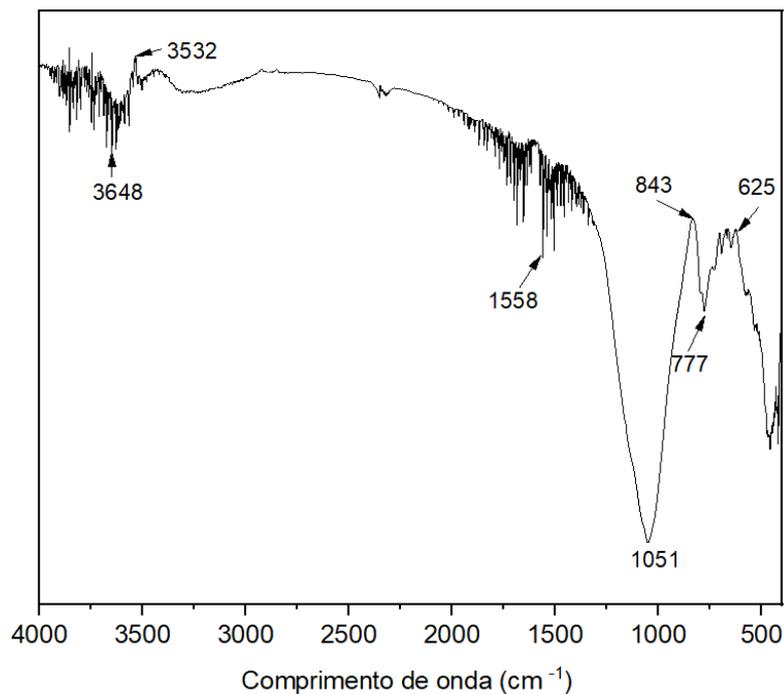
No difratograma apresenta que o material possui um descolamento na região próxima aos valores de 2θ entre 15° e 35° , caracterizando a presença de fase amorfa.

Os picos de difração identificados evidenciam a presença de fases cristalinas, sendo o quartzo (SiO_2) a fase cristalina predominante, representado no gráfico pela letra “Q”. Os principais picos característicos do Quartzo (SiO_2) foram observados em torno dos ângulos de varredura 2θ próximos a 20° , 26° , 50° , 60° e 70° . Além disso, é possível identificar a caulinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), representada pela letra “C” e muscovita [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$] identificada pela letra “M”.

5.1.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de absorção no infravermelho do RCV pode ser observado no Gráfico 2.

Gráfico 2 – FTIR do resíduo de cerâmica vermelha (RCV).



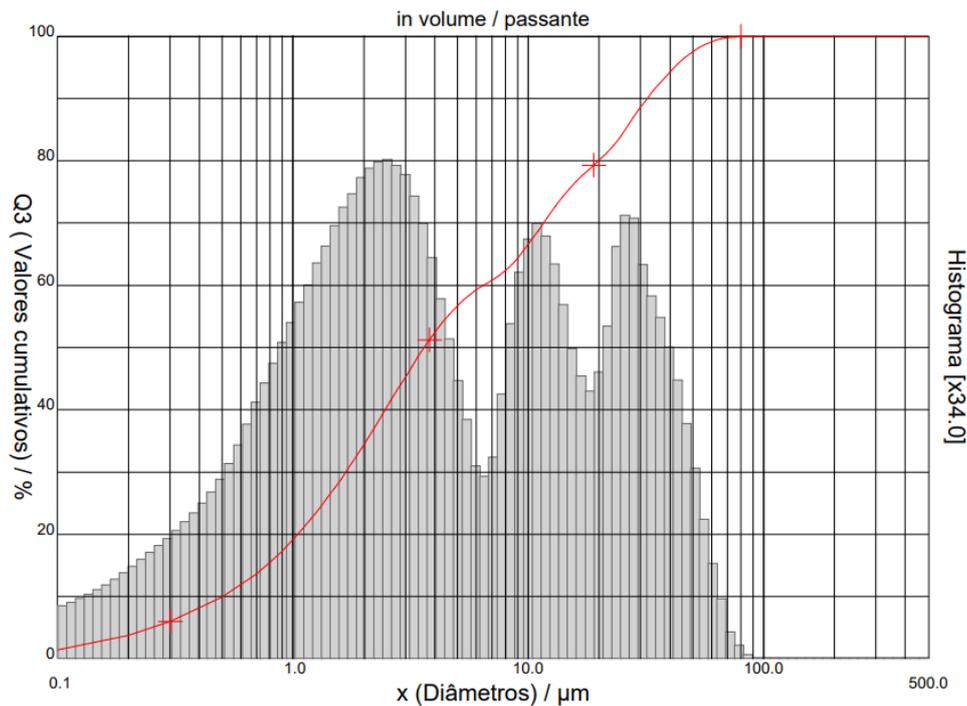
Fonte: Autoria própria, 2024

Com relação aos espectros obtidos, as bandas 460cm^{-1} , 625cm^{-1} e 777cm^{-1} correspondem às vibrações de flexão Si-O-Si, O-Si-O e às ligações planas Si-O e Al-O. Já a banda em 1050cm^{-1} está relacionada às vibrações de alongamento Si-O de SiO_4 e vibrações de alongamento assimétricas T-O-Si (Komnitsas *et al.*, 2015b; Robayo *et al.*, 2016; Van Jaarsveld *et al.*, 2002). Portanto, a maioria das bandas está relacionada às ligações de Si-O e Si-O-Al, que são os principais óxidos determinados pelo ensaio de FRX e em concordância com a presença de quartzo e caulinita identificados no DRX.

5.1.6 Distribuição granulométrica e área superficial específica do RCV

A análise de distribuição granulométrica do resíduo de cerâmica vermelha pode ser visualizada na Figura 9 e Tabela 2, apresentando os dados obtidos na análise das curvas granulométricas.

Figura 9 - Distribuição granulométrica do resíduo de cerâmica vermelha (RCV)



Fonte: Autoria própria, 2024

Tabela 2 – Diâmetro médio do resíduo de cerâmica vermelha (RCV)

Material	D10% (μm)	D50% (μm)	D90% (μm)	Dmédio (μm)
Resíduo de cerâmica vermelha	0,50	3,61	31,99	10,72

*D10% - 10% das partículas abaixo deste diâmetro; D50% - 50% das partículas abaixo deste diâmetro; D90% - 90% das partículas abaixo deste diâmetro.

Fonte: Autoria própria, 2024

É possível verificar que o RCV apresenta uma fração maior de partículas finas, com um diâmetro médio de $10,72\mu\text{m}$. Ademais, observa-se que 90% das partículas possuem um diâmetro inferior a $31,99\mu\text{m}$, e 50% das partículas possuem um diâmetro de $3,61\mu\text{m}$.

Keppert *et al.*, (2018) sintetizou geopolímeros com RCV, apresentando valores de $d_{50\%}$ de 41- 42 μm . Já Mahmoodi *et al.*, (2021) estudaram telhas cerâmicas recicladas, obtendo um diâmetro médio de 15,5 μm , e nos resíduos de tijolos reciclados, 19,9 μm . Robayo-Salazar; Rivera; Mejía de Gutiérrez (2017), também sintetizaram geopolímeros, obtendo tamanhos médios das partículas de material cerâmico de 24,25 μm . Dessa forma, de acordo com a literatura, a granulometria está adequada para a síntese de geopolímeros.

Conforme destacado por Konmitsas *et al.* (2007), a granulometria da matéria-prima é um dos fatores de maior influência na resistência à compressão dos geopolímeros. Partículas mais finas possuem uma área superficial significativamente maior, o que acelera o processo de geopolimerização, contribuindo para valores mais elevados de resistência à compressão. Segundo o estudo do mesmo autor, frações menores que 150 μm ($d_{50} < 15 \mu\text{m}$) resultaram em maiores valores de resistência à compressão dos geopolímeros.

A cinética de reação na síntese de materiais geopoliméricos é significativamente influenciada pelo tamanho das partículas do precursor. Aumentar a área superficial das partículas melhora a reatividade, otimizando assim o processo de geopolimerização (Mendes *et al.*, 2021).

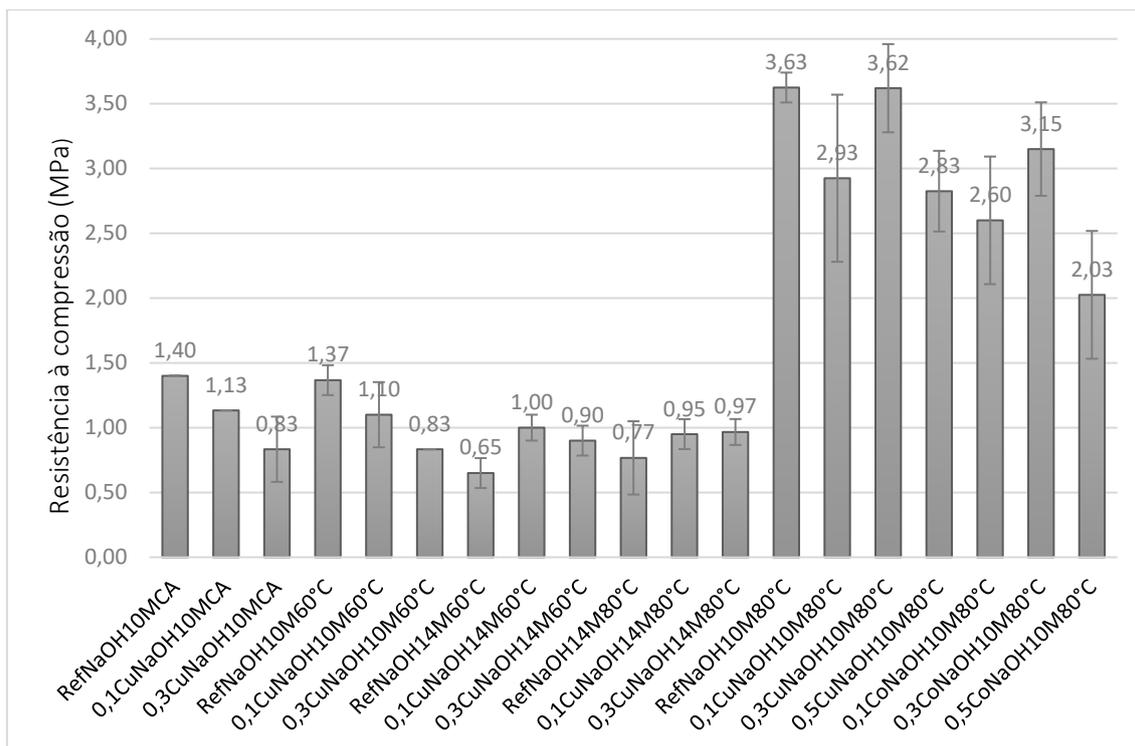
A área superficial específica do resíduo de cerâmica vermelha, determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) para ensaio de área superficial, foi de 4,52 m^2/g . Outros estudos apresentaram valores divergentes, como Mendes *et al.*, (2021), que indicou área superficial específica de 10,2 m^2/g e Mahmoodi *et al.*, (2021) apresentou área superficial de resíduo de 0,85 m^2/g , enquanto Ahmed, Atmaca, Khoshnaw (2024) encontrou área superficial do resíduo de apenas 0,38 m^2/g .

5.2 Caracterização dos geopolímeros

5.2.1 Resistência à compressão dos geopolímeros

No Gráfico 3, são apresentados os resultados da resistência à compressão dos geopolímeros com idade de 28 dias de cura.

Gráfico 3 - Resistência à compressão aos 28 dias dos geopolímeros.



Fonte: Autoria própria, 2024

Conforme evidenciado no Gráfico 3, observa-se um aumento na resistência à compressão com o incremento da temperatura de cura. Este resultado evidencia a importância da cura aquecida quando se usa precursores de baixa reatividade, sendo o aquecimento a 80°C essencial para o ganho de desempenho mecânico. Os geopolímeros que passaram pelo processo de cura em temperatura ambiente e a 60°C em estufa apresentaram uma resistência menor em comparação à matriz que foi curada a 80°C. Conforme evidenciado por Shoaie *et al.*, (2019), temperaturas de cura mais elevadas aceleraram o processo de geopolimerização.

Constatou-se um desempenho inferior com o aumento da concentração de NaOH, de 10M para 14M. Concentrações elevadas da solução alcalina podem resultar em agrupamento residual de álcalis, prejudicando a reação e levando a uma diminuição na resistência à compressão (Komnitsas; Zaharaki, 2007). Usha *et al.*, (2016) também constatou que a resistência à compressão

diminuiu com o aumento da molaridade devido à redução da reação de polimerização.

As condições ideais de síntese foram alcançadas com a cura a 80°C em estufa nas primeiras 24 horas e uma concentração de 10 mol/L de NaOH. Este cenário resultou em uma resistência de 3,63 MPa para as amostras RefNaOH10M80°C, destacando-se como a configuração mais eficaz entre as amostras do estudo. No entanto, esse valor de resistência ainda é considerado baixo em comparação com outros estudos (Komnitsas; Zaharaki, 2007; Sarkar; Dana, 2021a; TuyaN; Andiç-Çakir; Ramyar, 2018). Contudo, é importante destacar que, embora esses autores também tenham utilizado o RCV como material precursor, as condições experimentais adotadas foram distintas das aplicadas em nossa proposta, a qual utilizou exclusivamente o RCV.

Conforme indicado por Pasupathy, Ramakrishnan e Sanjayan (2023), observou-se um aumento na resistência à compressão com a incorporação de até 10% de pó de resíduo de tijolo. No entanto, o incremento no teor de resíduos de tijolos resultou em uma redução na resistência à compressão.

No estudo de Komnitsas *et al.* (2015), que utilizou telhas como precursor, também foi constatado que as condições ótimas de síntese foram NaOH 10 M e temperatura de cura de 80 °C, alcançando as melhores resistências à compressão.

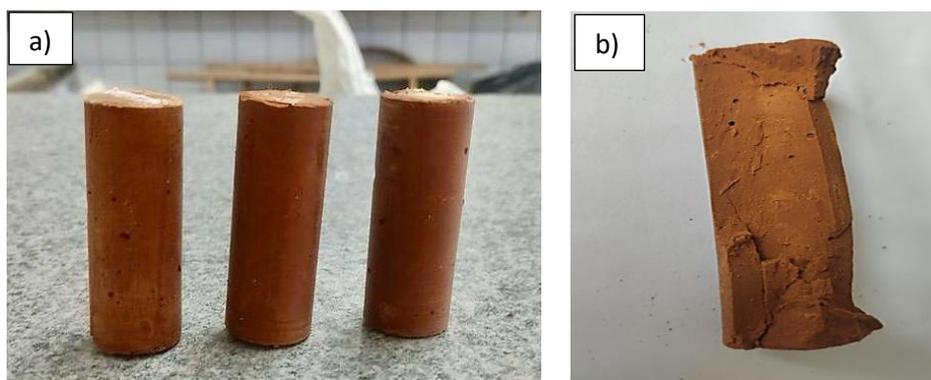
Pode-se observar que a inclusão de metais pesados exerce certa influência na resistência à compressão dos geopolímeros à base de RCV. Ao analisar os resultados das amostras de melhor desempenho, curadas em estufa a 80°C e com uma concentração de NaOH de 10M, percebe-se uma redução na resistência mecânica quando 0,1% e 0,5% de Cu e Co são incorporados à matriz geopolimérica. No entanto, na matriz contendo 0,3% de cobre, não foi observada nenhuma alteração em relação à amostra de referência, mantendo-se como a mais resistente quando comparada às adições de 0,1% e 0,5%. Por outro lado, o geopolímero com a incorporação de 0,3% de cobalto apresentou uma leve redução na resistência, embora tenha se destacado como a mais resistente entre as matrizes adicionadas com cobalto.

Há um grande desvio padrão nos resultados, o que impede afirmar com certeza que os íons de cobre contribuem para o desempenho mecânico, embora seja provável que sejam incorporados na rede geopolimérica sem causar danos.

Em contrapartida, os íons de cobalto parecem reduzir a resistência mecânica, possivelmente devido à formação de uma microestrutura mais heterogênea, conforme observado no MEV. Esta heterogeneidade sugere que os íons de cobalto adotam outros arranjos estruturais, não detectados pelo DRX, uma vez que foram incorporados em baixas concentrações.

Os geopolímeros curados à temperatura ambiente (RefNaOH10MCA, 0,1CuNaOH10MCA e 0,3CuNaOH10MCA), produzidos com uma concentração de 10 mol/L de NaOH, não demonstraram um bom desempenho, exibindo um aspecto úmido, conforme pode ser verificado na Figura 10 – a) os geopolímeros antes do ensaio de resistência à compressão e a imagem b) após o rompimento do corpo de prova.

Figura 10 – a) Geopolímero de cura realizada ao ar livre, à temperatura ambiente, antes do ensaio de resistência à compressão b) Corpo de prova após o ensaio de resistência à compressão.



Fonte: Autoria própria, 2024

Os geopolímeros produzidos com a mesma concentração de NaOH anterior, porém com cura realizada em estufa a 60°C (RefNaOH10M60°C, 0,1CuNaOH10M60°C e 0,3CuNaOH10M60°C), também não apresentaram uma

resistência à compressão significativa e ainda exibiram um aspecto úmido, conforme pode ser observado na Figura 11.

Figura 11 - Geopolímero "RefNaOH10M60°C" após o ensaio de resistência à compressão



Fonte: Autoria própria, 2024

Para as amostras de geopolímero com concentração de 14 mol/L de NaOH e cura realizada em estufa a 60°C, durante as primeiras 24 horas, constatou-se uma resistência à compressão ainda mais baixa, 0,65MPa para a amostra de referência "RefNaOH14M60°C" e uma maior umidade no corpo de prova (Figura 12).

Figura 12 - Corpo de prova do geopolímero de referência "RefNaOH14M60°C".

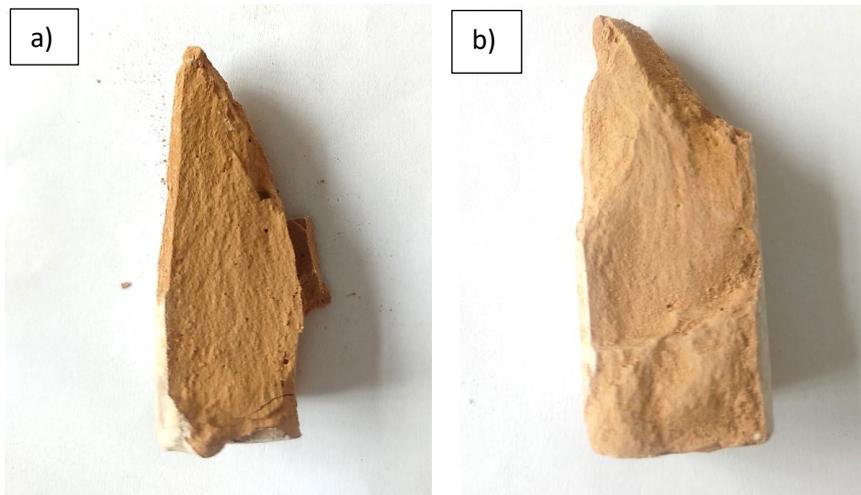


Fonte: Autoria própria, 2024

Para as amostras de geopolímero com uma concentração de 10 mol/L de NaOH e cura em estufa a 80°C nas primeiras 24 horas, observou-se um aumento

na resistência. Em contraste com as outras matrizes, essas amostras exibiram uma aparência completamente secas, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Amostras fraturadas resultante do ensaio de resistência a compressão. a) RefNaOH10M80°C b) 0,1CoNaOH10M80°C

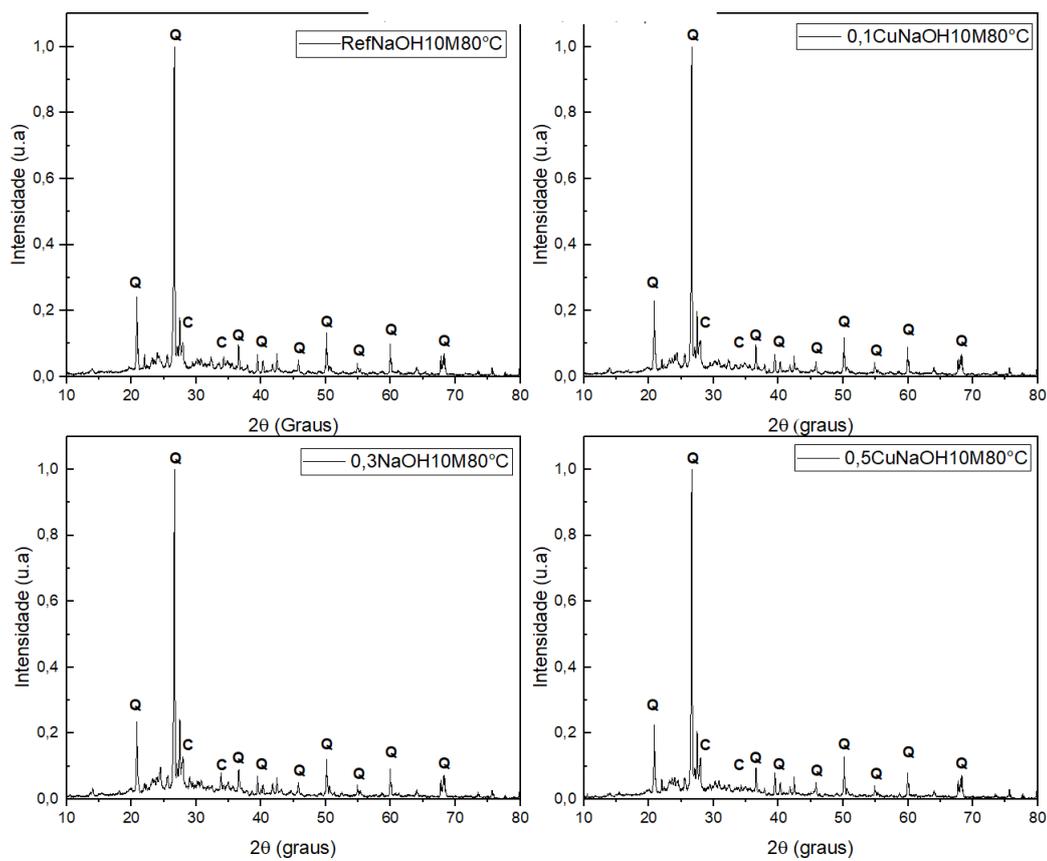


Fonte: Autoria própria, 2024

5.2.2 Difração de raios – X (DRX) dos geopolímeros

Nas Figuras 14 e 15, são apresentados os difratogramas de Raios X dos geopolímeros sintetizados. Observa-se que os padrões de difração dos geopolímeros permaneceram semelhantes aos do resíduo de cerâmica vermelha. Conforme também foi observado por Somna *et al.*, (2011), esses padrões indicam que a formação de produtos geopoliméricos foi reduzida, resultando em baixas resistências.

Figura 14 - Difratogramas das amostras de geopolímero com adição dos íons Cu^{2+} .



Fonte: Autoria própria, 2024.

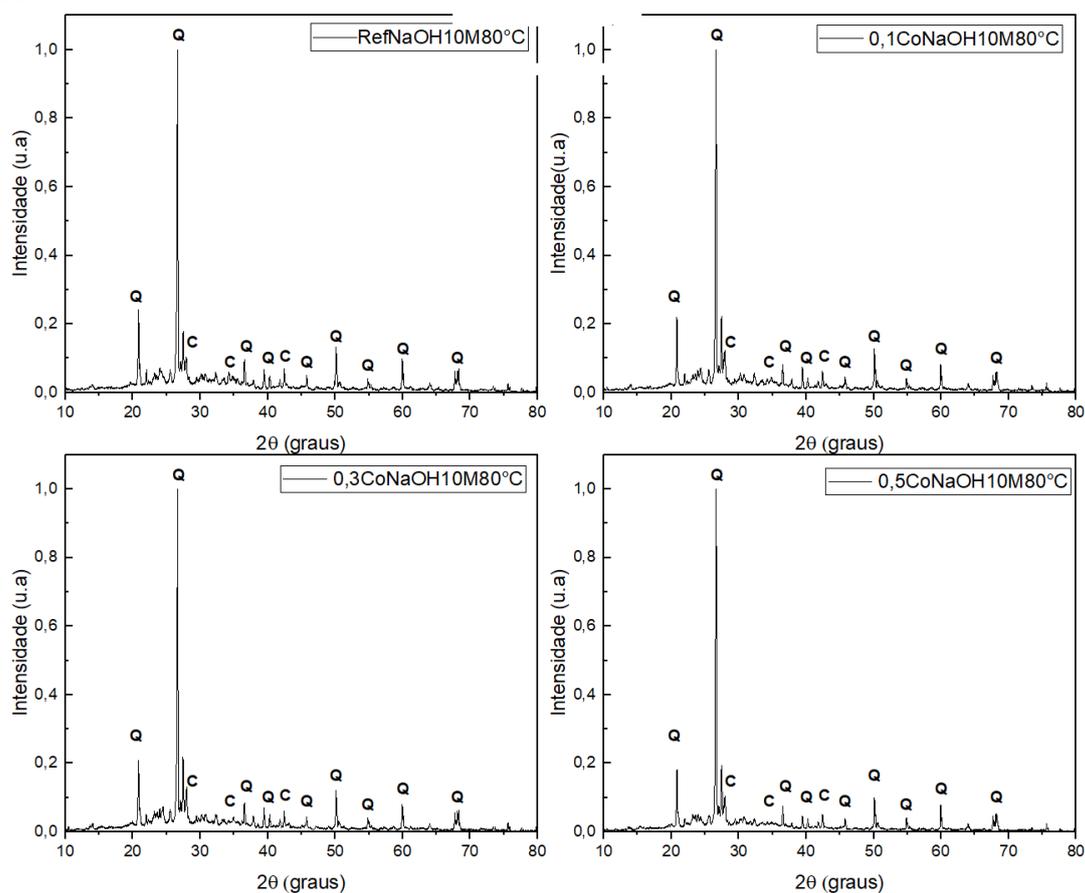
Identificaram-se pequenas variações na altura dos picos e a manifestação de alguns picos cristalinos ao comparar o difratograma do RCV com as amostras de geopolímero. Entretanto, uma das características distintivas da geopolimerização é a ocorrência de alterações notáveis nos picos após a ativação e formação da matriz. Nesse processo, a maior parte da fase cristalina do precursor desaparece, evidenciando a transição para a fase amorfa, característica de um geopolímero. Isso indica que o silicato de alumínio cristalino foi geopolimerizado, resultando na formação de um geopolímero amorfo durante a síntese (Komnitsas *et al.*, 2015b; Somna *et al.*, 2011).

Fases cristalinas não reagidas ou parcialmente reagidas, também foram detectadas em outras pesquisas com geopolímeros sintetizados com resíduos cerâmicos (Keppert *et al.*, 2018; Komnitsas *et al.*, 2015b; Tuyan; Andiç-Çakir; Ramyar, 2018).

Nos resultados dos difratogramas de todas as amostras de geopolímeros, sem metal e com adição de íons Cu^{2+} e Co^{2+} , observa-se à presença de uma

baixa amorficidade deslocada na região próxima a valores de 2θ entre 20° e 35° . É importante observar que não há picos de difração atribuíveis às fases de cobre ou cobalto, o que pode sugerir que estes metais foram incorporados à rede geopolimérica. Esta interação pode ser relacionada a fixação destes elementos.

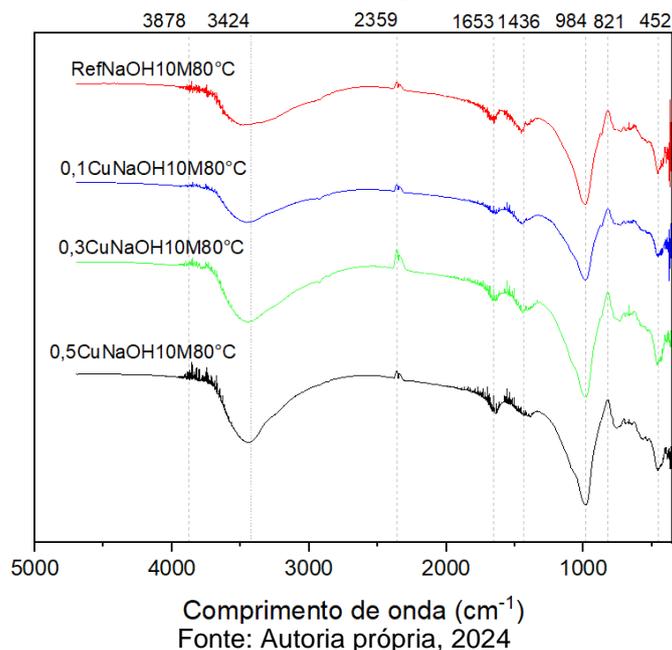
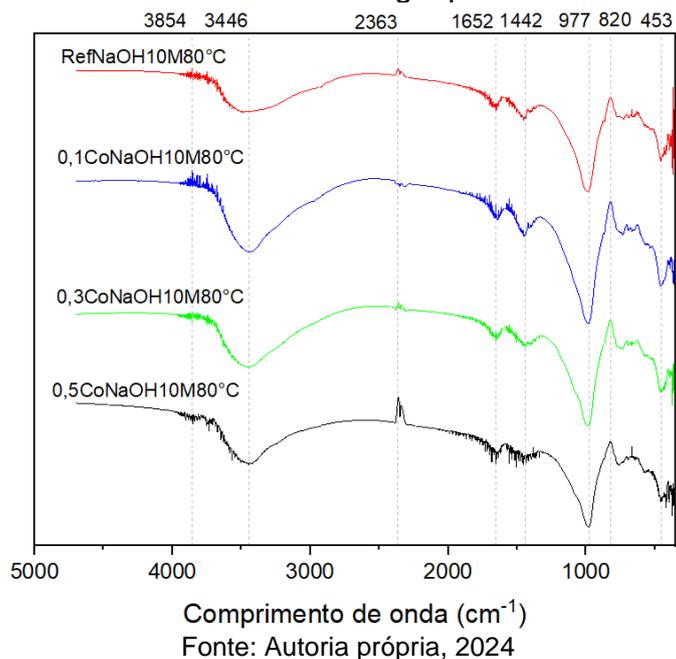
Figura 15 - Difratomogramas das amostras de geopolímero com adição dos íons Co^{2+} .



Fonte: Autoria própria, 2024.

5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Nos Gráficos 4 e 5 apresentam as bandas de absorção no infravermelho, as quais foram obtidas por meio da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier nas amostras das matrizes geopoliméricas sintetizadas, de referência, sem adição de metal e com adição dos íons Cu^{2+} e Co^{2+} .

Gráfico 4 – FTIR das amostras de geopolímero com íons Cu^{2+} Gráfico 5 - FTIR das amostras de geopolímero com íons Co^{2+} 

É possível observar que os espectros das diversas amostras de geopolímeros exibem padrões de bandas semelhantes.

As bandas detectadas em torno de 453cm^{-1} em todos os espécimes são devidas às ligações planas Si–O e Al–O, bem como às vibrações Si–O–Si e O–Si–O (Tchakouté *et al.*, 2016; Van Jaarsveld; Van Deventer; Lukey, 2002).

A banda em $977\text{-}984\text{ cm}^{-1}$, presente em todas as amostras de geopolímero, constitui a principal impressões digitais da matriz geopolimérica. Essa banda é atribuída às vibrações de estiramento de Si–O de SiO_4 e às

vibrações assimétricas de estiramento T–O–Si durante a geopolimerização. Essas bandas indicam a formação de uma fase gel de aluminossilicato amorfo, resultante da dissolução do RCV em condições altamente alcalinas. (Huang *et al.*, 2016; Komnitsas *et al.*, 2015b; Tchakouté *et al.*, 2016; Van Jaarsveld; Van Deventer; Lukey, 2002). A banda localizada na faixa de 1442 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento da ligação O-C-O indicando a presença de carbonatos, que se sugere ocorrer devido à carbonatação atmosférica (Panias; Giannopoulou; Perraki, 2007; Peltre *et al.*, 2014).

As amostras exibem bandas na faixa de $3424 - 3878\text{ cm}^{-1}$ e a banda em 1652 cm^{-1} , sugerindo a presença de moléculas de água retidas em cavidades da estrutura ou absorvida devido durante o processo de geopolimerização. Esta ocorrência resulta do aumento na presença de hidroxilas, da alcalinidade e da dissolução das partículas precursoras (Huang *et al.*, 2016; Ji; Pei, 2019b; Mahmoodi *et al.*, 2021; Tchakouté *et al.*, 2016).

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

Os geopolímeros produzidos com RCV foram analisadas mediante análises de MEV e EDS em amostras fraturadas, para analisar a sua microestrutura. Foram analisadas apenas as amostras de geopolímero preparadas com NaOH 10 mol/L e cura em estufa a 80°C durante as primeiras 24 horas, por terem fornecido os melhores resultados mecânicos.

As imagens obtidas são apresentadas na Figura 16. Na micrografia da amostra “RefNaOH10M80°C”, é possível observar uma matriz não homogênea, na qual observa-se um material poroso com inclusões mais densas. A imagem sugere que a reação de geopolimerização não atingiu o estágio máximo e pode explicar o desempenho mecânico menor do que o observado com outros precursores mais reativos como escória de alto forno.

Na estrutura de todos os geopolímeros com a adição dos íons Cu^{2+} e Co^{2+} , é evidente a presença de pequenas partículas não uniformes e soltas, possivelmente decorrentes de elementos que não participaram da reação de geopolimerização, conforme foi evidenciado nos resultados do DRX. Também foi observado a presença de partículas não reagidas nos estudos de (Pasupathy;

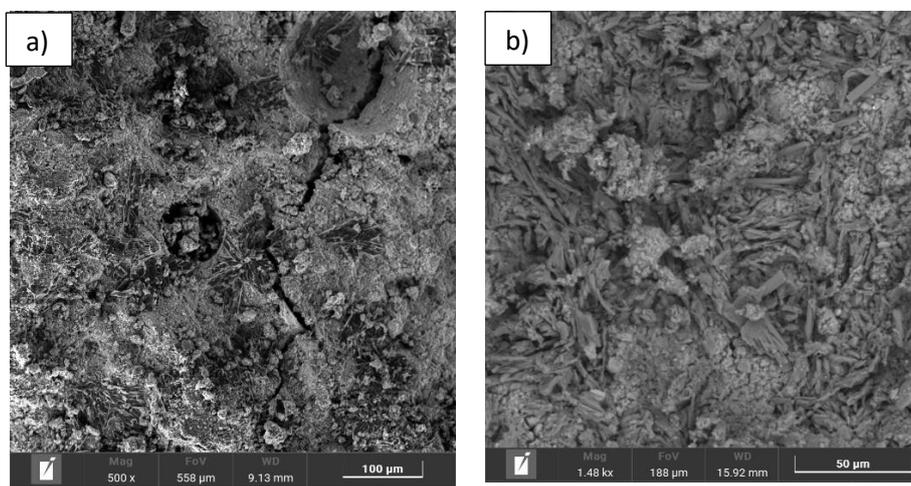
Ramakrishnan; Sanjayan, 2023; Sarkar; Dana, 2021a; Tuyan; Andiç-Çakir; Ramyar, 2018) que também utilizaram resíduo de cerâmica vermelha como precursor.

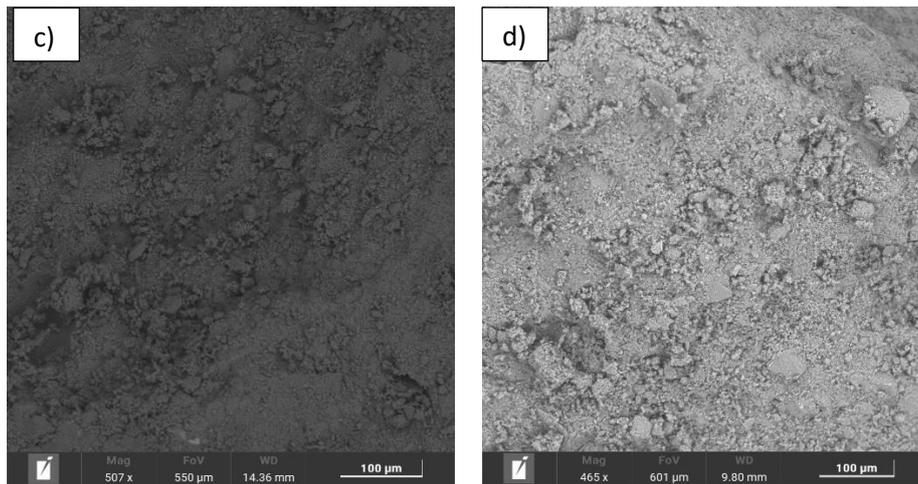
Conforme Pasupathy, Ramakrishnan e Sanjayan (2023), foi identificado que, à medida que o percentual de resíduo de tijolo aumentava, observou-se uma morfologia menos densa e fragmentada, com uma quantidade maior de partículas de resíduo de tijolo não reagido. Este efeito foi mais visível na amostra que 50% adição de resíduos de tijolos em relação ao total de precursores.

De acordo com Sarkar e Dana (2021), o RCV reage de forma incompleta durante o processo de geopolimerização, resultando em uma matriz menos amorfa em comparação com o geopolímero à base de metacaulim.

A formação de microestrutura de baixa qualidade, provavelmente ocasionada pela presença de microfissuras, algumas partículas não reagidas e vazios, dificulta a evolução estrutural para uma matriz mais homogênea e densa (Mahmoodi *et al.*, 2021).

Figura 16 - Micrografia do MEV das amostras de geopolímero com adição dos íons Cu^{2+} . a) “RefNaOH10M80°C”. b) “0,1CuNaOH10M80°C”. c) “0,3CuNaOH10M80°C”. d) “0,5CuNaOH10M80°C”.





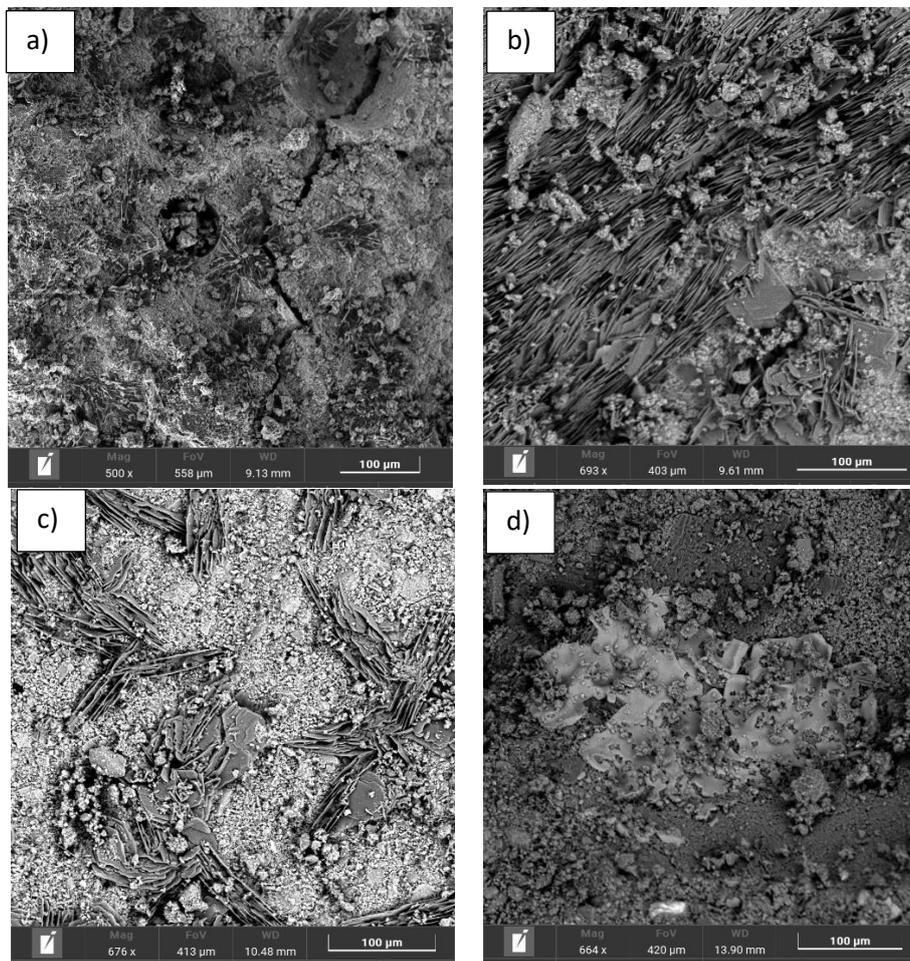
Fonte: Autoria própria, 2024

Na Figura 16 é possível identificar estruturas diferentes das micrografias das amostras adicionadas com íons Cu^{2+} . Observam-se estruturas heterogêneas, com regiões em forma de filamentos, semicristalina, e outras com material particulado, sem reagir, apresentando-se como uma estrutura frágil.

Geopolímeros que possuem microestrutura homogênea, uniforme e compacta resultam em melhor desempenho mecânico, desempenhando um papel essencial na imobilização de metais. Isso ocorre porque a estrutura densa pode impedir a penetração externa de líquidos (Kiventerä *et al.*, 2018; Huang *et al.*, 2016)

Na estrutura da Figura 17 – d) "0,5CoNaOH10M80°C", é possível observar regiões com elementos mais densos, assemelhando-se a um gel, como se uma parte da estrutura tivesse sido interrompida antes da fase final (Boca Santa, 2016).

Figura 17 - Micrografia do MEV das amostras de geopolímero com adição dos íons Co^{2+} . a) "RefNaOH10M80°C". b) "0,1CoNaOH10M80°C". c) "0,3CoNaOH10M80°C". d) "0,5CoNaOH10M80°C".



Fonte: Autoria própria, 2024

Na análise dos resultados, identificou-se a presença de microfissuras, provavelmente originadas durante o processo de ruptura dos corpos de prova. Essa ocorrência pode ser atribuída à escolha das amostras, selecionadas a partir dos fragmentos dos corpos de prova rompidos no ensaio de resistência à compressão aos 28 dias.

Nas Figuras 18 e 19 apresentam o gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS, para as amostras dos geopolímeros de referência e com adição dos íons de Cu^{2+} e Co^{2+} .

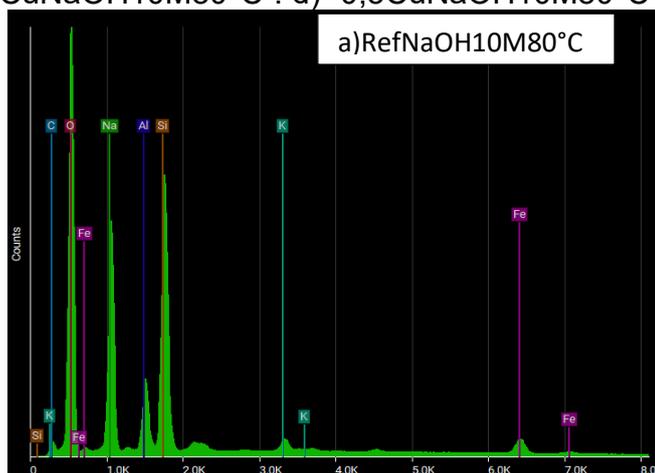
Nas análises de EDS, nota-se que as amostras "RefNaOH10M80°C" e "0,1CuNaOH10M80°C" apresentam composições semelhantes. Essa semelhança é atribuída ao fato de que as amostras com adição de 0,1% de íons Cu^{2+} apresentam um percentual menor do metal, tornando-se mais parecida com a amostra de referência. Os picos de intensidade mais elevada são para

carbono(C), oxigênio (O) e sódio (Na). Além disso, são detectados outros elementos, como silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe) e potássio (K). A presença do Na mais elevada no espectro é devida à utilização do ativador alcalino à base de hidróxido de sódio.

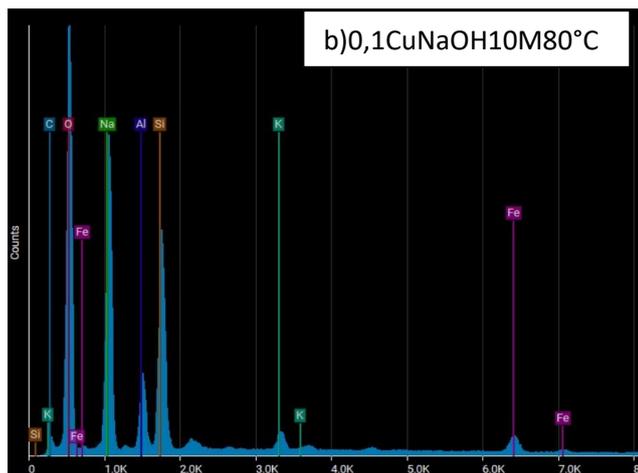
As amostras "0,3CuNaOH10M80°C" e "0,5CuNaOH10M80°C" possuem composições semelhantes entre si, mas um pouco distintas em comparação com a amostra de referência. Essas amostras apresentam um maior percentual de íons Cu^{2+} . Dessa forma, exibem picos de intensidade mais elevada para oxigênio, carbono e silício, além da presença de outros elementos como o sódio, alumínio, ferro, potássio, cloro e nióbio. A presença de nióbio provavelmente é resultado de impurezas.

Na amostra "0,3CuNaOH10M80°C", foi identificada a presença de cobre (Cu); além disso, nota-se a presença de cloro (Cl), atribuível ao fato de o cobre ter sido adicionado na forma de Cloreto de Cobre II Dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). No entanto, a amostra "0,5CuNaOH10M80°C" não apresentou a presença do Cu, mesmo contendo 0,5% de íons Cu^{2+} , mas foi detectado o cloro, ainda que em menores quantidades.

Figura 18 - Gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS. a) "RefNaOH10M80°C". b) "0,1CuNaOH10M80°C". c) "0,3CuNaOH10M80°C". d) "0,5CuNaOH10M80°C".

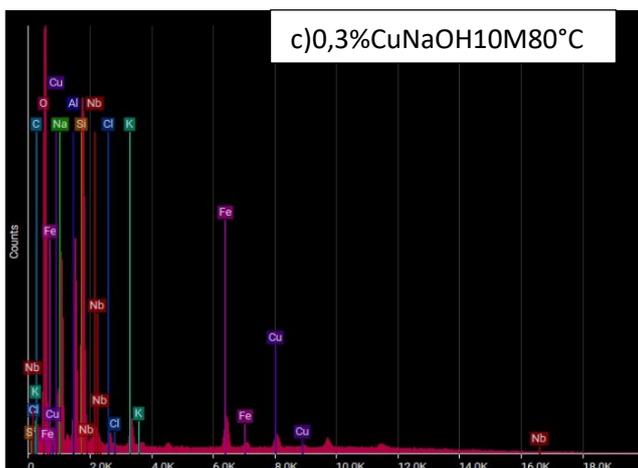


Elemento	(%)
Oxigênio	43,91
Carbono	20,75
Sódio	18,8
Silício	8,56
Alumínio	3,87
Ferro	2,71
Potássio	1,39



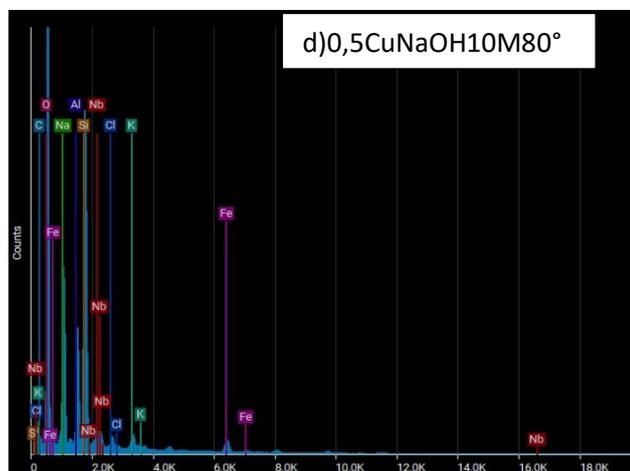
Elemento	(%)
----------	-----

Oxigênio	40,91
Carbono	20,38
Sódio	19,02
Silício	10,27
Alumínio	3,79
Ferro	3,91
Potássio	1,72



Elemento	(%)
----------	-----

Oxigênio	36,05
Carbono	23,01
Silício	12,00
Sódio	8,94
Alumínio	7,45
Cobre	5,86
Ferro	5,08
Potássio	1,51
Cloro	0,09
Nióbio	0,01



Elemento	(%)
----------	-----

Oxigênio	42,48
Carbono	22,48
Silício	13,83
Sódio	10,36
Alumínio	4,95
Nióbio	2,68
Ferro	1,49
Potássio	1,05
Cloro	0,67

Fonte: Autoria própria, 2024

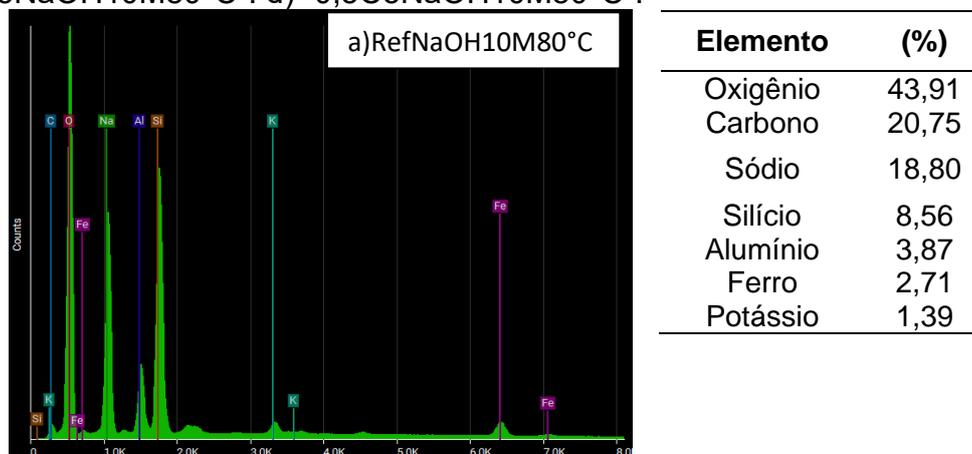
De acordo com os resultados do EDS (Figura 19), a composição química da amostra “0,1CoNaOH10M80°C” assemelha-se à composição do geopolímero de referência, assim como a amostra que contém 0,1% de íons de Cu^{2+} na matriz, apresentando maiores picos de oxigênio, carbono e sódio, além de outros elementos.

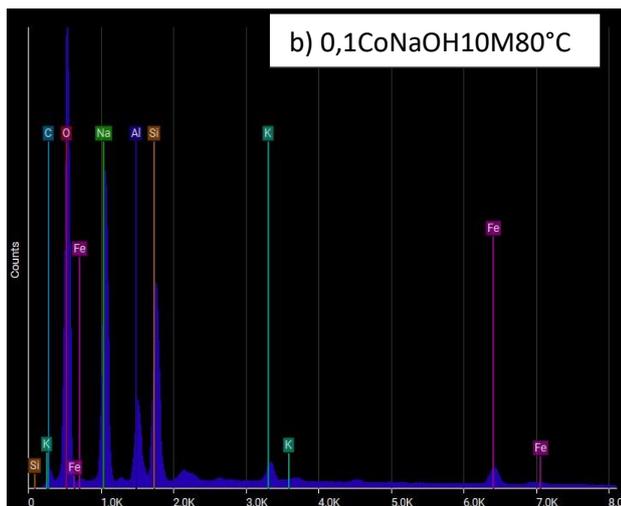
A amostra “0,3CoNaOH10M80°C” apresentou uma composição química com oxigênio, carbono e sódio como elementos predominantes, além de outros elementos como silício, alumínio, nióbio, ferro e zircônio. O nióbio e zircônio provavelmente são impurezas.

No entanto, a amostra “0,5CoNaOH10M80°C” apresentou uma composição um pouco distinta. Na área densa representada no MEV, os elementos predominantes foram o cloro com 30,04%, carbono com 24,89%, oxigênio com 18,72, sódio com 12,59% e ferro com 10,89%. Entretanto, o silício, que era um dos elementos de maior pico nas outras amostras, nessa apresentou 1,91%, e o alumínio 0,96%.

A presença do Cloro em maior concentração na amostra que contém 0,5% de íons Co^{2+} se deve ao fato de que o cobalto foi adicionado na forma de Cloreto de Cobalto II ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Figura 19 - Gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS. a) “RefNaOH10M80°C”. b) “0,1CoNaOH10M80°C”. c) “0,3CoNaOH10M80°C”. d) “0,5CoNaOH10M80°C”.

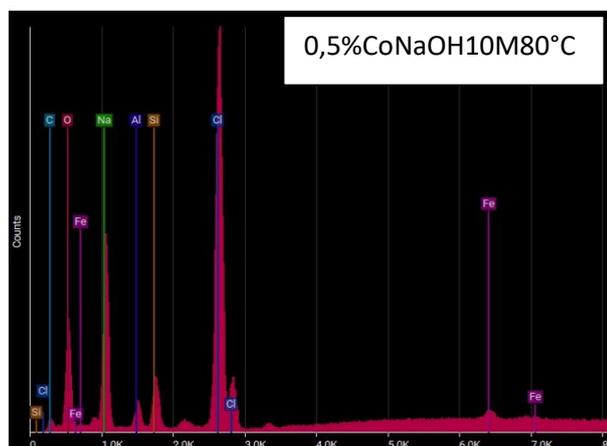




Elemento	(%)
Oxigênio	42,50
Carbono	19,41
Sódio	18,76
Silício	9,43
Alumínio	4,10
Ferro	3,82
Potássio	1,96



Elemento	(%)
Oxigênio	47,40
Carbono	23,01
Sódio	11,85
Silício	8,34
Alumínio	5,53
Nióbio	1,82
Ferro	1,21
Zircônio	0,84



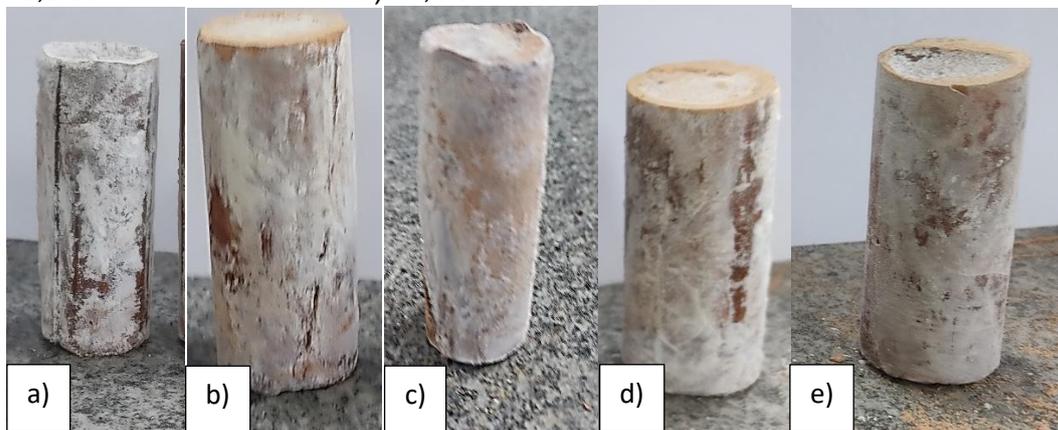
Elemento	(%)
Cloro	30,04
Carbono	24,89
Oxigênio	18,72
Sódio	12,59
Ferro	10,89
Silício	1,91
Alumínio	0,96

Fonte: Autoria própria, 2024

O carbono detectado nas análises por EDS pode ser atribuído à carbonatação do geopolímero, ocorrida devido ao contato com o dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera durante o processo de cura ao ar livre, conforme Figura 20. Este fenômeno é evidenciado em todas as amostras do geopolímero, com e sem adição de metais, resultando na formação de

carbonatos, como identificado nas análises por FTIR das amostras de geopolímero.

Figura 20 - Corpos de prova de geopolímero carbonatado. a) "RefNaOH10M80°C". b) "0,1CuNaOH10M80°C". c) "0,3CuNaOH10M80°C". d) "0,3CoNaOH10M80°C". e) "0,5CoNaOH10M80°C".



Fonte: Autoria própria, 2024

Nas análises conduzidas por EDS, foi verificada a presença de óxido de ferro, um componente identificado na composição química do RCV, como evidenciado nos resultados obtidos por FRX. No entanto, esse elemento pode não ter participado do processo de geopolimerização (Razak *et al.*, 2015).

5.2.5 Ensaios de Lixiviação

Foram realizados ensaios de lixiviação das amostras de geopolímeros com e sem metal pesado produzidas com solução de hidróxido de sódio 10M e temperatura de cura de 80°C que foram as condições reacionais que resultaram melhor desempenho mecânico. A partir da determinação da concentração dos íons Cu^{2+} e Co^{2+} arrastados no ensaio de lixiviação, foi possível calcular o percentual de metal que permanece retido na matriz geopolimérica.

Os valores correspondentes a taxa de retenção do metal das amostras 0,1CuNaOH10M80°C, 0,3CuNaOH10M80°C, 0,5CuNaOH10M80°C, 0,1CoNaOH10M80°C, 0,3CoNaOH10M80°C e 0,5CoNaOH10M80°C encontram-se representados na Tabela 3.

Tabela 3 - Eficiência de retenção de metais nos geopolímeros produzidos com RCV após ensaio de lixiviação.

Amostra	Metal	Concentração de metal (%)	Taxa de retenção do metal (%)
0,1CuNaOH10M80°C	Cu	0,1	99,97
0,3CuNaOH10M80°C	Cu	0,3	99,83
0,5CuNaOH10M80°C	Cu	0,5	99,25
0,1CoNaOH10M80°C	Co	0,1	93,38
0,3CoNaOH10M80°C	Co	0,3	92,43
0,5CoNaOH10M80°C	Co	0,5	92,22

Fonte: Autoria própria, 2024

A Tabela 3 mostra que a imobilização do cobre alcançou uma eficácia superior a 99%, enquanto a do cobalto variou entre 93,0% a 92,0%. Dessa forma, a eficiência de imobilização do cobre supera a do cobalto.

Observa-se também que, à medida que aumenta a quantidade de metal, a taxa de retenção do metal diminui. A amostra “0,1CuNaOH10M80°C”, à qual foi adicionada 0,1% de íons Cu^{2+} , apresentou a mais alta eficiência de imobilização, atingindo 99,97%. Em contrapartida, a amostra “0,5CuNaOH10M80°C”, com 0,5% de íons Cu^{2+} , registrou uma redução para 99,25%. O mesmo padrão foi observado para as amostras contendo íons Co^{2+} , onde a amostra com 0,1% de Co^{2+} alcançou uma taxa de retenção de 93,38%, enquanto a amostra com 0,5% de Co^{2+} teve uma taxa de retenção de 92,22%.

Estudos de outros autores que produziram geopolímeros com metacaulim, escória, silicato e outros elementos apresentaram taxas de lixiviação semelhantes às obtidas neste estudo, o qual utilizou uma matriz composta apenas por RCV e NaOH. Yunsheng *et al.* (2007) ao produzirem geopolímeros a base de escória e metacaulim, obtiveram resultados semelhantes, com uma taxa de imobilização de 99,66% para a amostra contendo 0,1% de Cu^{2+} e uma taxa de retenção de 98,67% para a amostra com 0,3% de Cu^{2+} . O autor ainda enfatizou que a lixiviação dos metais pesados é influenciada pela quantidade de metais na matriz geopolimérica. De forma similar, Kiventera *et al.* (2018) sintetizaram geopolímeros a partir de uma mistura de rejeitos de mina, escória de alto-forno e metacaulim, alcançaram uma eficiência de retenção do Cobre superior a 98,0%. Yang *et al.* (2022) desenvolveram geopolímeros com metacaulim, resíduos sólidos urbanos incinerado não tratado, e pré-tratados com lavagem com água, além do silicato, a taxa de imobilização do Cu^{2+} variou entre

97,01% e 97,37%. Portanto, esses estudos utilizaram métodos com metassilicato ou silicato, enquanto a imobilização alcançada na presente pesquisa foi superior, utilizando apenas resíduos de cerâmica vermelha sem tratamentos mais complexos e empregando apenas hidróxido de sódio. É importante destacar que na literatura não se encontrou artigos com resultados de imobilização de cobalto como metal pesado em geopolímeros.

6 CONCLUSÕES

A pesquisa abordou a síntese de geopolímeros a partir de resíduos de cerâmica vermelha (RCV) com o intuito de avaliar sua capacidade de imobilização dos metais cobre e cobalto. Diferentes condições de síntese foram investigadas, incluindo a adição de íons de cobre e cobalto em concentrações variadas (0,1%, 0,3%, 0,5%) e a aplicação de diferentes temperaturas de cura (temperatura ambiente, 60°C e 80°C nas primeiras 24 horas), bem como diferentes concentrações de NaOH (10M e 14M).

Foi constatado que o resíduo de cerâmica vermelha é predominantemente composto por SiO_2 e Al_2O_3 , apresentando uma abundância significativa em aluminossilicatos. Esses elementos são fundamentais para a geopolimerização, destacando o potencial do RCV como matéria-prima nesse processo.

Na análise do ensaio Chappelle Modificado para o RCV, o índice de atividade pozolânica foi inferior ao estipulado pela norma para considerar o material como reativo. Devido à falta de controle rigoroso no setor de cerâmica vermelha no Brasil quanto ao processamento térmico, é possível que a cerâmica vermelha não tenha atingido temperaturas suficientemente altas. Isso pode explicar a menor reatividade, apesar da elevada disponibilidade de sílica, alumina e óxido de ferro.

Nos espectros de FTIR, foi observado um pico em torno de 1000cm^{-1} , indicando o processo de geopolimerização. Esse pico está associado à formação da fase gel de aluminossilicato, que resulta na dissolução do RCV em condições altamente alcalinas.

No MEV, observou-se a presença de pequenas partículas não uniformes e soltas, possivelmente de RCV que não participaram do processo de geopolimerização. Mesmo que não tenham participado do processo de geopolimerização devido à baixa reatividade observada, é possível que essas partículas exerçam efeito positivo, pois há artigos que indicam sua capacidade de adsorver metais.

Verificou-se que a concentração de NaOH 10M é mais adequada para a produção de geopolímeros em comparação com a de 14M, devido à baixa reatividade do RCV. Pela mesma razão, acredita-se que a cura a 80°C tenha

sido fundamental para aumentar a resistência à compressão dos geopolímeros produzidos, do que aqueles curados a temperatura ambiente e a 60°C.

Além disso, observou-se que a presença de 0,3% de íons Cu^{2+} no geopolímero é benéfica para o desempenho mecânico, possivelmente devido à incorporação desses íons à rede geopolimérica.

Os íons de cobalto parecem reduzir a resistência mecânica do geopolímero. Essa redução pode ser atribuída à formação de uma microestrutura mais heterogênea, conforme evidenciado pelas análises de MEV. Nessa microestrutura, os íons de cobalto provavelmente assumem outros arranjos, não detectados por DRX, devido à sua incorporação em baixas concentrações.

Os resultados do ensaio de lixiviação indicaram que a imobilização do cobre apresentou uma eficácia superior à do cobalto. Outro ponto a ser destacado é que, quanto menor a porcentagem de metal inserida, maior foi a retenção do metal. Dessa forma, as amostras com 0,1% de metal demonstraram uma retenção mais significativa, e à medida o percentual de metal aumentou, a retenção diminuiu. Portanto, as amostras com 0,5% de metal registram uma menor retenção.

Dessa forma, podemos inferir que a síntese de geopolímeros usando um precursor de baixo custo, com rota de síntese simples, sem uso de metassilicato e sem tratamentos térmicos adicionais, aproveitando resíduos da indústria da cerâmica vermelha, apresenta um potencial significativo para mitigar o risco de poluição por lixiviação de metais pesados, como o Cu^{2+} e o Co^{2+} . A imobilização do cobre alcançou uma eficácia superior a 99%, enquanto a do cobalto variou entre 93,0% a 92,0%. Essa abordagem não apenas promove a reutilização de resíduos industriais, mas também contribui para a mitigação dos impactos ambientais associados à presença desses metais no meio ambiente.

Para trabalhos futuros, sugere-se que estudo o aumento da reatividade do resíduo de cerâmica vermelha (RCV) para produzir geopolímeros com maior resistência à compressão. Uma possível abordagem seria incluir uma etapa inicial de ativação do resíduo com álcali por um período determinado, seguida por moagem e adição de silicato em pó, mantendo a metodologia de geopolímero de uma parte.

REFERÊNCIAS

- AHMED, J. K.; ATMACA, N.; KHOSHNAW, G. J. Building a sustainable future: An experimental study on recycled brick waste powder in engineered geopolymer composites. **Case Studies in Construction Materials**, v. 20, 1 jul. 2024.
- AL-MASHQBEH, A. *et al.* Immobilization of toxic inorganic anions ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) in metakaolin based geopolymers: A preliminary study. **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 5613–5620, abr. 2018.
- ALY, Z. *et al.* Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of $\text{Si}/\text{Al} = 1.5\text{--}4$. **Journal of Nuclear Materials**, v. 378, n. 2, p. 172–179, jan. 2008.
- AL-ZBOON, K.; AL-HARAHSEH, M. S.; HANI, F. B. Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1–3, p. 414–421, 15 abr. 2011.
- ANICER. **Associação Nacional da Indústria Cerâmica**. 2018. Disponível em < ANICER - Associação Nacional da Indústria Cerâmica >
- AZEVEDO, A. G. DE S.; STRECKER, K.; LOMBARDI, C. T. Produção de geopolímeros à base de metacaulim e cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 388–396, 2018.
- AZEVEDO, A. R. G. *et al.* Potential use of ceramic waste as precursor in the geopolymerization reaction for the production of ceramic roof tiles. **Journal of Building Engineering**, v. 29, maio, 2020.
- BARONIO, G.; BINDAT, L. Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. **Construction and Building Materials**. Vol. 11. No. , p.41-46.1997.
- BERNI, M. D.; BAJAY, S. V.; GORDA, F. D. **Oportunidades de eficiência energética para a indústria: relatório setorial: Setor cerâmica**. Brasília:CNI, 2010.
- BEWA, C. N. *et al.* Acid-based geopolymers using waste fired brick and different metakaolins as raw materials. **Applied Clay Science**, v. 198, 15 nov. 2020.
- BOCA SANTA, R. A. A.; SOARES, C.; RIELLA, H. G. Geopolymers with a high percentage of bottom ash for solidification/immobilization of different toxic metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 145–153, 2016.
- BÖKE, H. *et al.* Characteristics of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1115–1122, jun. 2006.
- CHEN, L. *et al.* Sustainable stabilization/solidification of municipal solid waste incinerator fly ash by incorporation of green materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 222, p. 335–343, jun. 2019.

DADSETAN, S. *et al.* Development of ambient cured geopolymer binders based on brick waste and processed glass waste. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 53, p. 80755–80774, nov. 2022.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, n. 8, p. 1633–1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. **Recent progresses in concretes for nuclear waste and uranium waste containment** the journal **Concrete International**. Vol. 12, p.53-58. 1994. Disponível em:
<<https://www.researchgate.net/publication/279598348>>.

DAVIDOVITS, J. **Developments in the formulation and reinforcement of concrete**. [s.l.] Woodhead Pub., 2005.

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

DEY, P. *et al.* Flax processing waste – A low-cost, potential biosorbent for treatment of heavy metal, dye and organic matter contaminated industrial wastewater. **Industrial Crops and Products**, v. 174, 15 dez. 2021.

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

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

DUXSON, P. *et al.* The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. v. 37, p. 1590–1597, 2007b.

EL ALOUANI, M. *et al.* **Application of geopolymers for treatment of water contaminated with organic and inorganic pollutants: State-of-the-art review**. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Elsevier Ltd, 1 abr. 2021.

FERNANDES, J. C.; HENRIQUES, F. S. Biochemical, Physiological, and Structural Effects of Excess Copper in Plants. **THE BOTANICAL REVIEW**, p. 1–18, 1991.

FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. *et al.* Immobilization of heavy metals (Cd, Ni or Pb) using aluminate geopolymers. **Materials Letters**, v. 227, p. 184–186, 2018.

GU, Z. *et al.* Solidification/stabilization of mercury contaminated soil by geopolymer/MoS₂ composites. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 2, 1 abr. 2023.

GUO, B. *et al.* The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: **A review. Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 410–422, 2017a.

GUO, B. *et al.* Immobilization mechanism of Pb in fly ash-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 134, p. 123–130, 2017b.

GUO, B. *et al.* The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 410–422, 2017c.

GUO, X.; HU, W.; SHI, H. Microstructure and self-solidification/stabilization (S/S) of heavy metals of nano-modified CFA-MSWIFA composite geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 56, p. 81–86, 15 abr. 2014.

HEIDARZADEH, N.; JEBELI, M. T.; TASLIMI, T. Cement-based solidification/stabilization of phenol-contaminated soil by bentonite and organophilic clay. **Remediation**, v. 28, n. 1, p. 87–96, 1 dez. 2017.

HUANG, X. *et al.* Immobilization of chromite ore processing residue with alkali-activated blast furnace slag-based geopolymer. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p. 9538–9549, 1 jun. 2016.

HWANG, C. L. *et al.* Development of high-strength alkali-activated pastes containing high volumes of waste brick and ceramic powders. **Construction and Building Materials**, v. 218, p. 519–529, 2019.

JAARVELD, J. G. S. V. A. N.; DEVENTER, J. S. J. V. A. N.; LORENZENI, L. THE POTENTIAL USE OF GEOPOLYMERIC MATERIALS TO IMMOBILISE TOXIC METALS : PART I . **THEORY AND APPLICATIONS**. v. 10, n. 7, p. 659–669, 1997.

JI, Z.; PEI, Y. Chemosphere Geopolymers produced from drinking water treatment residue and bottom ash for the immobilization of heavy metals. **Chemosphere**, v. 225, p. 579–587, 2019a.

JI, Z.; PEI, Y. Geopolymers produced from drinking water treatment residue and bottom ash for the immobilization of heavy metals. **Chemosphere**, v. 225, p. 579–587, 1 jun. 2019b.

JI, Z.; PEI, Y. Immobilization efficiency and mechanism of metal cations (Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}) and anions (AsO_4^{3-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) in wastes-based geopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, 15 fev. 2020.

JI, Z.; SU, L.; PEI, Y. Synthesis and toxic metals (Cd, Pb, and Zn) immobilization properties of drinking water treatment residuals and metakaolin-based geopolymers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 242, n. November 2019, p. 122535, 2020.

KARA, I. *et al.* Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn(II) and Co(II) removal. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 184–193, 1 set. 2018.

- KEPPERT, M. *et al.* Red-clay ceramic powders as geopolymer precursors: Consideration of amorphous portion and CaO content. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 82–89, 1 set. 2018.
- KIVENTERÄ, J. *et al.* Alkali activation as new option for gold mine tailings inertization. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 76–84, 2018.
- KOMNITSAS, K. *et al.* Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 2, p. 368–376, 2015.
- KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. **Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. Minerals Engineering**, p. 1261-1277. nov. 2007.
- LAM, M. N. T.; NGUYEN, D. T.; NGUYEN, D. L. Potential use of clay brick waste powder and ceramic waste aggregate in mortar. **Construction and Building Materials**, v. 313, 27 dez. 2021.
- LUCIA SILVEIRA, M. *et al.* CONDICIONADORES QUÍMICOS DE SOLO E RETENÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE CÁDMIO, ZINCO E COBRE EM LATOSSOLOS TRATADOS COM BÍOSSÓLIDO (1). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1087–1098, 2008.
- LUO, Z. *et al.* Solidification/stabilization of chromium slag in red mud-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 316, 17 jan. 2022.
- MAGBOOL, H. M. Utilisation of ceramic waste aggregate and its effect on Eco-friendly concrete: A review. **Journal of Building Engineering Elsevier Ltd**, , 15 abr. 2022.
- MAHMOODI, O. *et al.* Optimization of brick waste-based geopolymer binders at ambient temperature and pre-targeted chemical parameters. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 122285, 2020.
- MAHMOODI, O. *et al.* Development and characterization of binary recycled ceramic tile and brick wastes-based geopolymers at ambient and high temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 301, 27 set. 2021.
- MAITI, M. *et al.* Modification of geopolymer with size controlled TiO₂ nanoparticle for enhanced durability and catalytic dye degradation under UV light. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, 10 maio 2020.
- MEDEIROS, M. H. F. *et al.* Resíduo de cerâmica vermelha e filler calcário em compósito de cimento Portland: Efeito no ataque por sulfatos e na reação álcali-silica. **Revista Materia**, v. 21, n. 2, p. 282–300, 1 abr. 2016.
- MINOCHA, A. K.; JAIN, N.; VERMA, C. L. Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 10, p. 1695–1701, out. 2003.

MOHAN, V. B.; JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D. Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area analysis of different graphene materials: A comparison to their structural regularity and electrical properties. **Solid State Communications**, v. 320, 1 out. 2020.

MUHAMMAD, F. *et al.* The reduction of chromite ore processing residues by green tea synthesized nano zerovalent iron and its solidification/stabilization in composite geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, v. 234, p. 381–391, 10 out. 2019.

OUHADI, V. R.; YONG, R. N.; DEIRANLOU, M. Enhancement of Cement-Based Solidification/Stabilization of a lead-contaminated smectite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, 5 fev. 2021.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Reusing ceramic wastes in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 5, p. 832–838, 2010.

PALOMO, A. *et al.* Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin - Isothermal conduction calorimetry study. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 997–1004, 1999.

PANDA, L. *et al.* Heavy metal removal from water by adsorption using a low-cost geopolymer. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 19, p. 24284–24298, 1 jul. 2020.

PASUPATHY, K.; RAMAKRISHNAN, S.; SANJAYAN, J. 3D concrete printing of eco-friendly geopolymer containing brick waste. **Cement and Concrete Composites**, v. 138, 1 abr. 2023.

PENTEADO, C. S. G.; VIVIANI DE CARVALHO, E.; LINTZ, R. C. C. Reusing ceramic tile polishing waste in paving block manufacturing. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 514–520, 20 jan. 2016.

PU, S. *et al.* A novel acidic phosphoric-based geopolymer binder for lead solidification/stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 415, ago. 2021.

RAZAK, R. A. *et al.* Optimization of NaOH molarity, LUSI mud/alkaline activator, and Na₂SiO₃/NaOH ratio to produce lightweight aggregate-based geopolymer. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 5, p. 11629–11647, maio 2015.

ROBAYO, R. A. *et al.* Alternative cements based on alkali-activated red clay brick waste. **Construction and Building Materials**, v. 128, p. 163–169, dez. 2016.

ROVNANÍK, P. *et al.* Rheological properties and microstructure of binary waste red brick powder/metakaolin geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 924–933, nov. 2018.

- SABIR, B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 441–454, 2001.
- SARKAR, M.; DANA, K. Partial replacement of metakaolin with red ceramic waste in geopolymer. **Ceramics International**, v. 47, n. 3, p. 3473–3483, 2021.
- SENTHAMARAI, R. M.; DEVADAS MANOHARAN, P. Concrete with ceramic waste aggregate. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 9–10, p. 910–913, out. 2005.
- SIYAL, A. A. *et al.* A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. **Journal of Environmental Management**, vol.224. p.327-339. out. 2018.
- SHOAEI, P. *et al.* Waste ceramic powder-based geopolymer mortars: Effect of curing temperature and alkaline solution-to-binder ratio. **Construction and Building Materials**, v. 227, dez. 2019.
- SOMNA, K. *et al.* NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel*, v. 90, n. 6, p. 2118–2124, jun. 2011.
- TAN, J. *et al.* Development of eco-friendly geopolymers with ground mixed recycled aggregates and slag. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, p. 120369, 2020.
- TAN, T. H. *et al.* Current development of geopolymer as alternative adsorbent for heavy metal removal. **Environmental Technology and Innovation**. Vol.18, maio 2020b.
- TIAN, Q. *et al.* Effect of Si / Al molar ratio on the immobilization of selenium and arsenic oxyanions in geopolymer *. **Environmental Pollution**, v. 274, p. 116509, 2021.
- TCHAKOUTÉ, H. K. *et al.* Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 276–289, 1 jul. 2016.
- TRAN, T. K. *et al.* Electrochemical Treatment of Heavy Metal-containing Wastewater with the Removal of COD and Heavy Metal Ions. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 64, n. 5, p. 493–502, 1 maio 2017.
- TUYAN, M.; ANDIÇ-ÇAKIR, Ö.; RAMYAR, K. Effect of alkali activator concentration and curing condition on strength and microstructure of waste clay brick powder-based geopolymer. **Composites Part B: Engineering**, v. 135, p. 242–252, 15 fev. 2018.
- ULUBEYLI, G. C.; BILIR, T.; ARTIR, R. Ceramic wastes usage as alternative aggregate in mortar and concrete. **Periodicals of Engineering and Natural Sciences**, v. 5, n. 2, p. 194–201, 2017.

USHA, S.; NAIR, D. G.; VISHNUDAS, S. Feasibility Study of Geopolymer Binder from Terracotta Roof Tile Waste. **Procedia Technology**, v. 25, p. 186–193, 2016.

VAN DEVENTER, J. S. J. *et al.* Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 3, p. 506–513, 31 jan. 2007.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash-and kaolinite-based geopolymers **Chemical Engineering Journal**. [s.l.: s.n.].

VU, T. H.; GOWRIPALAN, N. Mechanism of heavy metal immobilisation using geopolymerization techniques - A review. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 16, p. 124–135, 2018.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, n. 3, p. 247–266, 2000.

XU, J. Z. *et al.* Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers. **Materials Letters**, v. 60, n. 6, p. 820–822, 2006.

YAN, X. *et al.* Formation of abiological granular sludge - A facile and bioinspired proposal for improving sludge settling performance during heavy metal wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 113, p. 36–41, 2014.

YUNSHENG, Z. *et al.* Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 206–213, 2007.

ZHANG, J. *et al.* Geopolymers for immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} . **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 587–598, 2008.

ZHENG, L.; WANG, W.; SHI, Y. The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer. **Chemosphere**, v. 79, n. 6, p. 665–671, 2010a.