

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE MATRIZ
GEOPOLIMÉRICA COM ADIÇÃO DE UM RESÍDUO INDUSTRIAL**

LUANA BARBOSA DE OLIVEIRA

MANAUS

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

LUANA BARBOSA DE OLIVEIRA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE MATRIZ
GEOPOLIMERICA COM ADIÇÃO DE RESÍDUO INDUSTRIAL**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil da
Universidade Federal do Amazonas como parte
dos requisitos para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Civil.**

Orientador: Prof. Dr. Lizandro Manzato
Coorientador: Prof. Dr. Ruy A. Sá Ribeiro

MANAUS
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA CIVIL



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº. 025/2019

ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO AO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL

DATA DO EXAME: 29/11/2019

DISCENTE: Luana Barbosa de Oliveira

ORIENTADOR: Prof. Dr. Lizandro Manzato

BANCA EXAMINADORA: (Nome Completo)

Prof. Dr. Lizandro Manzato (Presidente)

Prof. Dr. João de Almeida Melo Filho (Membro Interno)

Prof. Dr. Ivanei Ferreira Pinheiro (Membro Externo)

TÍTULO DA PROPOSTA DE DISSERTAÇÃO: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE MATRIZ GEOPOLIMÉRICA COM ADIÇÃO DE UM RESÍDUO INDUSTRIAL

LOCAL: Sala do Centro de Educação à Distância – CED/UFAM

HORA DE INÍCIO: 14h00

De acordo com o Regimento Interno do Programa Pós – Graduação em Engenharia Civil, aprovados pelo Conselho de Ensino e Pesquisa/CONSEP/UFAM e CAPES, o (a) aluno (a) submeteu sua dissertação em forma escrita e oral, sendo após exposição de cerca de 45 minutos arguido oralmente pelos membros da banca, tendo tido como resultado:

(X) Aprovação por unanimidade de sua dissertação. O (A) aluno (a) foi considerado aprovado, podendo pleitear o título de Mestre.

() Reprovação de sua Dissertação. O (A) aluno (a) não foi considerado aprovado (a) na sua Defesa de Dissertação. Não podendo pleitear o título de Mestre.

Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que será assinada pelos membros da banca e pelo (a) aluno (a).

Observações _____

Manaus, 29 de novembro de 2019

Prof. Dr. Lizandro Manzato (Presidente) _____

Prof. Dr. João de Almeida Melo Filho (Membro Interno) _____

Prof. Dr. Ivanei Ferreira Pinheiro (Membro Externo) _____

Luana Barbosa de Oliveira (Discente) _____

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

O48p Oliveira, Luana Barbosa de
Produção e caracterização de compósito de matriz geopolimérica com adição de resíduo industrial / Luana Barbosa de Oliveira. 2019
94 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Lizandro Manzato
Coorientador: Ruy A. Sá
Ribeiro
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Geopolímeros. 2. Poliestireno. 3. Resíduo Industrial. 4.
Compósitos geopolímeros. I. Manzato, Lizandro II.
Universidade Federal do Amazonas III. Título

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por ter concedido a mim o dom da vida e por guiar sempre meus passos.

Ao meu orientador e amigo Lizandro Manzato, por toda ajuda, apoio, compreensão e confiança em mim depositada. Fiquei muito feliz quando você me aceitou como orientada.

O meu reconhecimento ao Professor Doutor Ruy de Sá e a Arquiteta Marilene Gomes de Sá Ribeiro, por todas as dicas, suporte, incentivo que sempre eram acompanhados de muito bom humor. Os senhores não mediram esforços para ajudar na minha pesquisa, serei eternamente grata.

Ao PPGEC, tenho carinho por todos os envolvidos. Agradeço aos professores que ministraram as disciplinas, a Beatriz e o Ivan que sempre estiverem presentes para sanar qualquer dúvida relacionada ao programa. A todos os amigos que pude fazer durante essa caminhada, os levarei para vida: Fernanda Oikawa, Raquel Andrade, Fernanda Caroline, Erick Oliveira, Ewerton Mazoni, Luane Ricate, Sara Santarém e Armirys Méndez.

A empresa Pafil Construtora e Incorporadora – LTDA, nas pessoas dos senhores Jéssica Inez e Alex Possidônio, obrigada por terem sido tão generosos patrocinando meu molde para produção das placas. A Metacaulim do Brasil, Mizu Manaus e Elkem Materials South América pela doação dos materiais utilizados nesta pesquisa, meu muito obrigada. Um agradecimento mais que especial a Engenheira Alcimeire Figueiredo por tão gentilmente me ajudar na escola e seleção do material para esta pesquisa, sem sua ajuda nada disso teria acontecido.

Aos técnicos de laboratório, Wanison André, Mitsuo Takeno pelo auxílio nas realizações dos ensaios.

Aos amigos que sempre estiveram presentes me ajudando e apoiando, sem vocês esse mestrado não teria sido concluído: Niely Targino, Raquel Andrade e Fernanda Caroline. Ni, obrigada pelas noites que me ajudastes peneirando meu resíduo, pela companhia e suporte nas horas de moldagem dos corpos de prova, a você minha eterna gratidão! Raquel, mana obrigada por tudo, pela parceria na hora das moldagens, desmoldagem, rompimento e meu Deus principalmente no lixamento dos corpos de prova, você foi imprescindível nesta etapa, obrigada pelo apoio, pelas risadas, pelas noites que passamos juntas no Laboratório, a você meu muito obrigada! Fê, obrigada por todo suporte que me deste você sempre me apoiou e ajudou quando eu precisei, mesmo quando as dúvidas eram bobas, mesmo quando eu já tinha te perguntado

mil vezes a mesma coisa. Muito obrigada principalmente por ter sido tão paciente comigo. Erick, amigo muito obrigada por tudo, obrigada pela parceria nas aulas, obrigada, por me apoiar sempre quando eu estava depressiva, por me dizer palavras amigas. Obrigada também pela ajuda que me destes sempre que precisei contar contigo no laboratório.

Ao Charles Kavassaki, obrigada por todo apoio, paciência e suporte que me destes na fase inicial desta pesquisa, por todas as vezes que me ajudou peneirando meu resíduo, moldando meus corpos de prova, pelos desenhos que fizestes para o trabalho escrito e pelo layout da apresentação. A você meu eterno estima e agradecimento. Conte comigo!

Obrigada a minha família que incansavelmente me apoiou em todas as etapas desta pesquisa: ao meu querido pai pelo, a minha querida Mãe que eu tanto amo e que me ajudou diversas vezes nas práticas de laboratório, as minhas irmãs: Katiania, Thriciania e Luciana que também não mediram esforços para me auxiliar. Ao meu sobrinho querido que ficava impressionado quando ia ao laboratório me ajudar a desmoldar os corpos de prova. A todos vocês meu muito obrigada, eu sou o reflexo de todos.

Por fim, gostaria de agradecer a mim que mesmo com tantas atribuições de saúde consegui finalizar mais esta etapa da minha vida. Obrigada por ter acreditado que tudo daria certo, por não ter desistido quando os ensaios começaram a dar errado, por ter suportado as noites estudando, escrevendo artigo, lendo e relendo mil vezes esta dissertação, obrigada por não ter desanimado quando tudo pareceu sem sentido e sem saída, você superou e agora está aqui, fechando mais este ciclo.

SUMÁRIO

1.	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	16
2.1	INDUSTRIALIZAÇÃO E GESTÃO SUSTENTÁVEL DOS RESÍDUOS.....	18
2.2	GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DO POLO INDUSTRIAL DE MANAUS (PIM)	22
2.2.1	RESÍDUOS PLÁSTICOS	27
2.2.2	ASPECTOS E IMPACTOS AMBIENTAIS DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS	33
2.3	GEOPOLÍMEROS.....	34
2.3.1	PRECURSORES	38
2.3.2	METACAULINITA COMO PRECURSOR GEOPOLIMÉRICO	39
2.3.3	RELAÇÃO SiO_2/Al_2O_3	40
2.3.4	USO DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO COMO ATIVADOR NA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS	42
2.3.5	ATIVAÇÃO ALCALINA	43
2.3.6	MECANISMO DE REAÇÃO CARACTERÍSTICAS DE CURA.....	45
2.3.7	GEOPOLIMERIZAÇÃO DA METACAULINITA	47
2.3.8	EFEITO DA ÁGUA NO PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO	50
2.3.9	CARACTERÍSTICAS DE CURA.....	51
2.3.9.1	<i>TEMPERATURA E TEMPO DE CURA</i>	51
2.3.10	<i>DURABILIDADE</i>	52
2.3.11	<i>PROPRIEDADES DOS GEOPOLÍMEROS</i>	53
2.3.12	<i>APLICAÇÕES</i>	54
2.4	GENERALIDADES E CLASSIFICAÇÃO DOS COMPÓSITOS	55
2.5	COMPÓSITOS DE MATRIZ GEOPOLIMÉRICA	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1	MATERIAIS.....	59
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	59
3.2.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	60
3.2.2	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X.....	60
3.2.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	61
3.2.4	ANÁLISES TÉRMICAS	62
3.2.5	MOAGEM E PENEIRAMENTO DO PS.....	63
3.3	PROCEDIMENTO PARA PRODUÇÃO DAS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS.....	64
3.3.1	<i>DOSAGEM</i>	64
3.3.2	<i>PROCESSAMENTO DA PREPARAÇÃO DA ARGAMASSA</i>	65
3.3.2.1	<i>PREPARAÇÃO DO SILICATO E MISTURA DA ARGAMASSA</i>	65
3.3.3	<i>MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA</i>	67
3.3.4	<i>CURA DOS CORPOS DE PROVA</i>	69

3.3.5	DETERMINAÇÃO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA	69
3.3.6	<i>DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE E ABSORÇÃO DE ÁGUA</i>	71
4	RESULTADOS	73
4.1	ANÁLISE DE FTIR	73
4.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	74
4.3	ANÁLISE DE DRX	75
4.4	ANÁLISE TG/DTG	76
4.5	DETERMINAÇÃO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA	77
4.5.1	<i>RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO AXIAL</i>	77
4.5.2	<i>RESISTÊNCIA A FLEXÃO</i>	79
4.6	DENSIDADE APARENTE E ABSORÇÃO DE ÁGUA	81
5.0	CONSIDERAÇÕES FINAIS	82
	REFERÊNCIAS	85

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Mapa de delimitação do distrito industrial de Manaus	23
Figura 2 - Crescimento da geração de resíduos entre os anos 2011 e 2013	26
Figura 3 - Destinação dos resíduos sólidos entre os anos 2011 e 2013.....	26
Figura 4 - Identificação de resinas plásticas segundo a composição química.....	28
Figura 5 - Consumo de resina consumidas no mercado brasileiro	29
Figura 6 - Distribuição da aplicação de resinas plásticas por setor da indústria	30
Figura 7 - Evolução da produção de termoplásticos em milhões por toneladas.....	31
Figura 8 - Aspectos estruturais	36
Figura 9 - Diagrama de energia livre x cristalização.....	38
Figura 10 - Difrátogramas com diferentes razões Si/Al	41
Figura 11 - Estrutura unidimensional do cimento alcalino	44
Figura 12 – Processo de ativação alcalina	47
Figura 13 Solubilidade e alumina em função do pH	49
Figura 14 – Ilustrativos de utilização de geopolímeros	55
Figura 15 – Classificação dos compósitos.....	56
Figura 16 – Materiais utilizados	59
Figura 17 – Fluxograma da caracterização dos materiais.....	60
Figura 18 - Espectrômetro de Raios X	61
Figura 19 - Difractômetro de Raios-X.....	61
Figura 20 – Equipamento de análises térmicas	62
Figura 21 – Moinho de facas	63
Figura 22 – Aspecto do resíduo.....	64
Figura 23 – Esquema de processamento da argamassa geopolimérica	65
Figura 24 – Processo de produção do silicato de potássio	66
Figura 25 – Processo de preparação da argamassa.....	67
Figura 26 - Processo de moldagem dos CP's cilíndricos	68
Figura 277 – Processo de moldagem dos corpos de prova retangulares	68
Figura 28 – Cura dos corpos de prova.....	69
Figura 29 - Prensa de ensaio mecânico (compressão).....	70

Figura 30 – Prensa de ensaio à flexão	70
Figura 31 – Esquema de pesagem direta	71
Figura 32 – Espectro da análise de FTIR para o poliestireno.....	73
Figura 33 - Difractograma de raio X do resíduo industrial	75
Figura 34 – Difractograma de raio X do compósito.....	76
Figura 35 – Análise de Termogravimetria do resíduo industrial.....	77
Figura 36 – Resistência a compressão com adição de resíduo moído.....	78
Figura 37 - Resistência a compressão com adição de resíduo peneirado	79
Figura 38 – Gráfico de resistência à tração na flexão versus deformação	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Geração de resíduos do PIM entre 2005 – 2010 (ton).....	25
Tabela 2 - Classificação de materiais compósitos	57
Tabela 3 - Quantidade de para produção das argamassas	64
Tabela 4 - Valore médios de compressão axial (MPa).....	78
Tabela 5 – Valores médios das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de flexão	81
Tabela 6 - Valores médios de densidade aparente e taxa de absorção de água.....	81

LISTA DE QUADROS

Quadro1 – Famílias dos geopolímeros	37
Quadro 2 – Classes de precursores de geopolímero	39
Quadro 3 – Pesquisas utilizando hidróxido de potássio como ativador	43
Quadro 4 – Composição química dos materiais	74

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (1).....	36
Equação (2).....	46
Equação (3).....	46
Equação (4).....	48
Equação (5).....	48
Equação (6).....	48
Equação (7).....	71
Equação (8).....	71
Equação (9).....	72

RESUMO

Os processos industriais geram uma variedade significativa de resíduos, de difícil decomposição final. A proposta dessa pesquisa é apresentar uma alternativa para a deposição final desse resíduo, mais especificamente do poliestireno. Enquanto os polímeros convencionais são formados por estruturas de carbono, geopolímeros são constituídos de estruturas de sílica e alumina. Dentre as possíveis aplicações, eles podem ser empregados em pastas, argamassas e concretos, em substituição ao cimento Portland. Para a adição do resíduo industrial na matriz geopolimérica foi feita sua caracterização, bem como dos precursores do geopolímero. A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) demonstra que o resíduo utilizado possui em sua composição química uma maior quantidade de dióxido de silício e dióxido de alumínio. Os resultados da análise de difração de raios-X (DRX), feitos na amostra de resíduo e na matriz geopolimérica confirma a composição química fornecida pela indústria bem com o processo de geopolimerização. A análise de termogravimetria (TG) e derivada de termogravimetria (DTG) demonstram que o resíduo possui uma perda muito pequena de água antes da degradação total da amostra. O ensaio de resistência a compressão evidenciou uma melhora significativa na incorporação do resíduo à matriz geopolimérica atingindo aos 28 dias cerca de 29,13 MPa (5% resíduo moído) e 40,44 MPa (5% resíduo peneirado). O ensaio de flexão demonstra que a adição do resíduo peneirado a matriz resultou em uma melhora na resistência que atingiu 2,07 e uma deformação de 0,66mm, cerca de 7,73% maior em relação a matriz.

Palavras chaves: Geopolímeros, poliestireno, resíduo industrial, compósitos geopoliméricos

ABSTRACT

Industrial processes generate a significant variety of residues which is difficult to decompose. The main goal of this research is to present an alternative for the final destination of this materials, specifically polystyrene. While main polymers are based of carbon structures, geopolymers are based of silica and alumina structures. Among possible applications, they can be used in pastes, mortars and concretes, replacing Portland cement. For the addition of the industrial residue in the geopolymer matrix was made its characterization, as well as the precursors of the geopolymer. The Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis demonstrates that the residue used has in its chemical composition a higher amount of silicon dioxide and aluminum dioxide. The results of X-ray diffraction (XRD) analysis on the residue sample and the geopolymer matrix confirm the chemical composition provided by the industry, as well as the geopolymerization process. Thermogravimetry (TG) and thermogravimetry derived (DTG) analysis show that the residue has very little water loss prior to total sample degradation. The compressive strength test showed a significant improvement on the residue's incorporation to the geopolymer matrix, reaching at 28 days about 29.13 MPa (5% ground residue) and 4.44 MPa (5% screened residue). The flexure test demonstrates that the addition of the sieved residue to the matrix resulted in an improvement in strength that reached 2.07 and a 0.66mm deformation, about 7.73% higher than the matrix.

Keywords: Geopolymers, polystyrene, industrial residue, geopolymer composites

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Atualmente, a indústria da construção civil é reconhecida como uma das mais importantes atividades para o desenvolvimento socioeconômico, contudo, o setor construtivo é também um grande causador de impactos ambientais. A cadeia produtiva da construção civil consome entre 20 e 50% dos recursos naturais de todo planeta [1], como areia e cascalho, que usualmente são fornecidos por meio da extração de solos de várzeas. A retirada desses sedimentos modifica os perfis dos rios e conseqüentemente seus equilíbrios [2].

Esta pesquisa apresenta dois aspectos motivadores para sua construção. O primeiro é o aumento na produção de resíduos sólidos, decorrente do desenvolvimento econômico, crescimento populacional, revolução tecnológica e da urbanização. Além do crescimento na quantidade, os resíduos produzidos atualmente passaram a abrigar em suas composições elementos sintéticos e nocivos aos ecossistemas e à saúde humana [2]. Diariamente, são coletados no Brasil 214,405 toneladas de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e estima-se que a geração dos resíduos oriundos da construção e demolição (RCD), seja na ordem de 123.619 t/dia [3].

O segundo fator motivador, que também causa impactos significativos ao meio ambiente, é a emissão de gases do efeito estufa (GEE), proveniente das atividades das indústrias. O último relatório publicado sobre mudança do clima [4] mostra que no Brasil os processos industriais emitem 88,182 Gg de CO₂ (dióxido de carbono) na atmosfera. A produção de cimento apresenta impacto elevado em termo de GEE, com destaque para o dióxido de carbono, que corresponde a quase o total de GEE emitidos. As emissões dessas indústrias em nível mundial são estimadas em 5% do total das emissões antrópicas de carbono.

No Brasil, a indústria de cimento foi responsável por 29,7% das emissões de CO₂ em 2012 [5]. Outro fator que impacta diretamente no meio ambiente e nos recursos não renováveis é que o cimento Portland comum, consome uma grande quantidade de recursos naturais. Geralmente, para produção de 1 tonelada de cimento é necessário 1,5 toneladas de recursos naturais e libera 0,9 toneladas de CO₂ na atmosfera [6].

O setor da construção civil, por sua vez tem estudado formas de contornar este cenário de forma sustentável em todos os aspectos, em termo de tecnologia, economia e sustentabilidade. A necessidade de redução do consumo de recursos naturais, do custo e

da emissão de GEE decorrentes da produção do cimento Portland, faz com que os pesquisadores busquem alternativas em seus estudos, objetivando desenvolver novas técnicas de obtenção de produtos alternativos para o setor construtivo, como por exemplos compósitos geopoliméricos. Os materiais geopoliméricos vêm ganhando grande interesse por parte dos pesquisadores, já que satisfazem tecnicamente o setor e são considerados ecologicamente corretos.

O geopolímero é um produto resultante da reação de aluminossilicatos sólidos com alta concentração de hidróxido alcalino ou silicato. Em comparação com o cimento Portland, os produtos geopoliméricos tem várias vantagens, por exemplo, os materiais constituintes (aluminossilicatos) podem ser de diferentes fontes e a maioria deles são provenientes de resíduos industriais [7]. A produção de novos produtos geopoliméricos a partir de resíduos não só favorece ao setor construtivo, mas também, aborda a questão de reintegração de um resíduo industrial, agregando a este, um valor comercial e diminuindo consequentemente o impacto que esse resíduo geraria quando destinado muitas vezes de forma indevida no meio ambiente.

A produção do geopolímero, pode ser feita através de subprodutos industriais, como por exemplo: caulim, cinzas volantes e escória de alto forno [8]. Os materiais geopoliméricos produzido através desses resíduos são visto como principal alternativa com baixa emissão de CO₂ para substituir o cimento Portland [9,10]. Fator esse que motivou o número de pesquisas referentes a temática citada, mostrando a preocupação da comunidade científica em buscar alternativas para a produção de novos materiais, com menos poluentes em seus componentes e que reduzissem as emissões de gases de efeito estufa.

Dessa forma, o objetivo geral dessa pesquisa é desenvolver e caracterizar um compósito de uma matriz geopolimérica com adição parcial de um resíduo industrial. Para atingir este propósito têm-se os seguintes objetivos específicos: realizar caracterização física, química, mineralógica e térmica do resíduo industrial; produzir e caracterizar o compósito geopolimérico com adição parcial do resíduo industrial.

Portanto, esta pesquisa tem grande relevância em muitos setores, dentre eles destacamos a contribuição científica que esta trará ao meio acadêmico, contribuindo com os estudos já existentes e ampliando as perspectivas na construção civil de maneira mais sustentável. Este trabalho colabora ainda com a preservação do meio ambiente, uma vez que busca soluções para a problemática que é o resíduo industrial, contribuindo com a

vida do planeta e das futuras gerações. Este aspecto, por sua vez, aponta ainda para a possibilidade de melhorar a economia do país, agregando a este um valor comercial sustentável.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 INDUSTRIALIZAÇÃO E GESTÃO SUSTENTÁVEL DOS RESÍDUOS

O último manual publicado pelo Ministério da Educação (MEC), afirma que geração de resíduos é inerente à vida social humana e passou a causar modificação no ambiente a partir do sedentarismo humano, quando a população antes nômade, passou a estabelecer residência fixa e por consequência acumular resíduos [11]. Os resíduos que antes eram em grande maioria orgânicos (restos de alimentos, pele de animais e excrementos), foram modificados conforme a evolução da vida em sociedade e acompanham até hoje o progresso industrial. Os resíduos sólidos representam um dos problemas ambientais mais antigos da humanidade, que se mostra ainda hoje como uma das grandes preocupações da modernidade. A geração de resíduos tem aumentado significativamente nas últimas décadas, devido ao crescimento populacional, a intensificação da industrialização, o consumo de bens não duráveis, entre outros fatores [12–14].

A geração de resíduos industriais no Brasil está entrelaçada com a história de desenvolvimento do país, desde os ciclos econômicos de exploração extrativista em larga escala (pecuária, mineração), até a consolidação da indústria. Foi a partir de 1930 que a industrialização por meio de um processo histórico-social através da indústria fabril se tornou economicamente predominante no país [15]. Nos anos 50, quando o crescimento industrial ganhou maiores proporções, a população brasileira era de cerca de 51.944.397 habitantes, dos quais 36% estavam em áreas urbanas, enquanto 64% viviam em zona rural [15]. A economia e a população do país cresceram sem que houvesse, paralelamente, a ampliação da capacidade de gestão dos problemas acarretados pelo aumento acelerado da concentração populacional nas cidades.

A população brasileira atingiu em 2010 o equivalente a 190.732.694 habitantes, um crescimento de mais de 150% em comparação a 1950. Com o crescimento da população a necessidade de acesso a recursos naturais para produção industrial e a geração de resíduos aumentaram em proporção direta [15].

Nos últimos anos a economia brasileira cresceu acompanhada do aumento do poder aquisitivo, do consumo e, por conseguinte, dos danos ao meio ambiente. Medidas de facilidade de crédito e acesso a seguros sociais e programas de auxílio para complementação da população de baixa renda aumentaram o consumo de produtos industrializados [16]. O consumo, por sua vez, é o fator preponderante para a extração de matéria-prima, processamento, produção, distribuição, geração de resíduos, tratamento e disposição final. O crescimento da geração de resíduos sólidos no Brasil não foi acompanhado de planejamento e gestão adequada, gerando historicamente um passivo ambiental significativo.

Documento do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. (IPEA, 2010) refere que a intensificação da industrialização no país e o crescente apelo ambiental internacional, desde a conferência de Estocolmo, em 1972, fizeram o Brasil se comprometer a investir em ações de controle e minimização dos impactos ao meio ambiente. O resultado disso foi maior rigidez no controle de ações potencialmente impactantes ao meio ambiente, a fim de atenuar a poluição industrial através da criação de leis, normas, padrões de qualidade, gerenciamento de riscos ambientais, estabelecimento de indicadores de sustentabilidade e promoção de políticas públicas [17]. É considerado poluição industrial qualquer alteração das propriedades física, químicas ou biológicas do meio-ambiente causadas por qualquer forma de energia ou de substância, sólida, líquida ou gasosa, ou combinação de elementos despejados pelas indústrias em níveis capazes de prejudicar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, criar condições adversas às atividades sociais e econômicas, ocasionar danos relevantes à flora, à fauna e a outros recursos naturais [17].

Com a ação predatória do crescimento industrial brasileiro, estudar os agentes impactantes deste crescimento tornou-se um fator decisivo para avaliar a sustentabilidade socioambiental da produção econômica do país, e um dos agentes que merece especial atenção é a questão dos resíduos sólidos. Hoje, o Brasil possui uma rigorosa legislação ambiental para a gestão e o tratamento de resíduos, instrumentos de regulação para o controle dos impactos ao meio ambiente e regulação das atividades potencialmente poluidoras. O problema é, muitas vezes, a fragilidade na aplicação e fiscalização dessas leis o que torna ineficiente o controle ambiental.

Em 2010 foi aprovada a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que representa um grande progresso para o gerenciamento de resíduos sólidos no Brasil. Além de deliberações, contém instrumentos importantes para permitir o avanço e o

enfrentamento dos principais problemas ambientais, sociais e econômicos relacionados à má gestão dos resíduos sólidos. A PNRS prevê a redução na geração de resíduos, tendo como proposta a prática de hábitos de consumo sustentável e um conjunto de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos, assim como a disposição ambientalmente adequada dos rejeitos. A política nacional de resíduos sólidos prevê a criação de medidas de desoneração tributária para produtos recicláveis e reutilizáveis, além de linhas de crédito para financiamento e implantação de projetos de produção mais limpa. Ela também institui a responsabilidade compartilhada dos geradores de resíduos: fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, cidadãos e titulares de serviços de manejo dos resíduos sólidos urbanos na logística reversa dos resíduos. A Política Nacional de Resíduos Sólidos, ainda estabelece a diferença entre resíduo e rejeito (lixo). Descrevendo os resíduos como passivo de reciclagem e com valor agregado em cadeias de produção. E define rejeito, ou lixo, como descarte final dos processos de tratamento, material que não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada [15].

Os resíduos industriais têm o objetivo de fomentar a reciclagem no próprio processo de produção, como segue:

- Resíduos usados como matéria-prima: material utilizado diretamente como matéria-prima em um processo produtivo;
- Resíduo utilizado como substituto do produto: material diretamente utilizado como um substituto eficaz para um produto comercial;
- Resíduo de retorno para o processo produtivo: material devolvido diretamente no processo de produção, para uso como matéria-prima.

Os resíduos que são gerados no processo de produção que possuam suas características originais, não contaminados, são na verdade materiais que devem ser reinseridos no processo. Caso não exista a possibilidade de reinseri-los diretamente, ou se necessitarem de recuperação são considerados resíduos sólidos [15]. A partir da geração dos resíduos, os mesmos devem, prioritariamente, ser identificados e classificados por meio da sua composição físico-química e da fonte geradora para que possam ser corretamente gerenciados sem causar riscos à saúde humana e perda de qualidade ambiental. Os resíduos sólidos são classificados em dois grupos: perigosos (classe I) e não perigosos (classe II, A e B), sendo ainda este último grupo subdividido em não inerte e inerte [18]. Quanto à classificação segundo a fonte de geração os resíduos

podem ser divididos nas seguintes categorias, de acordo a última PNRS (Política Nacional de Resíduos Sólidos) [19]:

- Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), implicam em resíduos resultantes das residências (domiciliar ou doméstico), lixo comum, resíduo de poda de árvore e capina, resíduos comerciais, resíduos de limpeza ou varrição de feiras e outros;
- Resíduos de Serviço de Saúde (RSS), os resíduos que são gerados por serviços de saúde, são considerados perigosos por possuírem características patogênicas;
- Resíduo de Construção Civil (RCC), os resíduos que são provenientes de construções, reformas, reparos e demolições de obra de construção civil;
- Resíduos Agrossilvopastoris, resíduos gerados pelas atividades agropecuárias e silviculturais, incluindo os relacionados a insumos utilizados nessas atividades;
- Resíduos de Serviços de Transporte, originários de portos, aeroportos, terminais alfandegários, rodoviários e ferroviários e passagem de fronteira;
- Resíduos de Mineração, os gerados nas atividades de pesquisa, extração ou benefício de minérios;
- Resíduos Industriais (RI), gerados nos processos produtivos e instalações industriais. São muito variados, pois são representados por resíduos perigosos e não perigosos.

Há também de se considerar os Resíduos Sólidos Especiais classificados em função de suas características diferenciadas, que possuem legislação específica para seu tratamento e devem ser passivos de logística reversa. Nos quais se inserem pneus, pilhas, baterias e lâmpadas fluorescente.

Os resíduos industriais merecem atenção especial, pois quando mal gerenciados tornam-se uma grave ameaça ao meio ambiente. O seu gerenciamento deve ser conduzido de forma adequada, seja pelo tratamento, disposição final ou reciclagem. Os resíduos sólidos gerados nas indústrias devem ser segregados conforme prescreve a NBR 10.004 [18], devendo ser tratados ou destinados adequadamente de acordo com as suas características. Resíduos industriais são originados nas atividades dos diversos ramos da indústria, e são bem variados, podendo ser representados por: resíduos perigosos e não perigosos. É de responsabilidade dos geradores os cuidados com: gerenciamento,

transporte, tratamento e destinação final de seus resíduos e essa responsabilidade perdura enquanto o resíduo existir. Um dos grandes desafios da Política Nacional de Resíduo Sólido (PNRS), é a mudança de cultura nas indústrias negligentes com o gerenciamento de seus resíduos e incentivar atitudes responsáveis que priorizem a segurança e a qualidade ambiental [15].

2.2 GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DO POLO INDUSTRIAL DE MANAUS (PIM)

O Amazonas, localizado na região norte do país, é o maior Estado brasileiro em dimensões territoriais, 1.570.745 km², com 62 municípios, apresenta uma população de cerca de 3.480.937 habitantes [15]. Encravado na floresta amazônica, maior bioma brasileiro, possui grande riqueza biológica e de recursos naturais, assim como também possui uma imensa riqueza cultural igualmente diversa. Desenvolver economicamente o Amazonas e preservar os recursos naturais da região sempre pareceu ser uma dicotomia, visto a exemplo de outros estados da região onde o progresso econômico foi acompanhado de intensiva degradação ambiental. O desenvolvimento do Estado contou com dois grandes ciclos econômicos, que fomentaram a atual estrutura socioeconômica da região. O primeiro foi o ciclo da borracha, entre 1866 e 1920, o segundo ciclo econômico do estado se deu em 1957, com a implantação da Zona Franca, que movimentou a economia no estado até hoje. Foi resultado de um projeto desenvolvido para criar um porto de livre comércio, mas que através da Superintendência de Plano de Valorização Econômica da Amazônia (SPVEA) foi transformado em Zona de Livre comércio na Amazônia Ocidental, que abrange os Estados do Amazonas, Acre, Rondônia e Roraima. Com o objetivo de articular o desenvolvimento socioeconômico da região e garantir a preservação da Amazônia [15].

A Zona Franca de Manaus corresponde a uma área física de 10.000 km², abrangendo parte dos municípios de Manaus, Itacoatiara e Rio Preto da Eva. As indústrias implantadas na Zona Franca de Manaus recebem incentivo fiscal de até 40%, instituídos com objetivo de reduzir desvantagens logísticas e propiciar condições que alavanquem o processo de desenvolvimento da área incentivada [15].

Manaus, a capital do Amazonas, é o centro econômico do Estado, onde está instalado o Distrito Industrial, a cidade possui uma população de cerca de 2.020.301 habitantes (IBGE, 2010). Segundo a SUFRAMA em 2013 as vendas das indústrias instaladas no PIM atingiram cerca de R\$ 81 bilhões. A Figura 1 representa o

mapa de delimitação dos bairros Distrito Industrial I e II, onde está instalado o PIM dentro da zona urbana de Manaus.



Figura 1 - Mapa de delimitação do distrito industrial de Manaus

Fonte: Meireles, 2016 [15]

O desenvolvimento industrial em Manaus com a implantação do PIM aconteceu através da verticalização da produção, baseado principalmente em montagem de eletroeletrônicos, que não tem seu processo de crescimento vinculado à utilização mais intensiva da base de recursos naturais locais, especialmente os recursos florestais. Fatores como esse justificam o desenvolvimento econômico do Estado em consonância com a proteção da floresta. A lógica de produção implantada no Amazonas pelo PIM tem ajudado a proteger os recursos naturais da região, visto que nosso vizinho estado do Pará cresceu economicamente a partir da exploração dos recursos florestais e minerais, criou-se uma lógica perversa em que o uso da terra e seu processo de valorização estão ligados a uma super exploração dos recursos naturais. Entre os anos 1985 e 2003 as taxas de desmatamento entre Amazonas e Pará, foram extremamente discrepantes representando 4,92% e 31,60% respectivamente [20].

O PIM é formado por 555 empresas nacionais e multinacionais que atuam em segmentos como eletroeletrônico, duas rodas, termoplástico, químico, entre outros[15]. Em 2009 um acordo de cooperação firmado entre a Superintendência da Zona Franca de Manaus (SUFRAMA), Agência Brasileira de Cooperação do Ministério de Relações Exteriores (ABC) e a Agência Japonesa de Cooperação Internacional (JICA) deu início

ao projeto de estruturação do Plano Diretor para a Gestão de Resíduos Industriais do Polo Industrial de Manaus, contendo propostas de soluções para o aproveitamento e destinação de resíduos a serem implementados no período de 2011 a 2015. Em parceria com a Federação das Indústrias do Estado do Amazonas (FIEAM), o Centro da Indústria do Estado do Amazonas (CIEAM), a Câmara de Comércio e Indústria Nipo-Brasileira do Amazonas e o apoio de instituições governamentais ligadas à questão ambiental, foram desenvolvidas ações para administrar os resíduos sólidos produzidos pelas indústrias do PIM.

A Coordenação Geral de Comércio Exterior (COGEX) é a responsável na SUFRAMA pela gestão de resíduos industriais e faz a gestão do Grupo de Gerenciamento de Resíduos Industriais (*GRI Group*) dedicado à gestão de resíduos industriais produzidos pelo PIM. Cabe ao Instituto de Proteção Ambiental da Amazônia (IPAAM) a emissão de licenças para operação das empresas do PIM. Também responsável pela fiscalização e controle operacional dos possíveis impactos ambientais. A SUFRAMA tem o direito de retirar os incentivos fiscais especiais das empresas identificadas pelo IPAAM por não estarem tomando as devidas medidas de proteção ambiental.

A SUFRAMA é a responsável por sistematizar o Inventário Anual de Resíduos Sólidos do PIM imposto pela resolução CONAMA nº 313 (2002), a qual exige das empresas brasileiras um inventário de seus resíduos industriais que deve ser entregue a cada ano ao órgão ambiental competente, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA)[21]. As empresas devem descrever não só a quantidade e a natureza dos resíduos que são gerados, mas também a forma de armazenamento, transporte, destinação final e entre outros.

No último inventário realizado pela SUFRAMA, em 2009, foi identificado 16 lixões ilegais no Distrito Industrial que foram desativados [22], imagina-se que empresas localizadas no distrito descartem os resíduos irregularmente para diminuir os custos com tratamento. O descarte incorreto de resíduos industriais é crime [23].

A Tabela 1, demonstra a evolução da geração de resíduos entre os anos de 2005 e 2010, antes da implantação do grupo de trabalho de resíduos e do plano diretor de resíduos do PIM, executado pela SUFRAMA.

Tabela 1 - Geração de resíduos do PIM entre 2005 – 2010 (ton)

Descrição	Evolução Anual					
	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Geração de resíduos	59.615,32	102.914,39	103.982,15	92.997,68	125.728,98	759.625,19

Fonte: SUFRAMA, 2012

Após o início do tratamento dos dados coletados nos inventários eletrônicos entre os anos de 2009 e 2010 é perceptível o crescimento abrupto na quantificação dos resíduos sólidos gerados pelo PIM, o que demonstra o quão necessário é sistematizar as informações junto às indústrias. Em 2011, foram gerados 152.759,56 ton de resíduos sólidos. Só de resíduos de plásticos foram geradas 20.399,96 ton/ano [22]. Das 435 empresas licenciadas, apenas 44 entregaram os inventários de resíduos, um universo de apenas 10%, mas com grande representatividade, considerando que as maiores geradoras do polo de duas rodas e do polo de eletroeletrônicos estão entre os 44 inventários [15].

Dados do último inventário de 2011, publicado em 2012, apontam que dos resíduos industriais gerados pelo Polo Industrial de Manaus 49% recebe tratamento (processo de incineração), 47% é reciclado e 4% vai para disposição final (destinação no aterro sanitário municipal) [22]. A falta de políticas públicas, de fiscalização e de incentivos para gestão de resíduos de forma sustentável, tem deixado uma lacuna quanto a avaliação do desempenho e de informações sobre esse problema. Se o Estado não sabe o quanto de resíduos é gerado, qual tipo de resíduos é gerado, e como é feita a gestão desses resíduos até o destino final, como é possível então traçar um plano de melhoria, implantar novas tecnologias ou mesmo avaliar os impactos ambientais da geração desses resíduos?

Em 2013, foram geradas 819 mil toneladas de resíduos dos quais aproximadamente 94 mil toneladas eram de resíduos plásticos. Dos resíduos gerados em 2013, 43% foram tratados, 32% foram reciclados e 25% foram para destinação final [22].

Nos dados apresentados na Figura 2 pode-se evidenciar o crescimento abrupto da geração de resíduos sólidos do PIM. Conforme evidenciado no gráfico, as ações de redução na geração de resíduos sólidos não têm sido eficientes, ou que externalidades têm influenciado no aumento da geração de resíduos. Visto que houve um crescimento de mais de 500% da geração de resíduos entre o ano de 2011 e 2013.

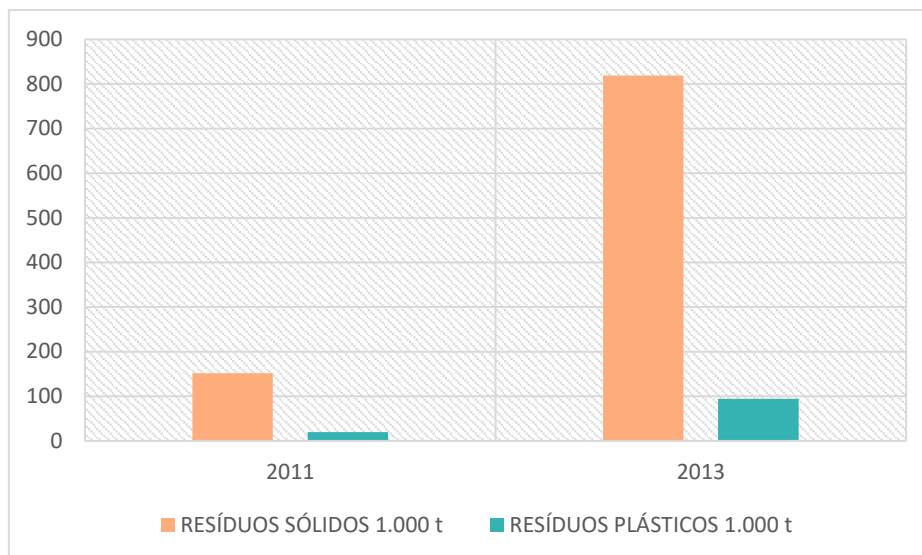


Figura 2 - Crescimento da geração de resíduos entre os anos 2011 e 2013 segundo inventários de resíduos consolidados pela SUFRAMA

Fonte: Adaptado de SUFRAMA, 2012 [22]

O expressivo aumento da geração de resíduos no espaço de apenas dois anos, é alarmante. O crescimento da geração de plástico também é preocupante e se compararmos a geração de resíduos da Fig. 2 com a destinação final da Figura 3, pode-se perceber o quanto tem sido insuficiente os trabalhos dos órgãos de regulação para incentivar que a gestão de resíduos do PIM seja mais sustentável.

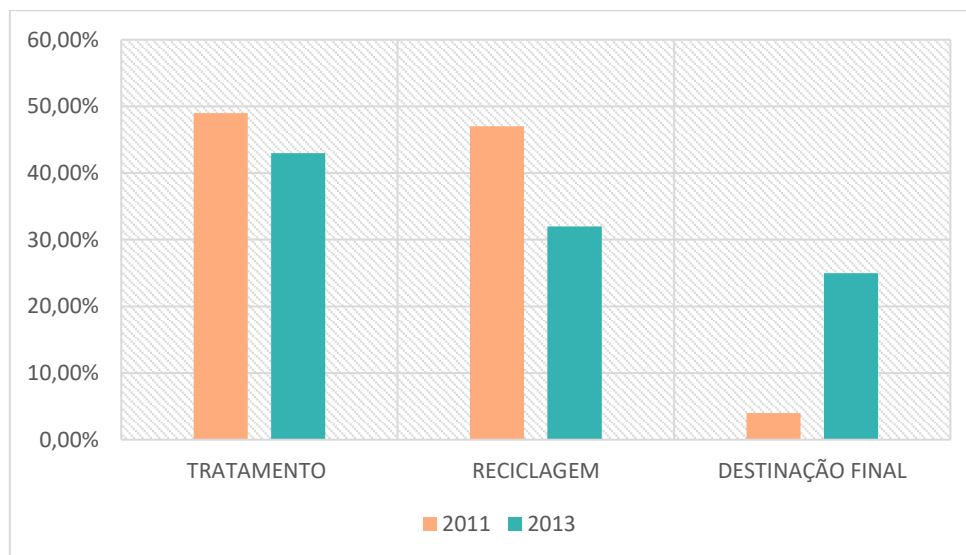


Figura 3 - Destinação dos resíduos sólidos entre os anos 2011 e 2013 segundo inventários de resíduos consolidados pela SUFRAMA.

Fonte: Adaptado de SUFRAMA, 2012 [22]

A redução no tratamento e reciclagem dos resíduos sólidos industriais abre precedentes para geração de passivo ambiental no aterro do município, e representa um

impacto significativo à vida útil do aterro (que é responsável por receber todo o resíduo sólido urbano da cidade). O envio de 25% dos resíduos sólidos do PIM para o aterro municipal demonstra a falta de alternativas economicamente viáveis para a destinação de resíduos sólidos em Manaus e que a gestão de resíduos das indústrias não tem sido suficientemente eficiente para garantir a reciclagem.

O resultado dessa gestão ineficiente é demonstrado no gráfico da Fig. 3 com a queda da reciclagem e do tratamento dos resíduos plásticos, o que representa além do crescimento do impacto ambiental pela disposição em aterro, a perda do valor econômico do resíduo. Considerando as características físico-químicas dos resíduos plásticos, como inerte, não-biodegradável e com longo tempo para degradação, a sua disposição em aterro representa um impacto ambiental e econômico negativo ao gerenciamento de resíduos de Manaus.

2.2.1 RESÍDUOS PLÁSTICOS

O plástico (polímero) entrou no cotidiano da população em geral pós-revolução industrial, depois de inúmeras descobertas e melhorias. Progressivamente passou a substituir outros materiais tradicionais como vidro, madeira, algodão, celulose e metais, facilitando a vida das pessoas com melhorias de forma, ergonomia, peso e utilidade dos objetos. Hoje em dia o plástico é essencial para o progresso e desenvolvimento de pesquisas para indústrias dos mais diversos ramos.

Os polímeros, são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores e repetidas identificadas como monômeros. Os polímeros podem ser divididos em termoplásticos (não sofrem reações químicas quando submetidos ao calor) e termofixos (alteram sua composição sob aquecimento) [24]. Os polímeros mais utilizados no Brasil como *commodities* são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliuretano (PU), policloreto de vinila (PVC) e poliéster (PET) [25]. Outros polímeros são fabricados em menor escala, por terem aplicações específicas são denominados plásticos de engenharia ou especialidades. A Figura 4, apresenta as características das principais famílias de plásticos, assim como os símbolos representativos de cada tipo de resina.

A indústria de transformação de plásticos é a sétima maior da economia nacional, com influência em praticamente todas as cadeias produtivas. O plástico está presente na maioria dos produtos industrializados utilizados pela sociedade contemporânea, é utilizado em praticamente todos os setores da economia, fornecendo produtos para os

segmentos de eletroeletrônico, cosméticos, farmacêutico, automotivo, brinquedos, alimentício, construção civil, agrícola, utilidades domésticas, higiene, limpeza, calçados, aviação, construção naval e médico-hospitalar [15].








Símbolo	Sigla	Utilização
	Polietileno Tereftalato – PET	É utilizado em frascos de refrigerantes, de produtos de limpeza e farmacêuticos, em fibras sintéticas, etc
	Polietileno de Alta Densidade – PEAD	São utilizados na confecção de engradados para bebidas, garrafas de álcool e de produtos químicos, tubos para líquidos e gás, tanques de combustível, etc.
	Policloreto de Vinila – PVC	São utilizados em tubos e conexões para água, calçados, encapamentos de cabos elétricos, equipamentos médico cirúrgico, lonas, esquadrias e revestimentos, etc.
	Polietileno de Baixa Densidade – PEBD	São empregados nas embalagens de alimentos, sacos industriais, sacos para lixo, filmes flexíveis, lonas agrícolas, etc.
	Polipropileno – PP	Empregados em embalagem de massas alimentícias e biscoitos, potes de margarina, seringas descartáveis, equipamentos médico-cirúrgicos, fibras e fios têxteis, utilidades domésticas, autopeças, etc.
	Poliestireno – PS	Usado em copos descartáveis, placas isolantes, aparelhos de som e de televisão, embalagens alimentícias, revestimento de geladeiras, material escolar, etc.
	Outros	Utilizadas em CDs, em eletrodomésticos, em corpo de computadores e em outras utilidades especiais.

Figura 4 - Identificação de resinas plásticas segundo a composição química

Fonte: Adaptado de ABNT (2008) [26]

O gráfico da Figura 5, representa a distribuição das resinas consumidas no mercado brasileiro no ano de 2016 e conseqüentemente as principais *commodities* para reciclagem.

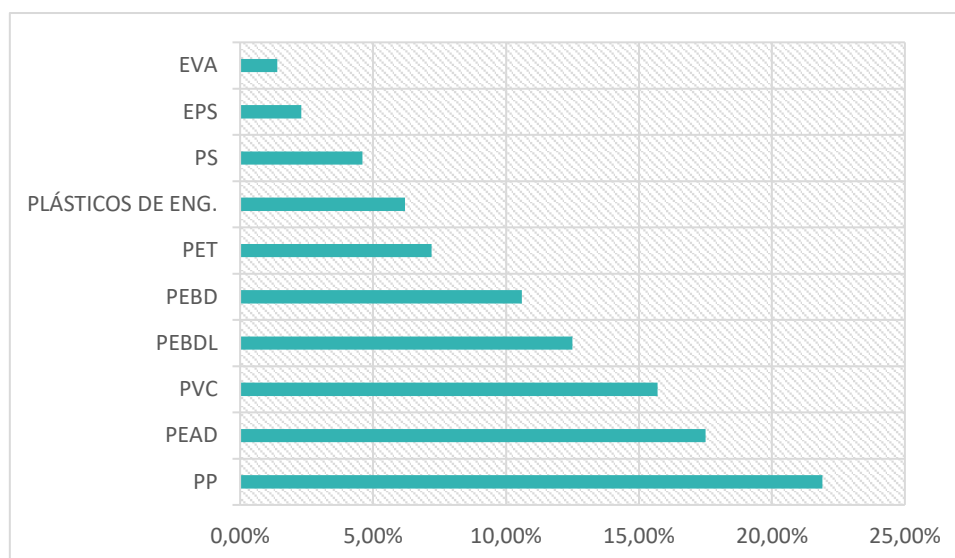


Figura 5 - Consumo de resina consumidas no mercado brasileiro

Fonte: Adaptado de ABIPLAST, 2016 [27]

De acordo com o que se pode observar do gráfico, o PP é o plástico mais consumido no mercado brasileiro devido a sua versatilidade e resistência mecânica para fabricação de embalagens flexíveis e devido ao seu custo relativamente baixo, elevada resistência química, fácil moldagem e coloração, além de altas resistências a impactos de fraturas [15] em comparação com outras resinas plásticas. A resina com maior projeção de crescimento é a de plásticos de engenharia, impulsionada pela aplicação em automóveis e eletroeletrônicos. Os plásticos de engenharia são resinas transformadas por nanotecnologia para atender a requisitos específicos de um produto, entre os quais se podem destacar as Poliamidas (PA), os Policarbonatos (PC), os Poliuretanos, (PU, TPU, PUR) e os Fluoropolímeros (PTFE). Essas resinas tem o objetivo de atender a parâmetros técnicos que as tornam indicadas (ou não) para aplicações em ligas metálicas ou plásticos de menor rendimento. O consumo brasileiro de plásticos em 2016 foi de 6,1 milhões de toneladas. No ano de 2015 o consumo foi cerca de 10% menor [27]. O consumo anual médio per capita de plástico no Brasil era de cerca de 30 kg por habitante. Na Europa e nos Estados Unidos, esse consumo girava naquela ocasião em torno de 100 kg/hab [15]

Presente nas mais variadas linhas de produção o consumo de resinas plásticas no Brasil é diretamente ligado à produção industrial nacional. O gráfico da Figura 6 [27], representa a distribuição do uso de resinas plásticas nas principais atividades industriais brasileiras.

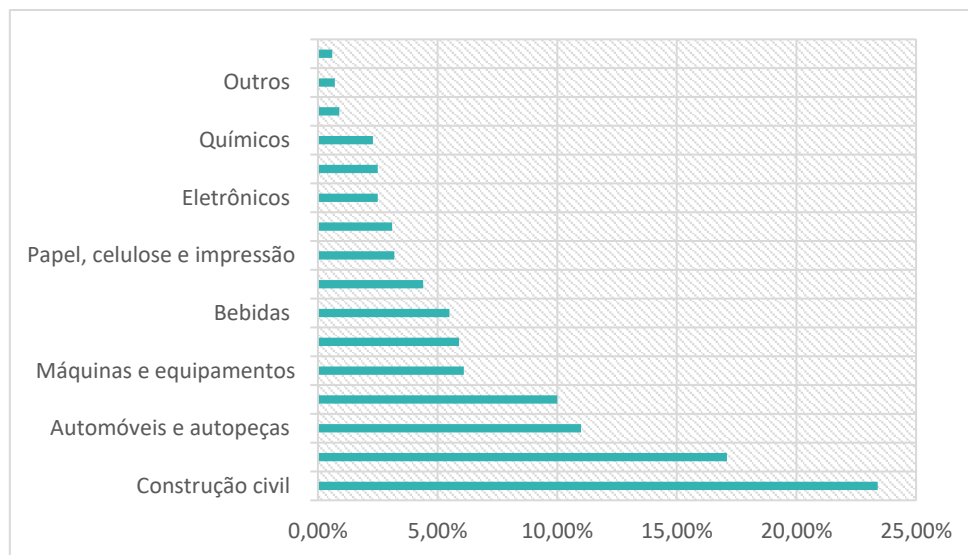


Figura 6 - Distribuição da aplicação de resinas plásticas por setor da indústria

Fonte: Adaptado de ABIPLAST, 2016 [27]

A principal matéria-prima para a fabricação dos plásticos são combustíveis fósseis, sendo que 4% da produção mundial de petróleo e gás são usadas como matéria-prima para a produção de plásticos, e outros 3 a 4% são usados como energia no seu processo de fabricação. Por ser dependente de um recurso natural finito, a produção do plástico é diretamente dependente do uso racional e sustentável, do petróleo mundial. O que reitera a necessidade econômica, social e ambiental de reinserir o resíduo plástico em um constante processo de reciclagem.

Quanto à geração de resíduos plásticos pelas indústrias do PIM, foram identificados dois grandes grupos para classificação: plásticos industriais e plásticos domésticos, dando alusão à fonte de geração do resíduo. A fonte de geração caracteriza a qualidade do resíduo plástico de origem industrial que está sendo produzido [15].

- Plásticos domésticos – produzidos nas áreas administrativas das indústrias: copos, pratos, colheres, embalagens, garrafas PET, filmes, sacos e outros. São provenientes da coleta seletiva da empresa onde todos os tipos de plásticos são acondicionados juntos, são pouco valorizados para reciclagem;
- Plásticos de processos industriais – resultantes da produção de resinas livres de matéria orgânica, água ou impurezas, resultantes dos rejeitos dos equipamentos de injeção extrusão, são produzidos em grande escala e saem da linha de produção, direto para reutilização ou reciclagem na própria unidade da fábrica ou unidades de reciclagem externas. Estes materiais

podem apresentar coloração ou aditivos na resina, mas são de boa qualidade para reciclagem.

Por ser um material não biodegradável, de grande consumo em escalas domésticas e industriais o plástico, após o descarte torna-se um problema ambiental em potencial, se não for destinado corretamente. Devido a imensa variedade de plásticos existentes no mercado e do grande volume descartado pelas indústrias, a gestão de resíduos do resíduo plástico é complexa e a destinação escolhida irá depender de diversos fatores: tecnologia disponível, qualidade de segregação do resíduo, logística, custos e etc.

O desenvolvimento da cadeia de reciclagem do plástico no Brasil vem acompanhando a crescente demanda por resinas plásticas e concorre com a oferta de matéria prima virgem. A necessidade de consumo de resina plástica nas indústrias brasileiras tem movimentado esse mercado e crescido junto com o mercado de resina virgem. As empresas recicladoras são os principais consumidores de resíduo plástico, essas empresas reprocessam o material, para a fabricação de novos produtos. Além dos ganhos ambientais com a manutenção de uma matéria prima na cadeia de produção, são reconhecidos os ganhos sociais e econômicos com a reciclagem, é possível economizar até 50% de energia com o uso de plástico reciclado [28].

No gráfico da Figura 7 é apresentada a produção nacional de termoplásticos no ano de 2016. Apesar do ano de 2016 ter sido considerado de queda no mercado de resinas plásticas, o volume de produção ficou próximo de 5,82 milhões de toneladas, movimentando cerca de R\$ 65,70 bilhões [27].

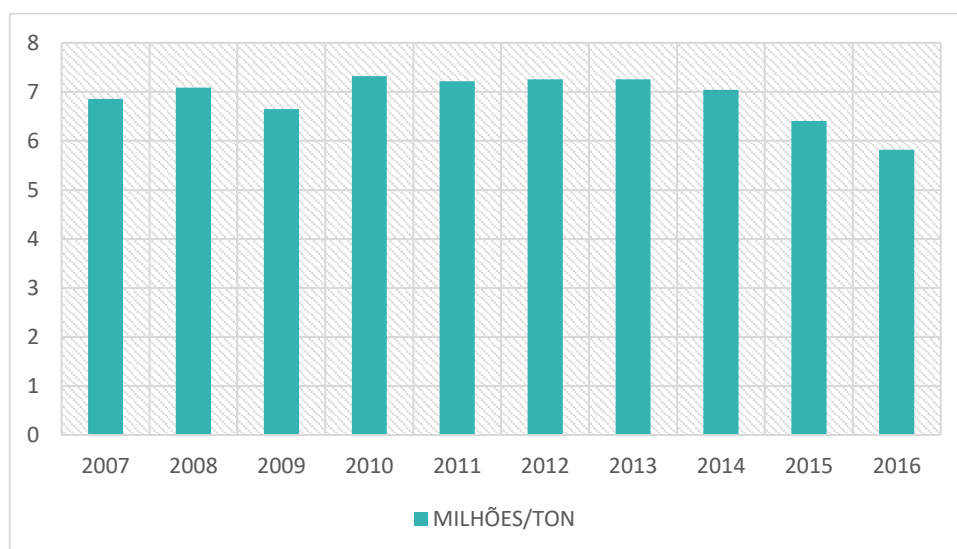


Figura 7 - Evolução da produção de termoplásticos em milhões por toneladas

Fonte: Adaptado de ABIPLAST, 2016 [27]

A necessidade de matéria-prima para abastecer o consumo industrial fomenta o mercado de reciclagem de plásticos no Brasil, mesmo assim este ainda não é explorado em sua totalidade, e apresenta imensas possibilidades de desenvolvimento uma vez que resíduos plásticos são um dos mais gerados no Brasil. A pequena presença de recicladoras fora das capitais brasileiras, obriga que cidades interioranas destinem seus resíduos principalmente a aterros.

No Brasil, o maior mercado é o da reciclagem primária, a reciclagem de um único tipo de resina separadamente. Um mercado crescente é o da chamada reciclagem secundária, o processamento de polímeros, misturados ou não. Em 2011 cerca de 21,7% dos resíduos plásticos foram reciclados no Brasil, representando aproximadamente 953 mil toneladas por ano [29].

Em Manaus uma considerável parcela dos plásticos recicláveis produzidos pelo PIM, é destinada ao aterro, ou à incineração devido às dificuldades das recicladoras absorverem os resíduos de plástico doméstico com baixa qualidade de segregação [15]. O resíduo plástico com presença de matéria orgânica, areia, misturado com papel, ou sujo com outras substâncias, não são bem aceitos pelas recicladoras.

As dificuldades logísticas da cidade de Manaus também influenciam no tratamento do resíduo, a distância da cidade de outros grandes centros comerciais e a dependência do sistema de transporte aéreo e fluvial encarecem a logística reversa. O mercado de tratamento de resíduos é totalmente dependente das empresas instaladas em Manaus, sem a possibilidade de envio de resíduo às empresas de outras regiões, devido aos altos custos de transporte[15]. Com a dependência do mercado interno de Manaus, os custos aqui praticados são manipulados por um grupo de empresas, que dominam o tratamento de resíduos industriais do PIM. O que é fortalecido pelas exigências da legislação e das necessidades do mercado que só esse grupo consegue atender.

O PIM é um organismo que ao mesmo tempo oferta e demanda resinas plásticas. A reciclagem do plástico industrial e a reinserção da mesma no mercado local é um fator para promover a sustentabilidade da Amazônia, assim como a sustentabilidade empresarial da reciclagem. Promover a sustentabilidade empresarial também é um fator de manutenção e regulação do mercado, pois fortalece as instituições e os sistemas de governança que sustentam as empresas e promovem o desenvolvimento econômico.

2.2.2 ASPECTOS E IMPACTOS AMBIENTAIS DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS

Com o contexto socioambiental de impactos globais, o contínuo desenvolvimento industrial e o crescente apelo ambiental, conhecer os processos de produção industrial e principalmente seus impactos tornou-se uma necessidade para as empresas que buscam desenvolver-se sustentavelmente.

Independente da tecnologia de tratamento, a geração de resíduos sólidos já representa um impacto ambiental, pois a PNRS recomenda a não geração, a redução, a reutilização, a reciclagem e por final o tratamento, hierarquicamente como mais indicados para a gestão sustentável. Medidas de produção mais limpa, políticas públicas, legislação ambiental, fiscalização dos órgãos de regulação e outros fatores influenciam essa cadeia.

O processo produtivo tem como consequência o produto a ser encaminhado para venda, e os resíduos que podem ser amenizados de acordo com o uso de tecnologias internas aos processos. Os resíduos fazem parte dessa produção e devem ser analisados como um resultado do processo a ser incorporado aos custos dessa produção, e reaproveitado o máximo possível dentro do próprio processo através da reciclagem interna e da reutilização.

Os tratamentos de resíduos, mesmo como serviços externos à indústria de geração, devem fazer parte do sistema de gestão da geradora, que é responsável legal pelos resíduos até a destinação final, que deve ser constantemente reavaliada em busca de técnicas cada vez mais ambientalmente adequadas. Essa reavaliação compete não somente às indústrias geradoras, mas também aos órgãos reguladores de políticas públicas que devem incentivar a inovação e desenvolvimento tecnológico.

Os resíduos sólidos do PIM são um problema para a sustentabilidade ambiental de Manaus, mas ao mesmo tempo também são um recurso para movimentação de um mercado local que só tende a crescer. Esta pesquisa apontou que o uso de inovações tecnológicas e alternativas sustentáveis para o tratamento e destinação de resíduos plásticos podem ser aplicados para solucionar concomitantemente três das principais demandas da sociedade moderna: a destinação de resíduo, a necessidade de matéria-prima e o consumo de energia.

A partir do levantamento bibliográfico realizado e do conhecimento da realidade do município, pode-se afirmar que os processos de tratamento e destinação final de resíduos plásticos industriais disponíveis em Manaus se limitam a três sistemas:

reciclagem, aterro sanitário e incineração, processos amplamente conhecidos e utilizados por outros mercados.

Apesar da reciclagem ser incentivada e suas técnicas amplamente discutidas, nem todas as empresas implantam programas de reciclagem eficientes e de qualidade. Desta forma os gestores dão preferência a processos de disposição em aterro ou incineração, elas atropelam de alguma forma a sequência primordial estabelecida pela PNRS, que concebe a redução, reutilização, reciclagem, tratamento e destinação final.

A redução da geração de resíduos, a reutilização dos resíduos sólidos e as ações de reciclagem, previstas na PNRS são propostas que evidenciam a prática sustentável de gestão. Após o esgotamento dessas possibilidades passa-se para uma etapa posterior que compreende o tratamento e a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos.

Como parte dos resíduos plásticos industriais não são reciclados, é preciso indicar alternativas disponíveis para destinação e tratamento dos mesmos, alternativas que sejam econômica e ambientalmente sustentáveis. Desta forma, a avaliação de aspectos e impactos ambientais, permite identificar através das atividades de cada processo industrial os possíveis impactos ambientais e a partir disso traçar medidas de controle ambiental baseadas na legislação e normas regulamentadoras [30]. Avaliação de Impactos Ambientais (AIA) é um instrumento utilizado para descrever, classificar e propor medidas que minimizem os impactos ambientais decorrentes de processos de engenharia e atividades humanas [31]. O levantamento dos aspectos ambientais de uma atividade, assim como a classificação dos impactos ambientais, possibilita prever as possíveis alterações ao meio ambiente e assim traçar medidas que minimizem os danos.

2.3 GEOPOLÍMEROS

O geopolímero é um material que tem chamado atenção da comunidade científica e tem sido investigado seu potencial de emprego em várias áreas, inclusive na formulação de compósitos com possibilidades de aplicações tecnológicas. O geopolímero, também chamado de materiais alcalinamente ativado, é um material de origem inorgânica que tem sido bastante investigado devido a propriedades como alta resistência química, resistência a flamabilidade e propriedades mecânicas elevadas. Propriedades estas decorrentes da estrutura desse material e por sua vez podem ser adaptadas a diferentes aplicações [32].

O termo geopolímero foi criado por Davidovits em 1979, para designar uma família de polímeros inorgânicos de origem mineral. O Joseph Davidovits, pode ser

considerado um marco para a história da ativação alcalina. Ele realizou pesquisas sobre as pirâmides egípcias e comprovou estudos que Glukhovsky, desenvolveu na década de 40, concluindo que a construção das pirâmides egípcias pode ter sido executada com um ligante alcalino produzido pelo homem e não por meio de rochas naturais. Esse ligante teria sido proveniente da mistura de hidróxido de sódio obtido possivelmente das cinzas das folhas de palmeira (comum na região) e calcário de Gizé [33].

O geopolímero possui uma estrutura de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio [34], resultante de uma reação química (polimerização) que se processa num meio altamente alcalino criando polímeros com ligações do tipo $\text{Si} - \text{O} - \text{Al} - \text{O}$ [32]. A principal diferença entre esses polímeros minerais e os polímeros orgânicos tradicionais está na ausência da cadeia do carbono. No caso dos polímeros minerais a polimerização pode ser iniciada utilizando silicoaluminatos de sódio ou potássio. A cristalização é então evitada e dessa forma é possível obter um cimento como também uma resina e um ligante [34]. O foco da investigação geopolimérica pode ser resumido como segue [35]:

- Fonte de Al-Si: Identificação de baixo custo, facilmente disponível, materiais adequados para geopolimerização. Foram demonstrados que existem uma gama de variedades de materiais naturais e de resíduos industriais que possuem essas características, tais como caulim, cinzas volantes, escória de alto forno;
- Ativação alcalina: Análise dos efeitos do pH e íons alcalinos nas propriedades finais do produto;
- Geopolimerização e mecanismos de reação: Parâmetros que afetam o processo microestrutural e a reorganização das matérias primas.

Os materiais utilizados por Davidovits, foram basicamente os aluminossilicatos. O termo poli-sialato foi introduzido para caracterizar a rede de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , que ligados alternadamente e compartilhados com oxigênio dos vértices, constituem a matriz química dos geopolímeros. Na Figura 8, são mostrados alguns arranjos moleculares geopoliméricos.

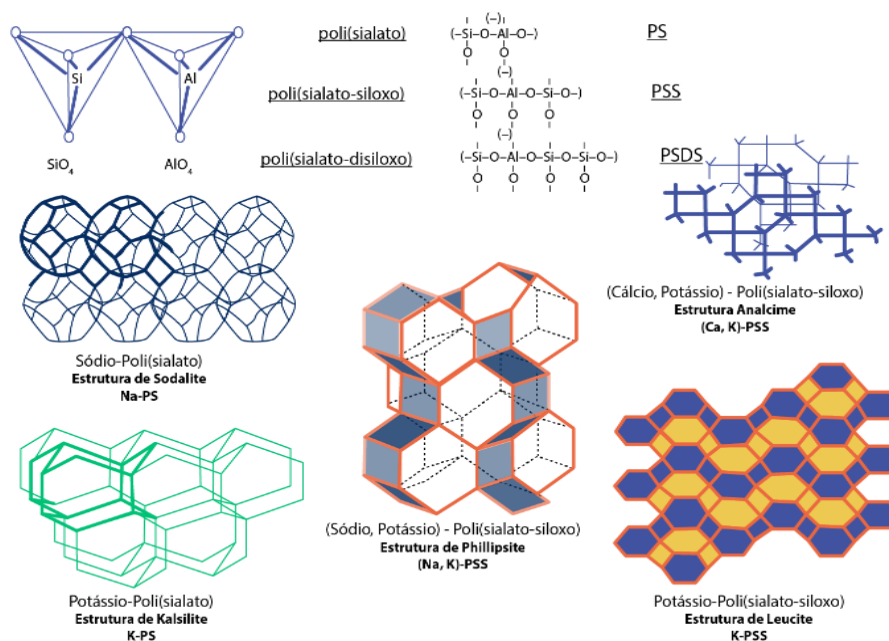
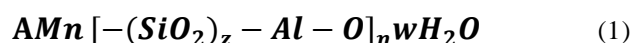


Figura 8 - Aspectos estruturais

Fonte: Adaptado de Davidovits (1994)

Os geopolímeros são classificados segundo a razão atômica entre o silício (Si) e alumínio (Al) em três grupos: polissialatos (M-PS), polissialatossiloxo (M-PSS) e polissialatodissiloxo (M-PSDS). Quando é misturado o aluminossilicato e a solução alcalina, a reação é iniciada, resultando em uma rede de aluminossilicatos [36], que pode ser expressa pela fórmula postulada por Davidovits (1999):



Essa fórmula é utilizada de forma representativa, uma vez que o material não tem composição estequiométrica definida, onde M é um íon positivo de um metal alcalino ou alcalino terroso, n é o grau de polimerização, z possui valor de 1, 2 ou 3 e w é o número de moléculas de água presentes, que normalmente são próximas a 7 [37].

Davidovits (1999) apresenta o sílico-oxo-aluminato, sialato, como a unidade base da rede de tetraedros de Si e Al [37], ligados pelo compartilhamento de oxigênio. A estabilidade é garantida pelos cátions alcalinos (normalmente, Na^+ , K^+) que balanceiam as cargas do AlO_4^{-5} e do SiO_4^{-4} , ocupando as cavidades da estrutura [38]. A reação de geosíntese faz com que os átomos de Al, por meio da ativação alcalina alternem com os átomos de Si compartilhando oxigênio em coordenação tetraédrica. A alternância produz um arranjo tridimensional de acordo com a razão Si:Al existente [39].

A razão atômica entre Si e Al, gerou uma classificação dos geopolímeros entre três famílias [40] que é apresentada na Quadro 1, onde o M é um cátion monovalente e n é o grau de policondensação. Essa nomenclatura indica que a síntese desses materiais é fundamental em diferentes tipos de polissialatos [33].

Quadro1 – Famílias dos geopolímeros

Nome	Si:Al	Unidade repetidora	Abreviação
Polissialato	1:1	$M_n-(Si-O-Al-O)_n-$	(M) – OS
Polissialato – siloxo	2:1	$M_n-(Si-O-Al-O-Si-O)_n-$	(M) – PSS
Polissialato – disiloxo	3:1	$M_n-(Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)_n-$	(M) – PSDS

Fonte: Davidovits (1999)

A nomenclatura baseada no polissialato e variações, é considerada limitada [41], uma vez que esse sistema só permite números inteiros para razão de Si:Al, o que devido à complexidade do sistema não condiz com a realidade.

A presença de Al é essencial para solidificação do material, sendo que apenas o Si não é suficiente para produzir um material endurecido, uma vez que os compostos de silicato dissolvem na água. Os aluminossilicatos alcalinos possuem solubilidade muito baixa graças a relação Si/Al mínima de 1:1 [41].

A constituição química dos geopolímeros é equivalente a certas zeólitas cristalinas. No polissialato, por exemplo, a estrutura é semicristalina e similar a Zeólita A [33]. A principal divergência é que os geopolímeros são quase completamente amorfos. Isso ocorre porque nas zeólitas a reação é lenta e em fase aquosa, produzindo o ambiente ideal para a formação dos cristais. No entanto, nos geopolímeros essa reação é rápida e a fase líquida é apenas o essencial para hidratação dos vetores da reação, sendo, portanto, a estrutura final quase completamente amorfa [42]. Logo, o processo da reação de geopolímeros pode ser considerado uma zeolitização, no qual a última etapa, a de cristalização, não foi concluída, sendo os geopolímeros um tipo zeólitas sintética não-cristalina [33]. A Figura 9, ilustra o processo a partir da energia livre, o material pode ser considerado um zeólita metaestável obtido em um ambiente com quantidade insuficiente de água.

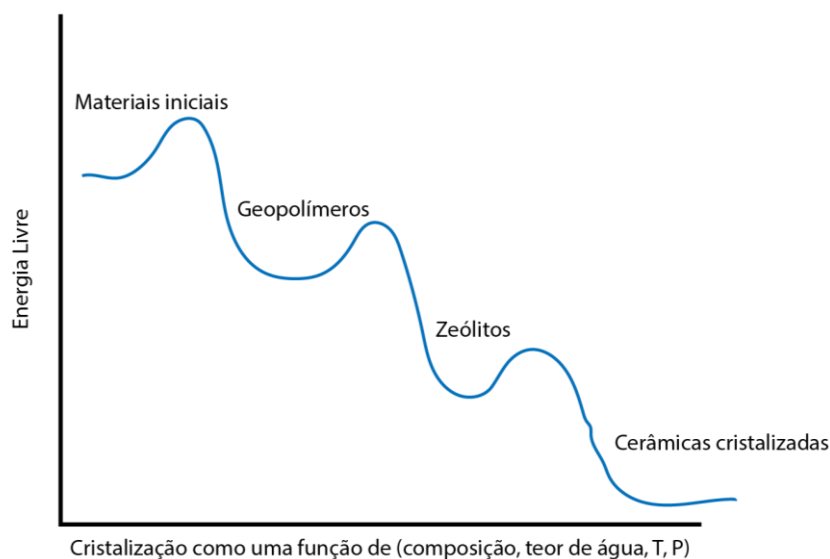


Figura 9 - Diagrama de energia livre x cristalização

Fonte: Adaptado de Kriven et al (2004)

É devido ao exposto que um fator relevante na reação de geopolimerização é a cura. Curas térmicas, utilizando temperaturas em torno de 60 °C, geram produtos mais resistentes do que curas a temperatura ambiente, pois a reação de geopolimerização é acelerada [33]. Todavia, temperaturas elevadas podem levar a perda de água, que é essencial ao processo. Resistências mais altas são obtidas quando entre a desmoldagem e o início da cura térmica há um intervalo de uma hora de descanso [43].

2.3.1 PRECURSORES

Diante do fato de que a alumina e a sílica são amplamente encontradas na crosta terrestre, cerca de 75% da parte sólida da crosta terrestre e de que teoricamente qualquer aluminossilicato pode geopolimerizar, muitos materiais podem ser utilizados como precursores [36,44]. No entanto, características intrínsecas dos materiais como a finura, formato e distribuição de partícula, presença de impurezas, interferem diretamente no grau de polimerização [44].

Muitos materiais já foram utilizados com sucesso como precursores geopoliméricos, porém dentro a gama de matérias-primas incorporadas aos aluminossilicatos, a cinza volante proveniente do processo de combustão do carvão, isoladamente ou em combinação com escória de alto forno e materiais naturais, são mais amplamente empregados no processo de geopolimerização [45]. Alguns exemplos de precursores aluminossilicatos na literatura são: cinzas volantes [46,47], escória de alto

forno [48], argilas caulínicas [49–52], resíduos de construção, solos lateríticos [53], entre outros. É importante salientar que a síntese para produção dos geopolímeros pode diferir de precursor para precursor, em função de suas características físico/química.

Os materiais que podem ser utilizados como precursores podem ser classificados em três classes (Quadro 2); em comum, todos os materiais são constituídos por altos teores de sílica e alumina reativa.

Quadro 2 – Classes de precursores de geopolímero

Classes	Exemplos
Subprodutos de outras indústrias	Resíduos de mineração, escórias com baixo teor de cálcio, sílica de fumo, resíduos da indústria extrativa, cinzas volantes e alguns resíduos agroindustriais como cinzas de casca de arroz e bagaço de cana.
Pós naturais de aluminossilicatos reativos	Solo diatomáceo sedimentar formado a partir de esqueleto de microrganismos, vidro e tufos vulcânicos, gel de sílica de fontes termais ou ambiente ácido e argilas não ativadas termicamente.
Aluminossilicatos ativados	Argilas calcinadas em especial o metacaulim

Fonte: Adaptado de Gonçalves (2016)

Dentre todos os precursores apresentados na Quadro 2, a metacaulinita se destaca amplamente dos demais em sua aplicação a argamassas geopoliméricas, embora as cinzas volantes sejam mais utilizadas. Ela é provavelmente, o material mais promissor para produção de geopolímero, porque esse material tem uma composição química mais estável do que as cinzas volantes e escória, e espera-se, portanto, que seus produtos sejam também mais estáveis, além de ser um produto industrializado e que é normatizado [49].

2.3.2 METACALINITA COMO PRECURSOR GEOPOLIMÉRICO

A metacaulinita é um material pozolânico amorfo, obtido por processo de ativação térmica entre 600 °C e 850 °C e moagem de argilas caulínicas e caulins. Essas argilas caulínicas e caulins são compostas predominantemente por aluminossilicatos hidratados, que perdem os íons hidroxila de sua estrutura cristalina com a calcinação, transformando-se em metacaulim, composto basicamente de sílica e alumina, com partículas lamelares e com estrutura predominantemente não-cristalina, com elevada finura. A desidroxilação pode ser feita por processo térmico (calcinação) [54].

Além da calcinação ser um meio para desidroxilação, ela contribui também para o aumento da atividade da solubilidade dos precursores com solução alcalina, fundamental para se obter um geopolímero bem estruturado e com propriedades

mecânicas aceitáveis [55]. Esse processo térmico de ativação, bem como seus efeitos sobre propriedades dos geopolímeros tem sido alvo de vários estudos, onde já foi demonstrado que a geopolimerização de materiais calcinados tem uma rápida dissolução e gelificação, e o geopolímero resultante demonstra maiores resistências à compressão quando comparado aos geopolímeros obtidos por precursores não calcinados [56].

É possível produzir geopolímeros com metacaulinita com excelentes propriedades de cimentação em termos de resistência mecânica e boa estabilidade química quando submersa em líquidos agressivos de vários tipos [33]. Os geopolímeros produzidos com metacaulinita, com suas condições de reação devidamente controladas, podem chegar a resistências à compressão da ordem de 100 MPa, com 1 dia de cura, em temperatura ambiente [49]. No entanto, embora haja muitos avanços nos estudos sobre geopolímero muitos esforços ainda são necessários no sentido de investigar os espaços desconhecidos nas propriedades química de geopolimerização, microestrutura e de desenvolvimento a longo prazo. Atualmente, a metacaulinita utilizada normalmente é obtida a partir de caulim de alta qualidade e super refinada contudo é preciso considerar o grande ganho do ponto de vista ambiental, especialmente na redução de emissão de CO₂ [57]. A utilização de resíduos industriais pode reduzir os custos de produção de geopolímeros. Entretanto, os resíduos industriais têm composição complexa e podem resultar em geopolímeros com propriedades diferentes daqueles produzidos com materiais puros. Acredita-se que com os avanços das pesquisas, a construção de um grande banco de dados no qual os efeitos de impurezas e morfologia dos constituintes sejam compreendidos poderão orientar a síntese de geopolímeros a partir de resíduos e viabilizar a utilização destes [49].

2.3.3 RELAÇÃO SiO₂/Al₂O₃

As propriedades de um geopolímero podem ser significativamente alteradas por mudanças relativamente pequenas nas concentrações de Si e Al durante a síntese. Sendo o precursor geopolimérico a fonte primária dos aluminossilicatos e da relação SiO₂/Al₂O₃, faz-se necessária a utilização de uma fonte complementar de SiO₂ durante a síntese, para ajustes nessa relação [44]. A condensação pode ocorrer entre espécies de aluminato e silicato ou próprias espécies de silicato. Nas misturas com baixas relações SiO₂/Al₂O₃=2, a condensação ocorre predominantemente entre as espécies de aluminato e silicato, resultando principalmente em estruturas de polímero de poli (sialato). Do mesmo modo, quando a relação SiO₂/Al₂O₃ aumenta, as espécies de silicato formadas como resultado da hidrólise de SiO₂ tendem a se condensar entre si para formar silicatos oligoméricos.

Estes silicatos oligoméricos, por sua vez, se condensam com $Al(OH)_4^-$, formando uma rede 3D rígida de estrutura de polímeros [44]. Os efeitos das proporções iniciais de SiO_2/Al_2O_3 sobre a resistência à compressão e a microestrutura de sistemas de metacaulinita foram relatados por vários autores [10,33,58,59]. Tipicamente, são apresentadas melhores propriedades de resistência para misturas com proporções de SiO_2/Al_2O_3 no intervalo de 3,0-3,8 [60,61]. É possível produzir geopolímeros com alta resistência a compressão a partir de relações molares SiO_2/Al_2O_3 , maiores, com tratamento térmico, obtendo resistências maiores que 60 MPa aos 7 dias [53].

Sabe-se que a aparente estabilidade estrutural dos geopolímeros aumenta com a adição de silício solúvel junto à solução de ativação. O silicato solúvel é misturado com o precursor promovendo a gelificação e precipitação de silicatos e reduzindo a lixiviação de íons metálicos tóxicos formando óxidos/silicatos metálicos de baixa solubilidade, sem que isso resulte em alteração fundamental no mecanismo ou no produto da reação [44].

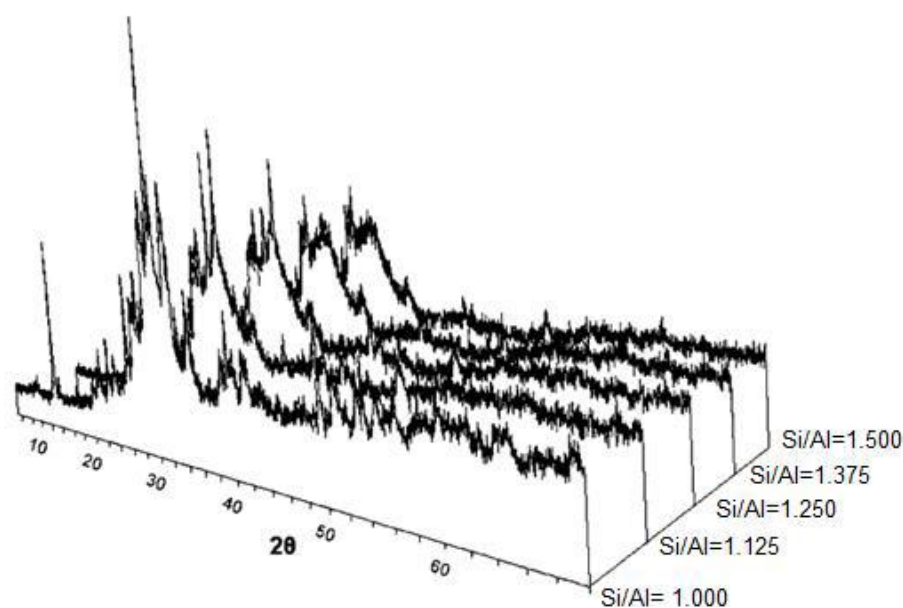


Figura 10 - Difratomogramas com diferentes razões Si / Al

Fonte: Duxson (2007)

A análise dos difratogramas da Figura 10, sugere que os espécimes sintetizados, usando os níveis mais altos de silício solúvel (difratogramas da direita para esquerda), apresentaram estruturas mais amorfas, quando comparadas aos espécimes sintetizados com pequenas quantidades de silício solúvel. A adição de silício solúvel às soluções, reduziu substancialmente o nível de ordem estrutural de longo alcance à medida que a sua concentração aumentou, porém, sem alterar fundamentalmente o mecanismo de reação [44] e a adição de silicato solúvel aumenta a resistência mecânica nos geopolímeros [62].

2.3.4 USO DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO COMO ATIVADOR NA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS

Davidovits em 1978, propôs que ligantes poderiam ser produzidos por uma reação entre líquidos alcalinos contendo silício com matéria prima de origem geológica [40], esses líquidos alcalinos são geralmente a base de sódio ou potássio, sendo os mais comuns hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH).

O NaOH é um ativador altamente alcalino, é usado para ativação de matrizes geopoliméricas principalmente devido as suas altas propriedades higroscópicas [63]. Singh (2015), afirma ainda que o uso de compostos de potássio, como hidróxido de potássio e silicato de potássio em matrizes geopoliméricas apresentam se comparados com o hidróxido de sódio um maior nível de alcalinidade [63,64].

Os geopolímeros ativados com KOH, apresentam maior trabalhabilidade que os geopolímeros ativados com NaOH, provavelmente devido a maior solubilidade do potássio em relação ao sódio [65]. Leong et al (2016), afirmam ainda que a concentração de água na solução do silicato de sódio é inferior se comparado com o silicato de potássio, o aumento desse último na matriz reduz a trabalhabilidade [65].

Komnitsas & Zaharaki (2016), afirmam que o tamanho dos cátions presentes nos ativadores também afeta a morfologia da matriz. Cátions de Na^+ possuem tamanho menor que os K^+ e com isso exibem forte formação de pares com oligômeros, por outro lado o tamanho dos cátions do K^+ por serem maiores favorecem a formação de oligômeros de silicatos maiores, conseqüentemente nas soluções de KOH existem mais precursores de geopolímeros, resultando a matriz uma melhor configuração: mais resistente a compressão, possuírem menor grau de cristalinidade e são mais resistentes a ataques de ácido clorídrico [66]. Rocha et al (2018), estudaram a influência de diferentes ativadores e afirmam que a utilização do KOH como ativador alcalino em comparação com NaOH se mostra mais eficiente. Análises feitas por MEV demonstram uma maior homogeneidade da matriz ativadas com KOH se mostram ainda menos porosas, diferentemente das matrizes ativadas com NaOH apresentam relativa heterogeneidade, apresentam muito porosidade e microfissuras [67].

No Quadro 3, é apresentado algumas pesquisas que utilizaram hidróxido de potássio como ativador alcalino em matrizes geopoliméricas a base de metacaulim.

Quadro 3 – Pesquisas utilizando hidróxido de potássio como ativador

Autor	Base geopolímero	Temperatura de cura	Idade	Resistência (MPa)
X. Yao et al (2017)	Metacaulim ativado com KOH	25 °C 700 °C	-	62 33
Rocha, T. et al (2018)	Metacaulim ativado com KOH e NaOH	Temperatura ambiente	28	88 (KOH) 80 (NaOH)
Villaquirán-Caicedo, M. & Gutiérrez, R. (2018)	Metacaulim ativado com KOH	25 °C	7	137,6
Belmokhtar, N. et al (2018)	Metacaulim com adição de lodo industrial de cerâmica ativado com KOH	-	28	29

Fonte: Autora

Na maioria das pesquisas, o hidróxido de sódio (NaOH) tem sido mais utilizado como parte da solução ativadora, em vez do hidróxido de potássio (KOH). O principal motivo que leva a escolha do primeiro é o custo de produção que é bem mais baixo. A utilização do KOH como solução ativadora é interessante para garantir a presença de SiO₂ solúvel, para aumentar a velocidade da reação, garantir a alta resistência mecânica nas primeiras horas e para garantir alto ponto de fusão [35,68].

2.3.5 ATIVAÇÃO ALCALINA

Os materiais geopoliméricos são geralmente sintetizados usando soluções ativadoras a base de álcalis de sódio ou potássio, (soluções de hidróxidos alcalinos ou uma mistura de soluções de silicato alcalino e de hidróxido alcalino), a diferença entre estes dois ativadores é que o primeiro não adiciona sílica ao sistema, enquanto o segundo tem essa concentração elevada [69]. Esses dois ativadores são capazes de formar soluções aquosas altamente concentradas que se dissolvem em grandes quantidades de silício e alumínio, os quais são críticos para a geopolimerização [70].

Os ativadores mais utilizados nas sínteses alcalinas são uma mistura de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio (NaOH ou KOH) com silicatos de sódio [10,36,40,58], o primeiro possui um menor tamanho de átomo, com diâmetro de 0,97 Å, o segundo ao contrário é mais alcalino e possui maior tamanho de átomo de 1,33 Å. O grau de dissolução não necessariamente se correlaciona beneficemente com as propriedades físicas e mecânicas, mas o fenômeno de ionização, no qual o maior tamanho do átomo apresenta maior potencial de reação, desenvolvendo matrizes mais resistentes [10].

A estrutura molecular dos geopolímeros sintetizados com soluções a base de álcalis é descrita como uma matriz de alumina e tetraedro de sílica unidos com oxigênio (Figura 11). Os cátions alcalinos estão associados ao alumínio, onde os grupos AlO_4 têm uma única carga negativa devido ao alumínio estar em coordenação tetraédrica. Um estudo do efeito de cátions alcalinos (sódio e potássio) na ordenação molecular do gel de geopolímero concluiu que a concentração de silício na solução ativadora desempenha um papel importante na ajuda à incorporação de alumínio na matriz via especiação da fase de solução com silício [71]. Duxson et al, afirmam ainda que a natureza do cátion alcalino também contribui para o nível de reação da fonte sólida de aluminossilicato, bem como o nível de incorporação de alumínio. O potássio promove um maior grau de reação da metacaulina e também um maior grau de incorporação de alumínio em comparação com os sistemas de sódio e álcalis mistos (1: 1) [71,72].

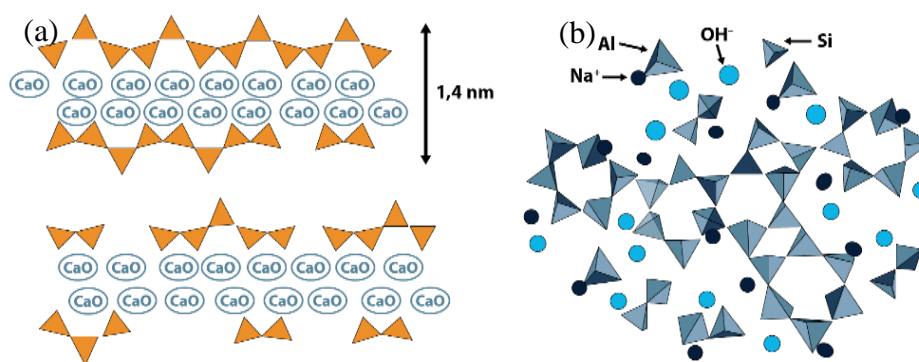


Figura 11 - Estrutura unidimensional do cimento alcalino (a) e estrutura em 3D dos geopolímeros (b)

Fonte: Adaptado de Gonçalves (2016).

O gel geopolimérico sintetizado com potássio possui um grau menor de ordenação de Si/Al do que os sistemas álcalis mistos (1:1), ou dos sólidos. As diferenças nas estruturas moleculares dos géis geopoliméricos com base em cátions resultam em

algumas diferenças nas propriedades mecânicas [73]. A concentração de silício na solução ativadora de geopolímeros também tem efeito significativo na resistência à compressão [74]. Duxson et al, afirmam ainda que há um grande aumento na resistência à compressão de geopolímeros formados a partir de metacaulim pela adição de grandes quantidades de silício em uma solução ativadora de álcalis à base de sódio. A melhoria nas propriedades mecânicas correlacionou-se com o aumento no volume de gel geopolimérico a uma densidade nominal relativamente constante, resultando em uma homogeneidade mais homogênea [70].

2.3.6 MECANISMO DE REAÇÃO CARACTERÍSTICAS DE CURA

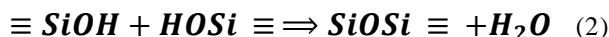
O mecanismo de reação que dá origem aos materiais ativados, trata-se de um processo químico complexo de dissolução alcalina e precipitação numa solução aquosa de um precursor, sendo responsável pelo endurecimento e propriedades dos álcalis-ativados [69]. A ativação alcalina é dividida em dois modelos distintos, o primeiro está relacionado a materiais que possuem relação molar CaO/SiO_2 superior a 1, o que garante resistência mecânica a compressão satisfatória. Este grupo é amplamente representado pela ativação de escória de alto forno com soluções de baixa ou moderada concentração alcalina, como é o caso dos primeiros trabalhos de Feret, Purdon e Glukhovsky [36]. O segundo modelo de ativação, proposto por Glukhovsky, utiliza como precursores materiais ricos em sílica e alumina reativa, como por exemplo o metacaulim e soluções com forte concentração alcalina [33,36]. Esse modelo é composto por um conjunto de reações de dissolução, coagulação, condensação e cristalização [69].

Existem fatores que necessitam ser levados em consideração ao escolher a matéria-prima para a produção dos geopolímeros que são essenciais para o processo de polimerização; são eles: teor de sílica reativa (amorfa), teor de fase vítrea e distribuição de tamanho de partículas[10]. Carman (1940) e Iler (1955), introduziram a teoria da polimerização de ácido silício em três passos:

1. Polimerização de monômeros e formação de partículas;
2. Crescimento das partículas;
3. Ligação das partículas, formando as cadeias ramificadas.

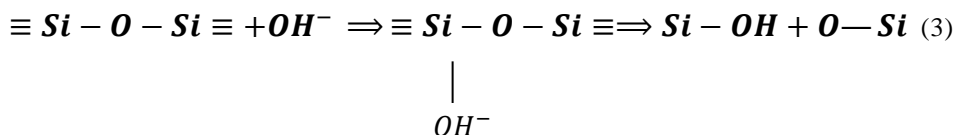
A base do mecanismo de polimerização é a tendência dos monômeros de ácido silício (Si(OH)_2), polimerizarem através de pontes de siloxano (Si-O-Si), formando cadeias cíclicas. Estudos experimentais têm confirmado estes resultados e geralmente há

um consenso que a polimerização envolva um aumento no peso molecular da sílica, que implica na condensação:



O modelo para descrever os mecanismos de que regula a ativação alcalina de materiais aluminossilicatos, é dividido em 3 fases [75].

Na *primeira fase* ocorre o processo de desagregação de quebra das ligações existentes, de Me-O, Si-O-Si, Al-O-Al e Al-O-Si, provenientes do material em seu estado inicial. Essas ligações são covalentes e por esse motivo necessitam de uma variação na força iônica através de adições de íons doadores de elétrons, como por exemplo: metais alcalinos, afim de maximizar o pH. Os íons de OH iniciam a quebra das ligações Si-O-Si:



Com a adição de OH^- , ocorre uma redistribuição da densidade de elétrons em torno do átomo de silício, facilitando a quebra da ligação Si-O-Si. O grau de hidroxilação de silício pode aumentar acima de duas ou três unidades, tornando-o complexos intermediários que se desfiguram em ácido silício $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Na *segunda fase*, ocorre a coagulação e condensação onde o contato dos produtos desagregados aumentam e formam uma estrutura através da policondensação coagulada. Os valores de pH estão diretamente relacionados com a condensabilidade do ácido silício, quando o primeiro está elevado a condensabilidade tende a aumentar. De forma que para o pH superior a 7 a desagregação da ligação Si-O-Si origina um complexo $\text{Si}(\text{OH})_4$ que se condensa e forma uma nova ligação de Si-O-Si e gera um novo dímero.

Na *terceira fase*, da cristalização, ocorre o aparecimento de micropartículas que são resultantes da estrutura condensada e pode ocorrer também dependendo diretamente da química mineralógica da composição inicial, da natureza do componente alcalino e das condições de endurecimento, a presença de partículas em fase sólida.

A teoria de Glukhovsky, tem sido amplamente utilizada e desenvolvida por diversos outros autores, quando estes aplicam na síntese de zeólitas para explicar a formação de polímeros inorgânicos alcalinos. O mecanismo que regula a ativação alcalina de aluminossilicatos, é proposto por Fernández-Jiménez e Palomo, estes descrevem em

detalhes a estrutura dos produtos gerados pela reação durante a ativação alcalina, este modelo é descrito em duas etapas [76]:

- 1) Ocorre a nucleação dos aluminossilicatos, onde são dissolvidos em meio alcalino, favorecendo formação dos precursores de zeólitas, esta fase engloba as duas primeiras fases do modelo de Glukhovsky, e também depende diretamente de parâmetros cinéticos e termodinâmicos;
- 2) Nessa etapa, ocorre o aumento do tamanho dos núcleos, até atingirem um tamanho crítico, onde então ocorre o desenvolvimento dos cristais.

2.3.7 GEOPOLIMERIZAÇÃO DA METACAULINITA

O contato entre as partículas sólidas e a solução alcalina gera um componente amorfo destas partículas, liberando aluminatos e silicatos como monômeros. Conseqüentemente os monômeros reagem entre si e formam dímeros, estes reagem com monômeros formando trímeros e assim sucessivamente até o momento em que a solução atinge a saturação e forma o gel de aluminossilicato rico em alumínio (Gel I), conforme ilustra Figura 12. O alto teor de alumínio é explicado pela presença de íons Al_3^+ nas primeiras etapas do processo, o alumínio é dissolvido mais rapidamente por ter ligações Si-O mais fracas. Com a continuidade da reação mais grupos de Si-O são dissolvidos o que causa o aumento na proporção de silício no gel precursor de zeólitos (Gel II). Esse processo de reorganização estrutural determina a composição final do polímero [76].

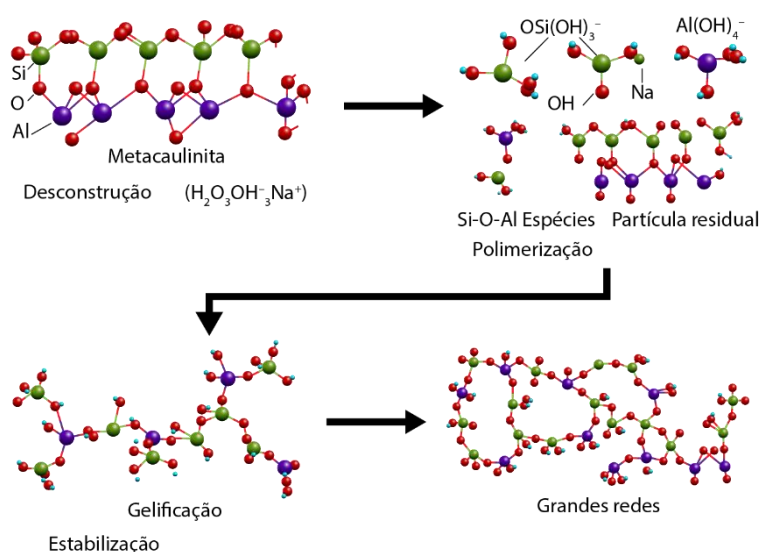


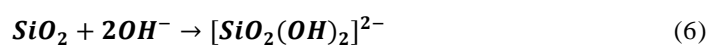
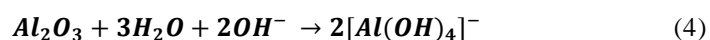
Figura 12 – Processo de ativação alcalina

Fonte: Adaptado de Severo (2014)

O processo de geopolimerização (Figura 7), se inicia devido à alta concentração do ativador alcalino que quebra as ligações Si-O-Si, Si-O-Al e Al-O-Al presentes no precursor. Assim são formados os monômeros Si-OH e Al-OH. Essa reação recebe o nome de hidrólise alcalina, onde os monômeros interagem e iniciam o processo de polimerização. A solução rapidamente satura devido a dissolução do material vítreo em pH alcalino, essa situação conduz à formação de um gel rico em alumínio, uma vez que as ligações Al-O, são mais fraca e produzem uma maior concentração de Al do que as de Si-O. À medida que as ligações de Si-O são desfeitas é formada uma segunda fase do gel, com maior concentração de silício. No processo de formação do gel a água utilizada é liberada, o processo de reorganização persiste e resulta na formação de uma rede de aluminossilicatos em 3D [77].

A adequada proporção de Si-Al (presentes nos precursores), Na ou K e Si (presentes nos ativadores) e a água para sólidos é extremamente importante para garantir a reação de geopolimerização. Por isso é fundamental a caracterização da fonte de aluminossilicatos, inclusive sua reatividade, que depende também da distribuição granulométrica do material [33]. Davidovits e Sawyer, estabelecem proporções entre os constituintes dos precursores para geopolímero de 3,3 a 4,5 para relação SiO₂/Al₂O₃, de 0,20 a 0,48 para relação do ativador Na₂O ou K₂O por SiO₂; de 0,80 a 1,60 para ativador por Al₂O₃ e de 10 a 25 para H₂O por ativador [78]. No entanto, não há unanimidade entre os autores quanto as proporções, possivelmente pela diferença de cristalinidade da fonte de aluminossilicato, quanto a relação entre Si-Al é importante salientar que para alguns autores a proporção ideal de Si:Al varia entre 1,20 a 2 [44,49,51].

O processo inicial da reação de ativação alcalina é conduzido pela dissolução de partículas sólidas de aluminossilicatos em solução alcalina. Levando em consideração apenas um balanço de carga e massa onde foi demonstrado que a dissolução e hidrólise de aluminossilicatos, após condições alcalinas podem ser esquematizadas segundo as reações apresentadas [69]:



Essas reações sugerem que moléculas de água de íons OH^- , são consumidos em dissolução contínua. De acordo com as reações (3) – (5), a alcalinidade (concentração de

$[OH^-]$) tem um importante influência sobre a taxa de dissolução da sílica (Si_2) e da alumina (Al_2O_3), porém em si também são fatores determinada [69].

A relação de solubilidade da sílica e alumina pôde ser verificada primeiramente no estudo de Mason [79], conforme demonstra a Figura 13.

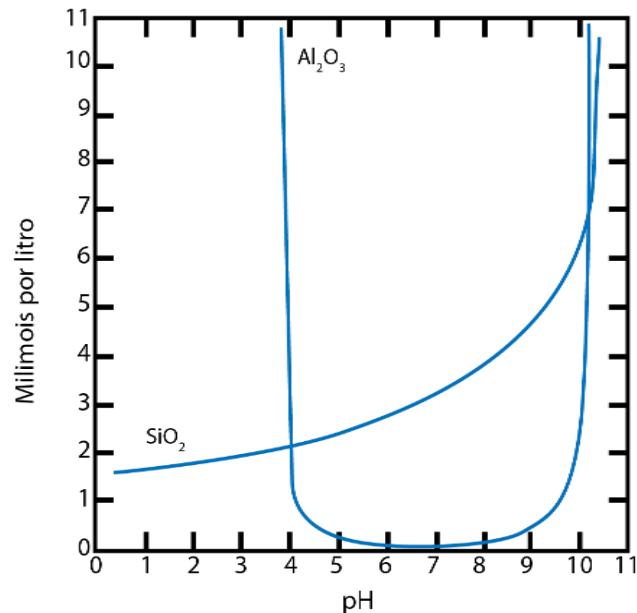


Figura 13 Solubilidade e alumina em função do pH

Fonte: Adaptado de Mason, 1966

Conforme pode ser observado na Figura 13, enquanto a sílica é altamente solúvel em meio básico, a alumina é solúvel nos extremos (ácido e básico), apresentando baixa solubilidade em condições de pH neutro.

É proposto que a liberação de inicial de Al pode ser mais rápida do que a Si. O Al dissolvido pode reagir com qualquer silicato inicialmente fornecido pela solução ativadora, levando a formação de oligômeros aluminossilicatos, por esse motivo que o uso de soluções com ativadores de silicato de sódio apresenta melhores propriedades mecânicas do que aqueles que formados apenas pela solução de hidróxido de sódio [69].

As propriedades dos geopolímeros podem ser drasticamente afetadas por uma pequena alteração na quantidade de Si e Al disponível para a reação [69]. Dependendo da composição e, especialmente, da reatividade das matérias-primas, a quantidade de Si e Al disponível para a formação do geopolímero pode ser muito diferente. Portanto, uma compreensão completa da reatividade de matérias-primas em um meio alcalino é importante decidir sobre as composições iniciais na síntese dos geopolímeros para alcançar as propriedades desejadas.

O processo de geopolimerização da metacaulinita tem sido estudado por uma variedade de modelagens e técnicas experimentais nas última década e pode ser resumido em quatro etapas [80]:

- *Primeira etapa:* a estrutura da metacaulinita sofre ataque alcalino que resulta na liberação de silicato e alumínio. Após a dissolução o aluminato com coordenação de 5 e 6 passa a ter a coordenação 4 [73]. O alumínio é liberado primeiramente e ocorre mais rápido que a liberação do silício [35].

- *Segunda etapa:* nessa etapa ocorre a interação entre pequenas espécies que são dissolvidas, gerando a formação de aluminossilicatos de oligômeros.

- *Terceira etapa:* nessa etapa o processo de dissolução ainda persiste até o ponto em que a concentração de dissolução alcalina é suficientemente alta para desestabilizar a solução de silicato, então a precipitação das espécies dissolvidas inicia a produção do gel. Essa etapa é influenciada significativamente com o rompimento mecânico da amostra ou presença de agregados na superfície. O processo dissolução continua conforme ocorre o processo de gelificação, isto significa que o revestimento de gel na superfície das partículas terá um impacto no processo de dissolução.

- *Quarta etapa:* após o crescimento do gel polimérico, ocorre nessa sequência a solidificação. Esse processo pode ocorrer imediatamente ou pode levar dias. Essa variação de tempo depende diretamente de três fatores: concepção da mistura, presença de contaminantes e temperatura de cura.

No caso da metacaulinita a proporção que sofre conversão para o gel polimérico é bastante elevada, principalmente se as amostras forem curadas a temperaturas elevadas ou em moldes fechados, o que ocasiona o processo de cristalização e formação de zeólitos. Essa condição é mais evidente quanto menor for a proporção de Si/Al [62].

2.3.8 EFEITO DA ÁGUA NO PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO

A água durante o processo de geopolimerização tem um papel muito importante, participando dos processos de dissolução, hidrólise e também nas reações de policondensação, fornecendo o meio ideal para a etapa de dissolução dos aluminossilicatos e transferências de íons, além de contribuir na hidrólise do Al^{3+} e de compostos de Si^{4+} . O processo de dissolução nas matérias-primas e hidrólise de Al^{3+} e Si^{4+} pode ser acelerado com a alta proporção do líquido/sólido, porém pode dificultar seriamente a etapa de policondensação [69]. A água concede a plasticidade

necessária para a mistura no processo de geopolimerização. Ela é essencial para a dissolução dos compostos, além de ser o meio onde ocorre a policondensação [35].

2.3.9 CARACTERÍSTICAS DE CURA

O processamento de materiais ativados alcalinamente requer um grande controle de parâmetros durante sua síntese. Os fatores que têm maior influência nas propriedades químicas e mecânicas dos produtos finais são: temperatura, tempo e umidade [35].

2.3.9.1 TEMPERATURA E TEMPO DE CURA

O efeito de diferentes temperaturas de cura sobre as propriedades geopoliméricas é um fator que merece destaque durante sua síntese. Normalmente os geopolímeros são curados a temperatura ambiente, porém um aumento adequado de temperatura pode levar a uma melhora significativa em suas propriedades.

Diversas pesquisas apontam os fatores tempo e temperatura de cura como determinantes para boas resistências mecânicas. Rovnaník 2010 [61,81,82], afirma que os valores para argamassa curadas a temperatura ambiente atingiu 62 MPa a compressão axial aos 28 dias de idade, já as argamassas curadas a 60° ou 80° C obtiveram seus valores finais em 24 horas e atingiram o triplo da resistência das argamassas curadas a temperatura ambiente, entretanto o rápido ganho de resistência para as argamassas curadas a elevadas temperaturas gerou uma falha na mistura, não gerando uma estrutura compacta e com isso a resistência nas idades finais caiu para 10 MPa. Rovnaník 2010 [61,81], explica ainda que esse fenômeno pode ser explicado através do grau de geopolimerização que é maior em elevadas temperaturas, entretanto com as idades mais longas o grau de geopolimerização era aproximadamente o mesmo, assim a qualidade dos produtos da reação foi o parâmetro predominante. O geopolímero desenvolvido a uma temperatura mais baixa cresceu lentamente e, em seguida, sua qualidade foi melhor em termos de menor porosidade e maior tenacidade. Rovnaník 2010 [81], afirma ainda que esse comportamento é semelhante quando submetido os espécimes a esforços de flexão.

P. Shoaie et al, 2019 [82], estudaram o efeito de diferentes temperaturas de curas para argamassas geopoliméricas. Os resultados do estudo revelam que o aumento da temperatura de 60 °C para 90 °C elevou a resistência a compressão axial nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias respectivamente, no entanto quando a temperatura de cura das argamassas atingia 105 °C, foi observada uma redução em sua resistência, esse fator pode ser atribuído por dois fatores: a solução alcalina estava próxima do ponto de ebulição, e isto

pode ter afetado a estabilidade da argamassa; a rápida evaporação da fase líquida da argamassa consequência do acelerado processo de cura pode ter influenciado também na redução da resistência. P. Shoaie et al, 2019 [82] concluem portanto que o processo de geopolimerização está diretamente ligado ao aumento da temperatura de cura.

J. Yuan et al, 2016 [61], afirma que as propriedades mecânicas dos geopolímeros são mais suscetíveis a alteração de temperaturas, em seus estudos, eles puderam observar que com o aumento da temperatura de cura, a resistência a compressão e o módulo de elasticidade mostram tendências ascendentes. A resistência média para geopolímeros curados a 50 °C foi de 62,6 MPa e para geopolímeros curados a 80 °C a resistência média de compressão axial foi 69,4% maior em comparação com o primeiro, atingindo cerca de 106,2 MPa. J. Yuan et al, afirma ainda que os módulos de elasticidade aumentaram cerca de 70% quando a temperatura de cura foi elevada de 50 °C para 80 °C. Essas melhorias podem ser atribuídas a um maior grau de geopolimerização no caso da temperatura mais elevada.

2.3.10 DURABILIDADE

A durabilidade dos materiais é uma característica importantíssima para produção de qualquer material. Na produção de um novo material, espera-se que ele possua características similares ou superiores dos materiais já desenvolvidos, especialmente que sejam duráveis. Os estudos de durabilidade de novos materiais são parte fundamental no processo de desenvolvimento.

Estudos de durabilidade em materiais álcali ativados vêm sendo intensificados cada vez mais. Em sua grande maioria, são realizados através da submissão dos materiais ativados alcalinamente em ambientes altamente agressivos, por exemplo: água do mar, soluções de ácido sulfúrico e acético, dentre outros. As amostras são submetidas a ciclos de molhagem e secagem e submetidas também a condições ambientais por longos períodos de tempo [69].

A durabilidade de materiais ativados alcalinamente tem tido controvérsia [36,56,62,72,83]. No entanto, a durabilidade é um fator muito importante na determinação do sucesso dos novos materiais[73]. Provis, 2017 [36] menciona que amostras geopoliméricas a base de metacaulim após 30 anos de exposição em condições de serviço apresentaram pouca degradação.

A durabilidade de materiais a base de metacaulim e ativados alcalinamente com silicato de sódio e hidróxido de sódio (15M) e de concreto de cimento *Portland* imersos

em solução de 5% de ácido sulfúrico durante 30 dias, demonstrou perda de massa de 2,32% e 20,70%, respectivamente. Com a análise do comportamento mecânico das amostras foi possível observar uma redução de 13% na resistência das amostras ativadas alcalinamente a base de metacaulim e 80% das amostras a base de cimento *Portland*. A perda de massa de ambas as amostras imersas em solução de ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico a 10%, foi de: 12%, 11% e 7% para as amostras álcali ativadas a base de metacaulim e de 18%, 17% e 56% para as amostras de cimento *Portland*, respectivamente.

Compósitos geopoliméricos a base de metacaulim ativados com NaOH e silicato de sódio submetidos a imersão em ácido sulfúrico com pH = 7 e sulfato de sódio com pH = 6 por um período de 90 dias apresentaram diminuição de resistência nos dias 7 e 28. Entre os dias 28 e 56 ocorreu o aumento da resistência, tornando a diminuir aos 56 e 90 dias. Após o período de 90 dias a resistência das amostras aumentou, demonstrando que o processo de reação continua ocorrendo, provavelmente pela formação de precipitados zeolíticos, diminuindo dessa forma a porosidade das amostras e aumentando a resistência. A diminuição da resistência mecânica é decorrente da permanência das partículas de sódio em uma condição solúvel na estrutura do material endurecido, sendo então lixiviadas quando entram em contato com uma solução, ocasionando desta forma o aumento da porosidade [36].

2.3.11 PROPRIEDADES DOS GEOPOLÍMEROS

De modo geral os ligantes geopolímeros possuem um comportamento semelhante às cerâmicas e a alguns materiais rochosos, com estrutura semelhante a zeólitas e feldspatóides [33]. Após o endurecimento os materiais geopoliméricos apresentam-se com alta resistência mecânica à compressão atingindo resistências de 50 a 150 MPa, especialmente nas primeiras idades, podendo 70% da resistência final ser alcançada nas primeiras horas [39,62,83]. A resistência mecânica dos materiais geopoliméricos varia da seguinte forma [35]:

- Natureza dos constituintes utilizados (precursores, agregados, ativadores);
- Aumenta com o grau de finura ou superfície específica do material precursor;

- Na reação de geopolimerização (no caso de se utilizar ativadores compostos), quanto maior for a razão $Na_2SiO_3/NaOH$, mais elevada será a resistência;
- Difere com a temperatura de cura.

Práticas de cura adequadas são importantes para gerar bons desempenhos mecânicos e boa durabilidade. Davidovits, afirma que um geopolímero curado a 20°C alcança resistência a compressão de 70 a 100 MPa aos 28 dias de cura [84]. Davidovits [39,40,84] afirma ainda que os geopolímeros são estáveis a temperaturas elevadas, adequados para o gerenciamento de resíduos tóxicos, radioativos e perigosos. Sá Ribeiro et al. (2019) [52] relatam maior reatividade do precursor e consequente elevação das propriedades mecânicas de geopolímero à base de metacaulinita, quando sintetizado em alta intensidade de mistura. Quanto a boa durabilidade dos geopolímeros, é justificada devido a elevada estabilidade química e estrutura zeólita amorfa do material. O tempo de vida útil do material ainda não foi plenamente estabelecido [35].

2.3.12 APLICAÇÕES

Os materiais geopoliméricos podem ser utilizados em diversas aplicações [84]. Na Figura 12, podem ser observadas algumas dessas aplicações em função de sua relação SiO_2/Al_2O_3 .

Pode ser observado na Figura 14, que a relação SiO_2/Al_2O_3 , é importantíssima para definição da aplicação. Os produtos gerados pela reação de geopolimerização estão diretamente ligados a síntese utilizada e a relação Si/Al tem grande impacto nesses produtos [44]. Relações SiO_2/Al_2O_3 , próximas a 2 dão origem a geopolímeros utilizados em materiais cerâmicos com propriedades de proteção antifogo, aumentando essa relação para $2 < Si/Al < 6$, é possível obter geopolímeros com características de imobilização de metais, equipamentos para fundição, aeronáutica e cerâmicas e concretos com menor emissão de CO_2 . As relações SiO_2/Al_2O_3 , entre 6 e 40 dão origem a selantes industriais, e relações maiores que 40 são utilizadas para produção de geopolímeros com altíssima resistência ao fogo [44]. Geopolímeros podem ser utilizados também nos segmentos da indústria automobilística, aérea, indústria naval e de submarinos, infraestrutura e aplicações em construções, cimentação de poços de óleo e gás, armazenamento e encapsulação de materiais tóxicos e radioativos, artísticos, entre outros [49].

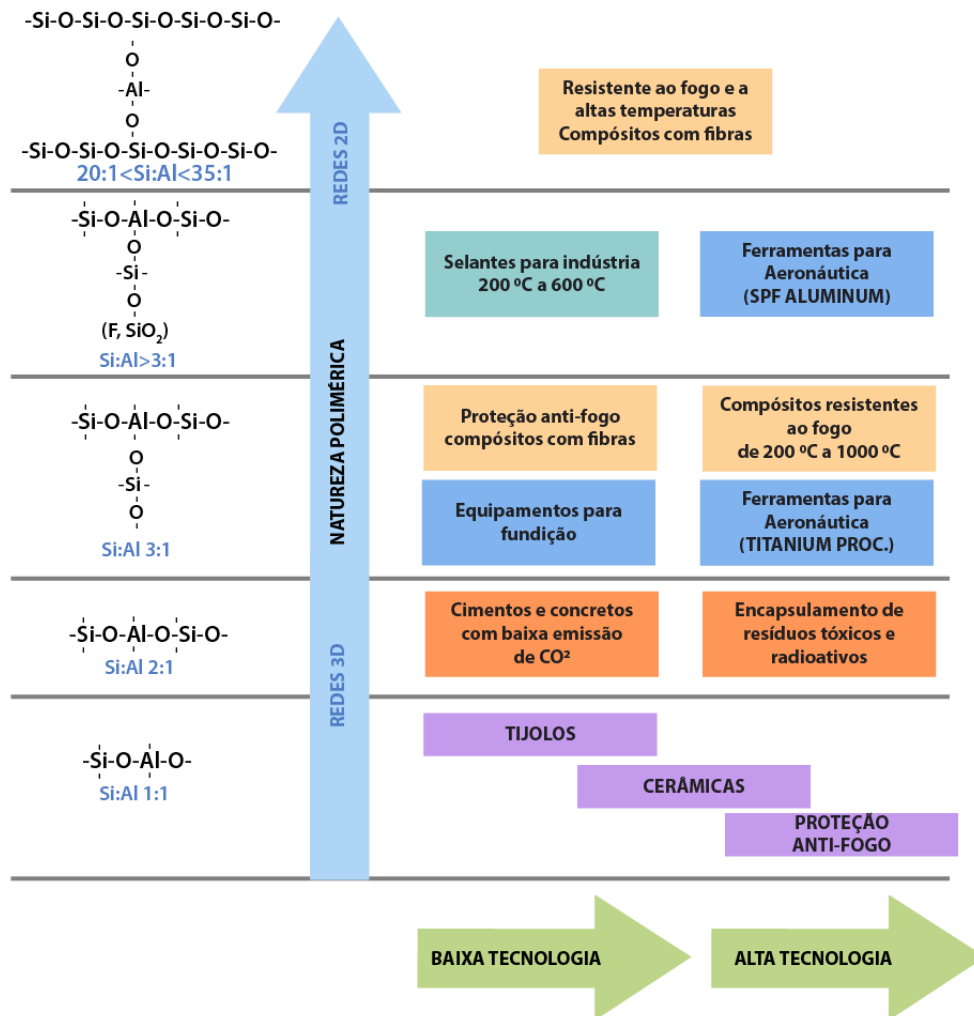


Figura 14 – Ilustrativos de utilização de geopolímeros

Autor: Adaptado de Davidovits (1999)

2.4 GENERALIDADES E CLASSIFICAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Tecnologias avançadas requerem materiais com propriedades únicas e desempenho em uso que não são alcançadas por constituintes individuais. A diversidade de materiais atualmente disponíveis para o uso na engenharia é grande, existindo por isso, materiais cada vez mais especializados para aplicações específicas. Materiais com características de baixa densidade, que possuam boa resistência, são rígidos, resistentes a abrasão e ao impacto e que não sejam facilmente corroídos, essas são as melhores combinações de características.

Compósitos são materiais formados pela combinação de dois ou mais materiais, produzindo propriedades únicas e sinérgicas, diferentes daqueles de seus componentes individuais [34]. Eles são, portanto, constituídos por duas fases: a matriz e o elemento de

reforço, e são desenvolvidos para otimizar os pontos fortes de cada uma das fases. O material matriz é o que confere estrutura ao material compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam entre os materiais reforços e mantendo-os em suas posições relativas. [85].

A possibilidade de unir materiais distintos, de modo que, se obtenha novos materiais com propriedades específicas exigidas para atender às necessidades de um projeto, torna cada vez mais importantes estudos voltados para materiais compósitos [86]. Existem grandes vantagens na utilização desse tipo de material, é possível por exemplo, alcançar propriedades muito superiores em relação a materiais tradicionais, já que existe a possibilidade de projetar um compósito específico para a utilidade determinada.

Os materiais compósitos podem ter três classificações: reforçados com partículas, reforçados com fibras e compósitos estruturais (Figura 15) [87]. Outro critério de classificação é considerando a matéria-prima utilizada para fabricação: compósito de matriz orgânica, compósito de matriz metálica e compósito de matriz cerâmica. [88].

A matriz também é responsável por transmitir as forças de cisalhamento entre as camadas de reforço e proteger o reforço de danos superficiais. A fase de reforço está distribuída na matriz e é geralmente mais rígida e resistente, por isso atua como um reforço. Um dos principais objetivos de fabricação de compósitos é incorporar novas propriedades aos materiais, principalmente nas propriedades mecânicas, com o aumento da resistência aliada a diminuição da densidade [89,90].

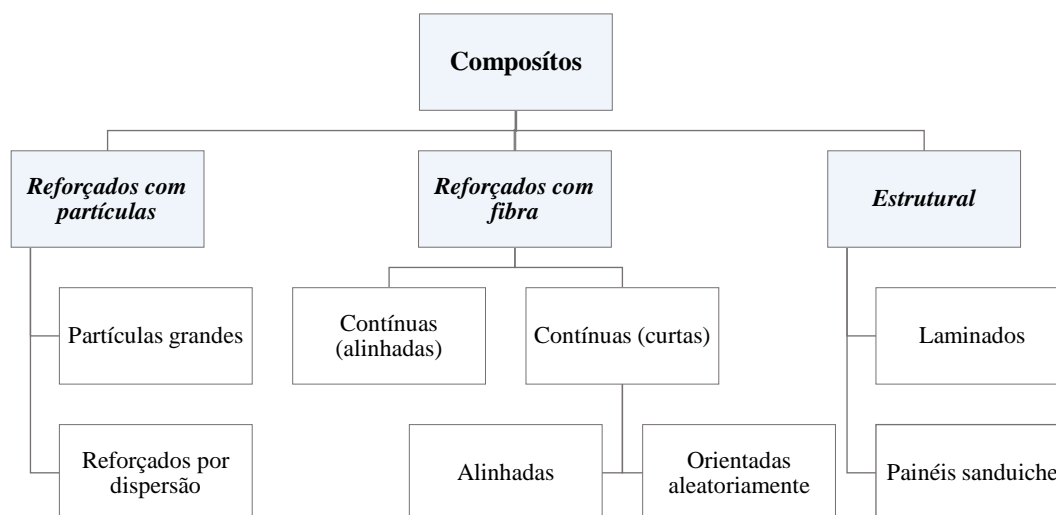


Figura 15 – Classificação dos compósitos

Autor: Adaptado de Callister e Rethwisch (2013)

A mais relevante classificação dos materiais compósitos é quanto ao tamanho, forma e distribuição dos reforços:

Tabela 2 - Classificação de materiais compósitos

FORMA	TAMANHO	DISTRIBUIÇÃO
Fibras imersas em matrizes	Contínua	Alinhada
	Curta	Aleatória
Particulados imersos em matriz	Indefinido	Aleatória
Estrutura laminar	Indefinido	Ordenada
		Aleatória
Multicomponentes (híbridos)	Indefinidos	Ordenada
		Aleatória

Autor: Adaptado de Hull (1996)

Tecnologicamente, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa está na forma de fibra. Os compósitos reforçados incluem com frequência, alta resistência e/ou rigidez em relação ao peso. Essas características são expressas em termos dos parâmetros de resistência específica e módulo específico, que correspondem respectivamente a tração e ao peso específico.

2.5 COMPÓSITOS DE MATRIZ GEOPOLIMÉRICA

Com o interesse mundial nos materiais geopoliméricos, o número de publicações científicas vem aumentando exponencialmente nos últimos anos, diversos autores, vem estudando os materiais geopoliméricos e suas propriedades. Pesquisas relacionadas a geopolímeros produzidos com metacaulim a partir de mecanismos de reação cinética, já foram publicadas [91,92]. Estudos sobre a estrutura molecular e microestrutura dos geopolímeros foram alvos de pesquisas [73,93–95]. Publicações sobre os efeitos da matéria-prima geopolimérica também foram estudadas [43,96–99]. Foram alvos também de pesquisas, as propriedades químicas, térmicas e mecânicas dos geopolímeros [100–103].

A matriz geopolimérica associada a um material de reforço como fibras ou partículas, apresentam melhora no desempenho de seu comportamento quando submetida a tensões elevadas. A matriz reforçada pode controlar a abertura de fissuras e aumentar a

tenacidade do compósito, apresentando também elevada resistência a altas temperaturas e boa durabilidade. [104].

Os pesquisadores têm ampliado sua experiência de inovação na obtenção de compósitos usando os geopolímeros como matriz. Os resultados são promissores no sentido de procurar correlacionar as propriedades dos materiais, o desempenho estrutural do componente e os diferentes processos de manufatura com a redução de custos. Existem diversas pesquisas sobre utilização de compósitos de matriz geopolimérica. Estudos utilizando Resíduo de Construção e Demolição (RCD), associados à matriz geopolimérica ativada com hidróxido de sódio, mostraram estruturas de nano poros com alto grau de homogeneidade e alta resistência quando submetidos a tensões [105]. Pesquisas incorporando zeólitos sintéticos em matriz geopolimérica, foram desenvolvidas [106], com o intuito de combinar a microporosidade funcional do zeólito com a mesoporosidade da matriz geopolimérica. Fibras de aço polietileno foram incorporadas a uma matriz de geopolímero com o objetivo de reforçá-la; os testes triaxiais demonstraram que a argamassa geopolimérica apresentou uma melhora significativa na ductibilidade do material resultante [107]. Estudos agregando fibras de aço, fibras de polipropileno e fibras de polivinila como reforço em uma argamassa geopolimérica à base de cinzas volantes, relataram o comportamento da resistência mecânica, a abrasão e encolhimento de secagem [108].

Outros estudos sobre utilização de resíduos comuns à sociedade tem sido alvo de interesse, tanto pelos desempenhos das matrizes geopoliméricas associadas a este, como pelo ganho ambiental, empregando valor comercial a um resíduo que seria descartado no meio ambiente, muitas vezes de forma indevida. Estudos sobre a utilização de poliestireno expandido em argamassa geopolimérica apresentaram um compósito com propriedades melhoradas em comparação com materiais a base de cimento *Portland*, com maiores resistências e menor condutividade térmica [103]. Pesquisas utilizando resíduo em pó de poliuretano foram publicadas e os resultados demonstraram que a adição de resíduo maximiza a resistência do compósito em uma concentração menor que 14% e as propriedades de isolamento são satisfatórias. Estudos incorporando resíduo de borracha proveniente de pneus reciclados em uma matriz geopolimérica foram desenvolvidos. As resistências de compressão e flexão, densidade, porosidade, absorção de água, velocidade de pulso e condutibilidade térmica foram medidas e os resultados dessas análises apontam para uma redução na resistência a compressão, mas a densidade e a condutividade térmica

foram em média 42% e 79%, respectivamente, inferiores às argamassas geopoliméricas de controle [101].

A grande quantidade de pesquisas correlacionadas a essa temática, demonstra o grande interesse dos pesquisadores pelos compósitos geopoliméricos e comprova que a comunidade científica tem interesse na reutilização de materiais que possuem vida útil limitada e que sua destinação final se dê na deposição em aterros sanitários ou incineração, o que causa problemas ambientais principalmente nos países que os padrões de reciclagem não são aplicados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais usados nessa pesquisa são: hidróxido de potássio em flocos (Mawin Brasil), Figura 16 (a), metacaulim comercial HP Ultra (Metacaulim do Brasil), Figura 16 (b), Microsilica 920D (Elkem Materials South América LTDA), Figura 16 (c), cimento de cálcio elevado do tipo CII-Z 40 RS (Mizu-Manaus), Figura 16 (d), água potável e resíduo industrial de poliestireno (PIM).

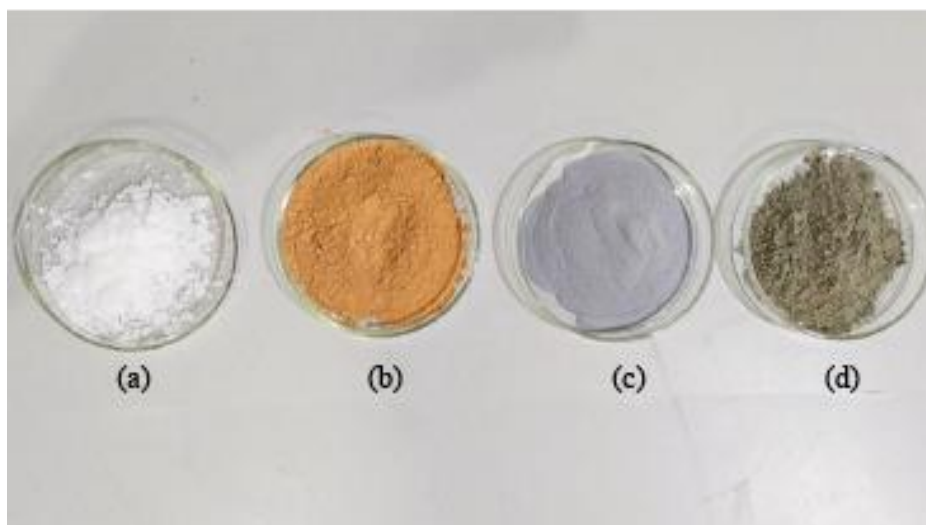


Figura 16 – Materiais utilizados: (a) KOH, (b) Metacaulim (c) sílica amorfa, (d) cimento CII – Z 40 RS

Fonte: Autora

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para a confecção da argamassa com matriz geopolimérica foi necessário conhecimento prévio acerca dos materiais que constituem a matriz. Para tanto, foram realizadas análises químicas e físicas dos materiais: metacaulim, cimento, KOH, sílica e também o resíduo industrial.

As caracterizações realizadas serão conforme fluxograma:

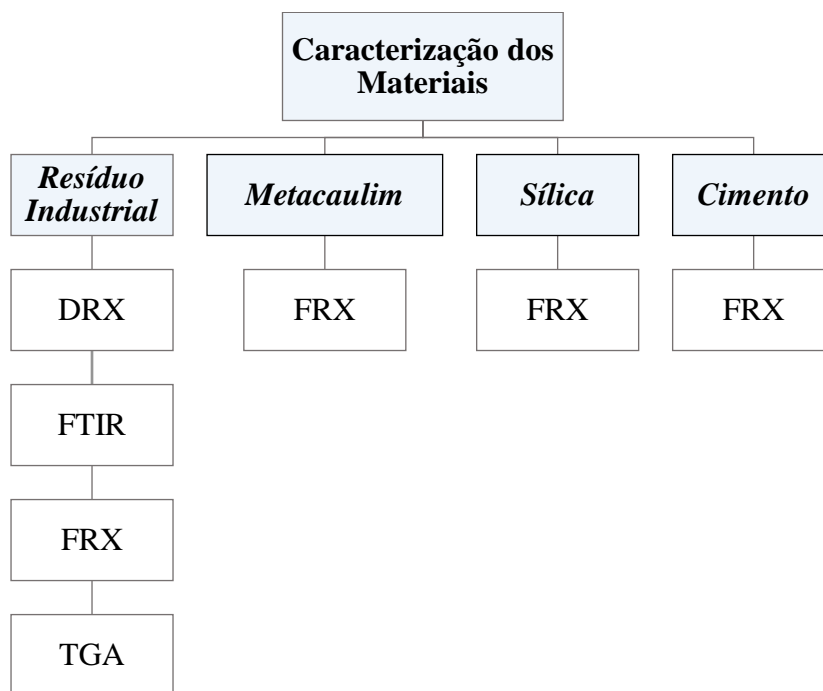


Figura 17 – Fluxograma da caracterização dos materiais

Fonte: Autora

3.2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada em um espectrômetro com um acessório de amostragem de ATR IRAffinity-1S, Shimadzu, Japão de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras. O ensaio foi realizado na Central Analítica da Escola Superior de Tecnologia – EST.

3.2.2 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X

Para determinar a composição elementar dos materiais (metacaulim e resíduo industrial), utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Raios-X (FRX) por energia dispersa. Estas análises foram realizadas em um espectrômetro (Figura 18), da marca Panalytical, modelo Epsilon 3-X, o equipamento está localizado no Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC, da Universidade Federal do Amazona –UFAM.



Figura 18 - Espectrômetro de Raios X

Fonte: Autora

3.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para realização da análise mineralógica (metacaulim, sílica, cimento e resíduo industrial), utilizou-se um difractômetro de raios-X (Figura 19), modelo Bruker D2 Phaser, range de varredura 2θ num passo $0,02^\circ$ com intensidade registrada por 1 segundo em cada passo, pertencentes ao Laboratório de Nanomateriais do Instituto Federal do Amazonas – IFAM. As medidas do difractômetro de raios-X (DRX), foram obtidas sob as seguintes condições instrumentais: voltagem 30 kV, corrente 10 mA, range de varredura 2θ num passo de $0,02^\circ$, com intensidade de registrada de 1 segundo em cada passo.

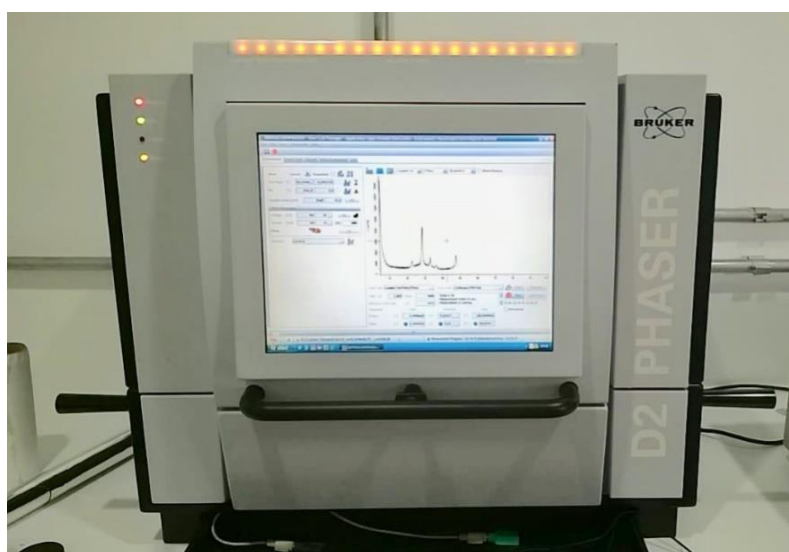


Figura 19 - Difractômetro de Raios-X

Fonte: Autora

O tratamento dos dados e identificação das fases mineralógicas foram realizados utilizando o programa X'Pert HighScore Plus. A verificação foi feita comparando o difractograma obtido com as fichas do banco de dados do ICDD PDF-2 Release 2002 (*International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File*) e do *Crystallography Open Database*. As fichas são específicas para cada mineral, podendo haver diferentes tipos para o mesmo mineral. Os dados foram analisados e formatados pelo software *OriginPro 2017*.

3.2.4 ANÁLISES TÉRMICAS

O comportamento térmico do resíduo industrial foi avaliado através de Análise de Termogravimetria (TG) e Derivada de Termogravimetria (DTG). As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC, da UFAM, com auxílio do equipamento de marca *TA Instruments*, modelo SDT Q600 (Figura 20). Para a realização das análises de cada material foram depositadas 10 mg em um cadinho de alumínio, de 90 microlitros, sem tampa, o recipiente foi inserido no equipamento que por sua vez operou a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, até atingir a temperatura de 100 °C, com fluxo de gás nitrogênio 5.0 de 30 mililitros por minuto.



Figura 20 – Equipamento de análises térmicas

Fonte: Autora

3.2.5 MOAGEM E PENEIRAMENTO DO PS

A moagem do resíduo industrial PS foi realizada no laboratório de nanomateriais do IFAM, esta foi realizada com o intuito de obter partículas gradualmente adequadas e proporcionalmente iguais, para obter do produto final as melhores análises. Para moagem, foi utilizado um moinho de facas ACB Labor, conforme Figura 21.



Figura 21 – Moinho de facas

Fonte: Autora

A moagem foi realizada admitindo-se o resíduo industrial bruto no funil de carga. O material residual, passou por dois tamanhos diferentes de peneiras.

O aspecto do resíduo antes e após o processo de moagem, pode ser observado na Figura 22. O material após passar pelo processo de moagem, foi peneirado manualmente em peneira da ABNT nº 100 (abertura de malha 150 μm), com auxílio de um pincel, com a finalidade de minimizar mais os grãos remanescentes do processo de moagem.

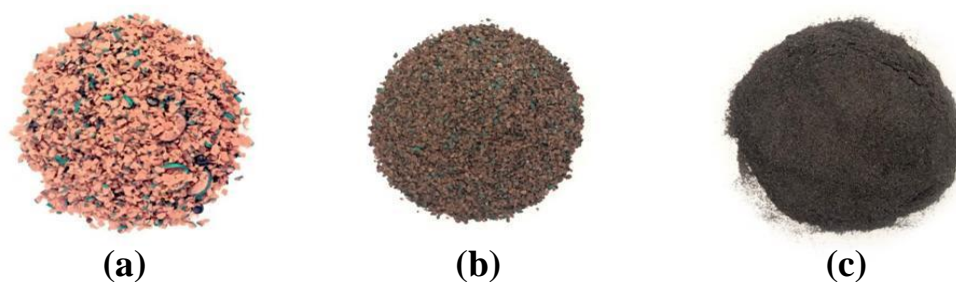


Figura 22 – Aspecto do resíduo (a) bruto; (b) moído; (c) peneirado #100

Fonte: Autora

3.3 PROCEDIMENTO PARA PRODUÇÃO DAS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS

3.3.1 DOSAGEM

Na Tabela 3, é apresentada a quantidade de cada material utilizado para a produção da matriz geopolimérica com relação Si:Al 1:1. Essas proporções são para fabricação de uma batelada com 5 corpos de prova para serem ensaiados a compressão axial e 1 corpo de prova de flexão.

Tabela 3 - Quantidade de para produção das argamassas

	Água	Cimento	Metacaulim	Sílica	KOH
Proporção (%)	22	13	29	16	20

Fonte: autora

3.3.2 *PROCESSAMENTO DA PREPARAÇÃO DA ARGAMASSA*

Com a definição da dosagem partiu-se para a preparação das misturas, seguindo as etapas descritas na Figura 23.

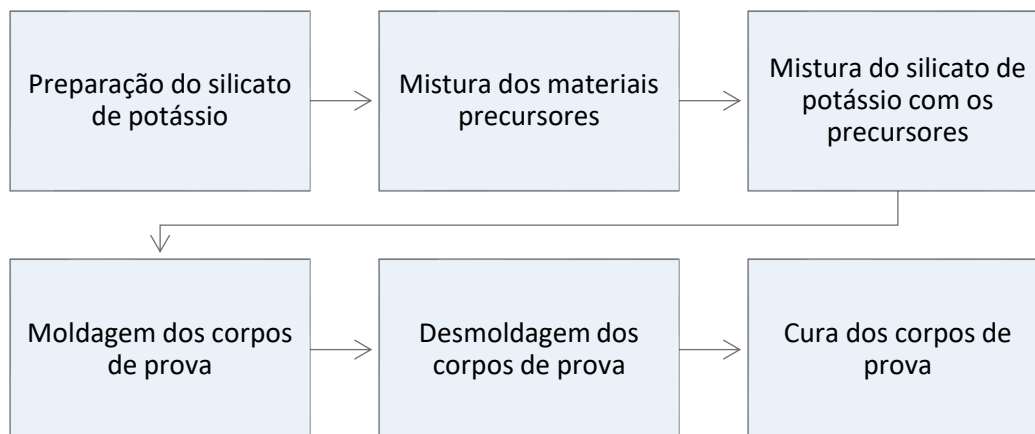


Figura 23 – Esquema de processamento da argamassa geopolimérica

Fonte: Autora

3.3.2.1 PREPARAÇÃO DO SILICATO E MISTURA DA ARGAMASSA

O processo de preparação do silicato de potássio iniciou 24 horas antes da moldagem das argamassas geopoliméricas, o processo teve início com a pesagem do material que constitui o silicato de potássio (KOH, água e sílica), Figura 24 (a), após a pesagem foi feita a mistura manual da sílica e a água em um recipiente plástico por mais ou menos 3 minutos, Figura 24 (b), posteriormente, foi adicionado à solução o KOH e então feita mistura por mais 3 minutos, Figura 16 (c). Após a dissolução o silicato de potássio, foi deixado em repouso (Figura 16 d) devidamente armazenado em um recipiente plástico coberto com papel film em local apropriado com temperatura ambiente de ± 25 °C e umidade relativa de 84%.

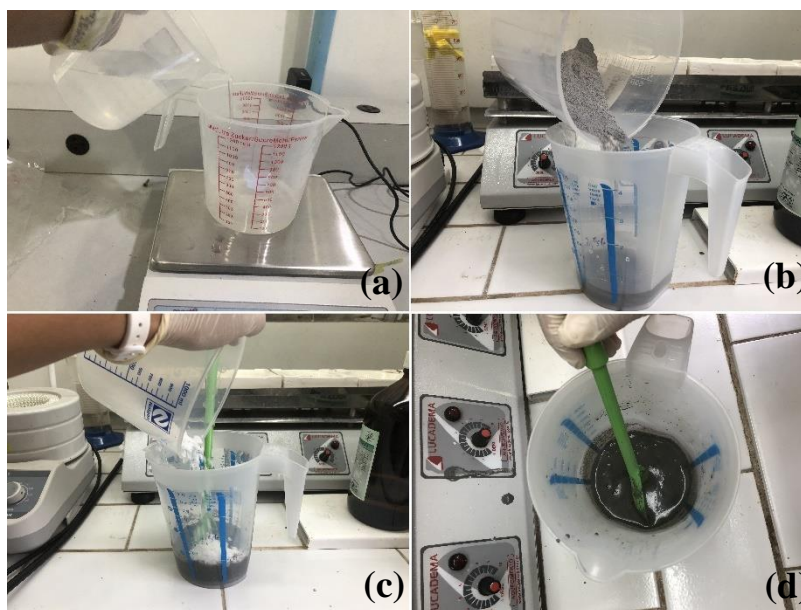


Figura 24 – Processo de produção do silicato de potássio

(a) Pesagem dos materiais (b) Mistura da sílica e água (c) mistura do KOH (d) mistura da solução

Fonte: Autora

Após o processo de preparação do silicato de potássio, deu início ao preparo da argamassa geopolimérica de referência. Primeiramente foram pesados todos os materiais secos: cimento e metacaulim, após a pesagem, foi realizada a mistura da parte seca inicialmente de forma manual com auxílio de uma colher plástica por cerca de 2 minutos, posteriormente foi feita a adição do silicato de potássio previamente preparado e misturado primeiramente de forma manual por cerca de 3 minutos em seguida fez-se a mistura mecânica utilizando um misturador a vácuo por mais 3 minutos.

O processo de preparação do composto geopolimérico com adição do resíduo industrial, ocorreu primeiramente com a pesagem dos constituintes secos, Figura 25 (a): cimento, metacaulim e o resíduo industrial, posteriormente os materiais secos foram misturados de forma manual com auxílio de uma colher plástica por cerca de 3 minutos, Figura 25 (b), depois foi adicionado a parte seca ao silicato de potássio previamente preparado e misturado inicialmente de forma manual por cerca de 3 minutos, Figura 25 (c), em seguida fez-se a mistura mecânica utilizando misturador a vácuo por mais 3 minutos, Figura 25 (d).

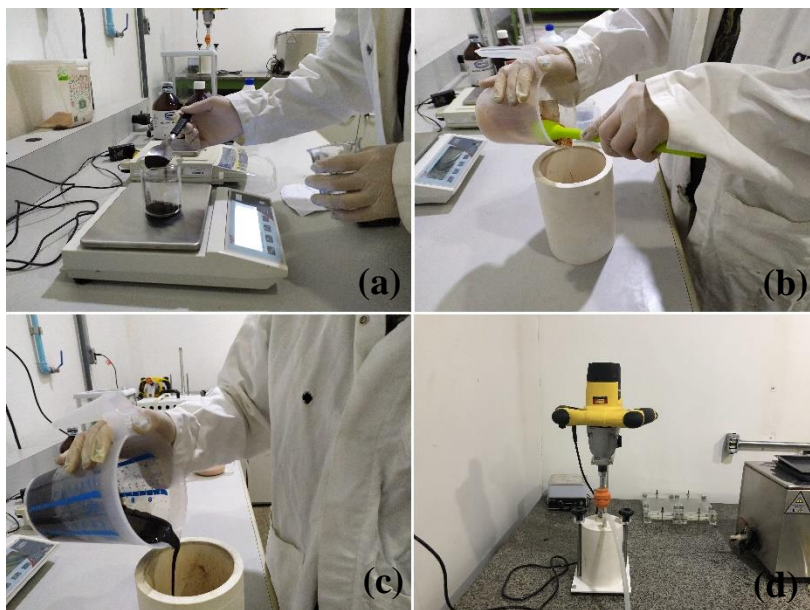


Figura 25 – Processo de preparação da argamassa

- (a) Pesagem dos materiais (b) Mistura dos materiais secos (c) mistura com silicato de potássio
(d) mistura dos materiais em misturador a vácuo

Fonte: Autora

3.3.3 MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA

A moldagem dos CP's ocorreu em duas etapas, a primeira delas diz respeito aos corpos de prova cilíndricos e apresentavam dimensões de 21,49 mm de diâmetro e 42,10 mm de altura. A moldagem, ocorreu imediatamente após o processo de preparação da argamassa de referência. O composto era depositado nos moldes cilíndricos com o auxílio de um funil e uma colher plástica, sendo dividida em 3 camadas de altura aproximadamente iguais. A cada camada depositada, eram aplicados 30 golpes nas laterais e na base inferior dos moldes, com a finalidade de remover possíveis bolhas de ar retido. A operação era realizada com a arrasadura da superfície dos corpos de prova. Para cada ensaio de resistência a compressão, foram moldados 10 corpos de prova. O processo de moldagem dos corpos de prova da argamassa geopolimérica descritos acima, podem ser observados na Figura 26.

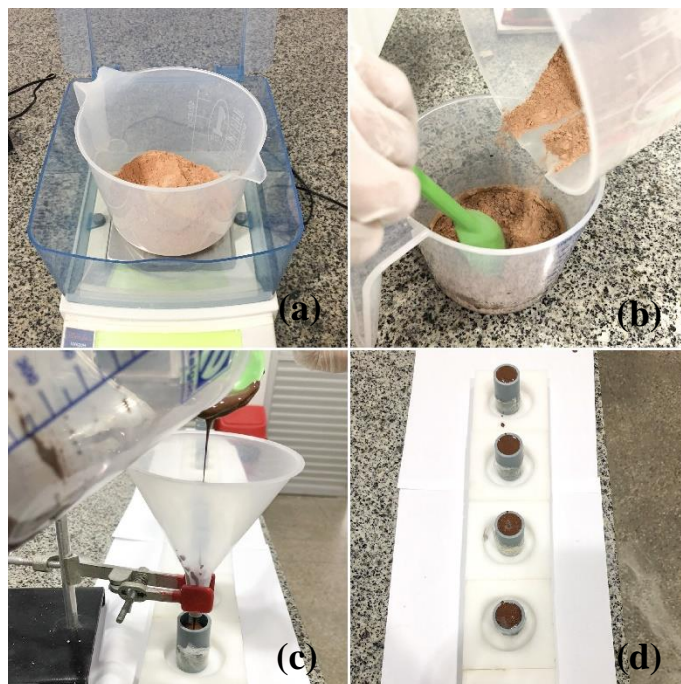


Figura 26 - Processo de moldagem dos CP's cilíndricos

(a) Pesagem dos materiais (b) Mistura dos materiais secos com silicato de potássio (c) Moldagem dos CP's (d) Corpos de prova moldados

Fonte: Autora

A segunda etapa da moldagem dos corpos de prova diz respeito ao CP's que seriam ensaiados quanto à flexão, estes apresentavam dimensões de 16 cm de largura e 28 cm de comprimento com altura de 1 cm, material constituinte dos moldes era acrílico. A moldagem ocorreu imediatamente após o processo de preparação do compósito geopolimérico com adição de resíduo industrial. O composto era depositado nos moldes retangulares com auxílio de uma colher plásticas, foi aplicado vibração manual no corpo de prova com a finalidade de remover possíveis bolhas da matriz. Para cada ensaio de flexão foram moldados 3 corpos de prova, Figura 27.

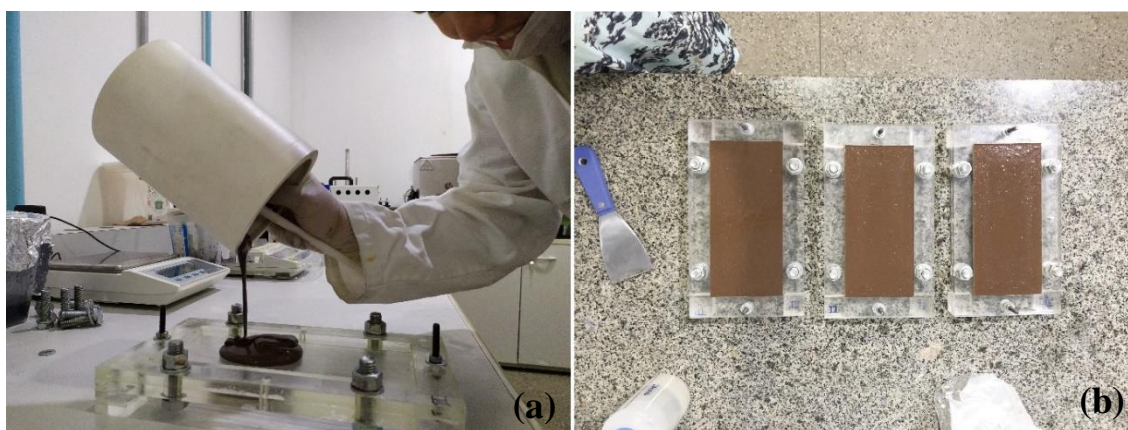


Figura 277 – Processo de moldagem dos corpos de prova retangulares: (a) Moldagem dos CP's (b) corpos de prova já moldados

Fonte: Autora

3.3.4 CURA DOS CORPOS DE PROVA

Após 24 horas da moldagem, os corpos de prova cilíndricos foram desmoldados e colocados dentro de sacos plásticos (Figura 28-a) para evitar a perda de água. Os CP's foram curados em local a temperatura ambiente de ± 25 °C e umidade relativa de 84% até as idades de testes de 1, 3, 7 e 28 dias.

Os corpos de prova retangulares também foram desmoldados 24 horas após o processo de moldagem, estes foram envoltos em papel film (Figura 28-b) para evitar perda de água, os espécimes foram curados a temperatura ambiente de ± 25 °C e umidade relativa de 84% até a idade de testes de 14 dias.



Figura 28 – Cura dos corpos de prova

(a) Cura dos corpos de prova cilíndricos (b) cura dos corpos de prova retangulares

Fonte: Autora

3.3.5 DETERMINAÇÃO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

A argamassa de referência e matriz geopolimérica com adição de 5% e 10% resíduo industrial foram ensaiadas tanto a compressão axial quanto a flexão.

O comportamento mecânico por meio de ensaio de resistência à compressão axial, foram analisados nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias, utilizando-se uma máquina para ensaios mecânicos (Figura 29), marca Tinius Olsen. Adotou-se a velocidade de carregamento de 0,6 mm/min [109]. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia da Madeira, do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA.



Figura 29 - Prensa de ensaio mecânico (compressão)

Fonte: Autora

O comportamento mecânico a flexão foi ensaia do utilizando uma máquina para ensaios mecânicos marca Oswaldo Filizola, modelo AME 5KN (Figura 30-a). A velocidade de carregamento foi de 0,5 mm/min. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC.

Na véspera do ensaio de resistência a flexão houve a preparação das amostras, estas foram cortadas com auxílio de uma serra mecânica (Figura 30-b), ficando nas dimensões: 220x5mm



Figura 30 – Prensa de ensaio à flexão (a) Corte dos corpos de prova à flexão (b)

Fonte: Autora

Os resultados foram expressos em tensão equivalente de tração na flexão, obtidos através da Equação 7.

$$\sigma = \frac{6M}{bd^2} \quad (7)$$

3.3.6 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE E ABSORÇÃO DE ÁGUA

Para determinação da densidade aparente e absorção de água as amostras devem ser compostas por área superficial de pelo menos 20cm² [110]. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Pavimentação da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). As amostras foram previamente saturadas por 24 horas, após os corpos de prova foram enxugados com um pano para remover o excesso de água, posteriormente foi determinado a massa úmida (m_u) pela pesagem direta das amostras saturadas, em seguida houve a determinação da massa imersa (m_i) pela pesagem direta do corpo de saturado, conforme o esquema, apresentado na Figura 32.

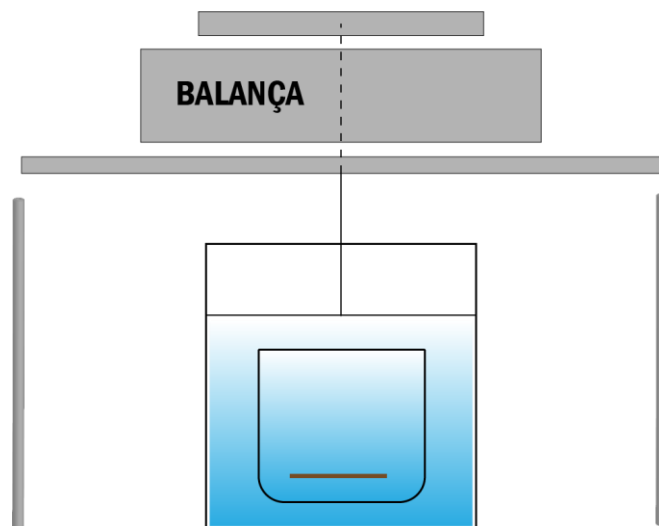


Figura 31 – Esquema de pesagem direta

Fonte: Autora

Em seguida, foram levadas à estufa na temperatura de 100° C por 24 horas para a obtenção da massa seca (m_f). A densidade aparente e absorção de água foram determinadas pelas equações 8 e 9 respectivamente.

$$\rho = \frac{mf}{V} \quad (8)$$

$$abs = \frac{mi-mf}{mf} \times 100 \quad (9)$$

Onde, para determinação da densidade aparente:

ρ é densidade aparente, expressa em gramas por centímetros cúbicos (g/cm³);

m_f é massa do corpo de prova após secagem (g);

V é o volume o corpo de prova centímetros cúbicos (cm³).

Logo, para determinação da absorção de água:

abs é a absorção de água expressa em %;

m_i é a massa inicial, em gramas (g);

m_f é a massa final, em gramas (g).

4 RESULTADOS

4.1 ANÁLISE DE FTIR

A Figura 33, mostra espectro de FTIR para o resíduo industrial, esta análise é fundamentada na medida de energia absorvida pela vibração de cada uma das ligações químicas presentes no material analisado.

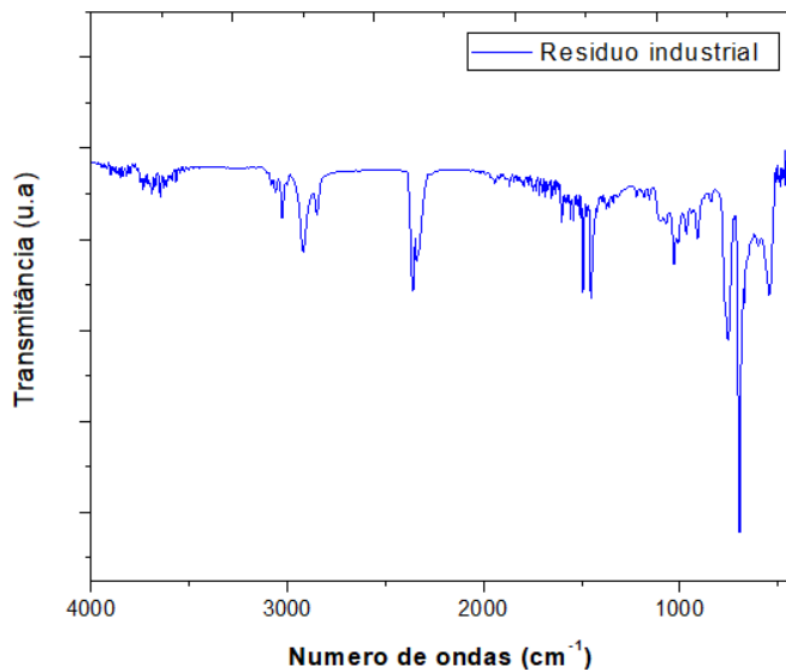


Figura 32 – Espectro da análise de FTIR para o poliestireno

Fonte: Autora

O FTIR do resíduo demonstra a absorção característica atinge um pico em torno de 1600 cm^{-1} (alongamento do C=C de anel de benzeno) e em torno de 700 cm^{-1} fora do plano de CH de benzeno monossustituído [111]. É possível identificar ainda bandas típicas do poliestireno através de vibrações do alongamento do aromático C-H em torno de 3060, 1602, 1494, 1450 e 760. O FTIR mostra ainda, bandas típicas de estiramento C-H e C-C aromáticos e alifáticos do poliestireno são bastante visíveis na região de 3050 cm^{-1} a 2850 cm^{-1} . Uma banda extremamente a 700 cm^{-1} aguda de deformação angular fora do plano das ligações C-C do anel aromático [112,113].

A análise do FTIR indica que o resíduo utilizado nesta pesquisa se enquadra como Poliestireno.

4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

No Quadro 4, é representada a composição química de todos os materiais utilizados na argamassa geopolimérica com adição de resíduo industrial. Podemos verificar que as formações dos materiais são constituídas de alumínio (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e cal (CaO).

No metacaulim, a somatória dos teores dos elementos: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ correspondeu a 97,54% da composição total. Quando esse somatório tem resultado superior a 90%, pode-se pré-classificar a amostra como material de alta reatividade [114]. Os materiais podem ser classificados como pozolânicos quando se tem um somatório de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ maior que 70%, um teor de SiO_2 maior que 40% e ao mesmo tempo, um teor de CaO menor que 10% [115]. O metacaulim deve atender aos seguintes requisitos: SiO_2 entre 44 e 65%; Al_2O_3 entre 32 e 46%; $\text{CaO} + \text{MgO}$ menor ou igual a 1,5%; SO_3 menor ou igual a 1%; Na_2O menor ou igual a 0,5%. O metacaulim utilizado nessa pesquisa atendeu a todos esses parâmetros, sendo considerado, portanto, um material pozolâmico e precursor geopolimérico.

O cimento apresentou em sua composição química predominância de óxido de cálcio (CaO), dióxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3), com teores respectivos de 57,41%, 26,22% e 6,72%.

A sílica, além de apresentar SiO_2 , também tem outros óxidos em menores concentrações como o óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de magnésio (MgO) e óxido de potássio (K_2O), entre outros. O KOH é constituído quase que totalmente por K_2O , com 99,62%.

Quadro 4 – Composição química dos materiais

COMPOSTO	CIMENTO	RESÍDUO	METACAILIM	SÍLICA
Al_2O_3	6,72%	20,03%	42,37%	0,57%
SiO_2	26,21%	28,98%	49,12%	87,35%
P_2O_5	0,26	2,07%	0,37%	0,41%
CL	0,12	1,99%	-	0,43%
K_2O	0,62%	0,93%	0,85%	2,75%
CAO	57,41%	12,73%	0,15%	0,73%
Ti	0,27%	15,34%	0,73%	0,00%

Fe ₂ O ₃	3,65%	16,39%	6,05%	3,33%
Cu	0,00%	0,30%	0,00%	0,01%
Zn	-	0,64%	-	0,37%
MgO	1,28%	-	-	2,61%
SO ₃	3,11%	-	-	-
SO ₃	-	-	-	1,16%

Fonte: Autora

A composição química é de suma importância para a formulação do geopolímero e foi através desses resultados (do cimento, da sílica e do metacaulim) que obtivemos a formulação apresentada na Tabela 3.

4.3 ANÁLISE DE DRX

O poliestireno, sendo um polímero amorfo, não apresenta nenhum pico significativo no DRX (Figura 33), apenas pequenos desvios da linearidade (halos), que podem ser observados nos ângulos de 12°, 20°, 25° e 28°. Isso ocorre devido ao arranjo tático, presente na amostra do poliestireno que é o sindiotático (00-048-2141 e 00-046-1845), conforme pode ser observado no DXR (Figura 33).

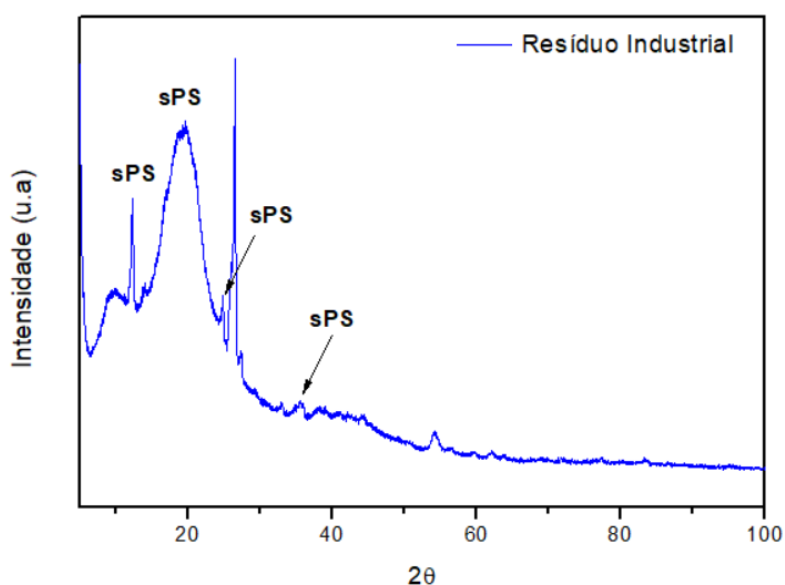


Figura 33 - Difractograma de raio X do resíduo industrial

Fonte: Autora

As análises das Figuras 32 (FTIR) e 33 (DRX) corroboram de que o resíduo utilizado é de um poliestireno tipo sindiotático.

O difractograma da matriz geopolimérica é apresentado na Figura 35. Constatam-se picos elevados referentes ao quartzo (ref: 01-089-8935). Esse resultado indica que houve um consumo parcial das fases cristalinas [116].

Para verificar se ocorreu a reação de geopolimerização, deve-se observar se o material apresenta um pico centralizado em torno de 28° , tendo um pequeno deslocamento para um maior ângulo [92,116,117].

No geopolímero utilizado nessa pesquisa, observou-se que o pico de maior intensidade correspondente ao quartzo foi verificado no ângulo entorno de 27° . Esse resultado segundo Provis; Denver (2009) [117] e Silva (2019) [116] indica que houve a reação de geopolimerização, portanto foi realmente produzido um material geopolimérico (Figura 34).

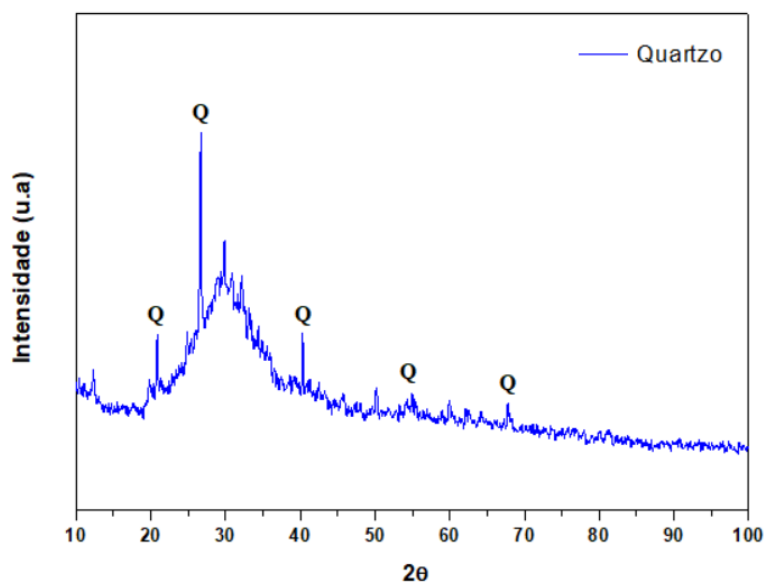


Figura 34 – Difractograma de raio X do composto

Fonte: Autora

4.4 ANÁLISE TG/DTG

Para verificar o perfil térmico da amostra do poliestireno, foram realizadas as análises de Termogravimetria (TG) e Derivada de Termogravimetria (DTG). As curvas da TGA são apresentadas na Figura 35. A amostra de resíduo se mantém constante até aproximadamente 250°C , onde iniciou seu processo de deterioração que foi até mais ou menos 450°C e a partir desse ponto ocorre a degradação das cadeias poliméricas ou

processo de ruptura de ligações primárias devido a energia térmica, onde praticamente todo o material já foi consumido [118].

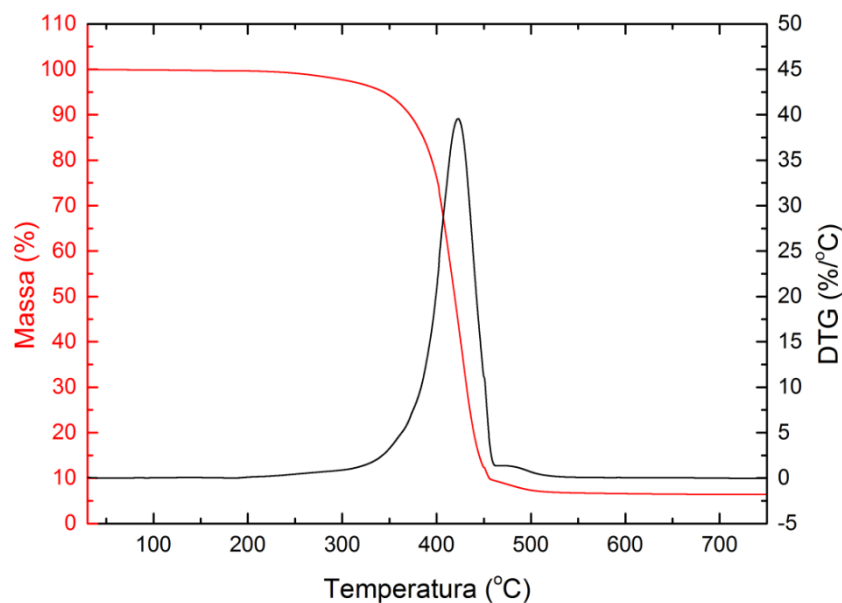


Figura 35 – Análise de Termogravimetria do resíduo industrial

Fonte: Autora

4.5 DETERMINAÇÃO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

4.5.1 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO AXIAL

A Tabela 4 apresenta valores médios para resistência mecânica a compressão axial, bem como o coeficiente de variação para os corpos de prova da argamassa de referência e também do compósito.

A tensão para a argamassa de referência aos 28 dias foi de 27,87 MPa e o coeficiente de variação foi de 2%, para o compósito com adição de 5% do resíduo industrial moído a resistência mecânica axial foi de 29,13 MPa e 5% de coeficiente de variação (c.v), com a adição de 10% do resíduo o aumento da resistência ainda prevaleceu, chegando a atingir 27,38 MPa e uma porcentagem de variação também igual 5%, um valor mais baixo em comparação com a adição de 5%, porém maior que a argamassa de referência. Quando foi adicionado à argamassa o resíduo peneirado a melhora foi mais significativa, para a adição de 5% em comparação com a argamassa de referência o valor foi 40,44 MPa e um coeficiente de variação de 5% e para a adição de 10% do resíduo peneirado os valores de compressão axial mostram-se ainda superiores aos 28 dias de cura atingindo 29,24 MPa.

Tabela 4 - Valore médios de compressão axial (MPa)

Idade	Referência		Moído 5%		Moído 10%		Peneirado 5%		Peneirado 10%	
	Média σ_1	c.v%	Média σ_1	c.v%	Média σ_1	c.v%	Média σ_1	c.v%	Média σ_1	c.v%
1	9,3±0,46	5%	13,7±0,52	4%	17,7±1,08	6%	21,8±1	5%	20,9±0,9	4%
3	14,3±0,51	4%	23,4±0,62	3%	20,2±1,2	6%	25,0±0,7	3%	29,3±1,5	5%
7	23,6 ± 1,3	5%	28,4±0,73	3%	25,1±1,5	6%	31±1,1	4%	28±1,0	4%
28	27,7 ± 0,3	2%	29,1±1,3	5%	27,4±1,2	5%	40±2	5%	38,7±1	2%

Fonte: Autora

A Figura 37, expressa valores referentes a determinação de resistência mecânica para os corpos de prova com adição de resíduo moído, bem como a argamassa de referência. Os valores são resultados da média de 5 corpos.

A argamassa de referência demonstra valor médio de 27,87 MPa, já a argamassa com adição de 5% de resíduo industrial moído mostrou um desempenho melhor, cerca de 5% a mais que a argamassa de referência, atingindo a média de 29,13 MPa enquanto a argamassa com adição de 10% de resíduo moído atingiu valor médio menor que a matriz de referência atingindo 27,37 MPa.

O melhor desempenho da argamassa com adição de 5% do resíduo peneirado pode ser explicado devido a quantidade de índices de vazios. Como as partículas de resíduos peneirados que foram adicionadas a matriz são menores elas geram uma melhor homogeneização do compósito, com menores índices de vazios e consequentemente melhores desempenhos mecânicos [119].

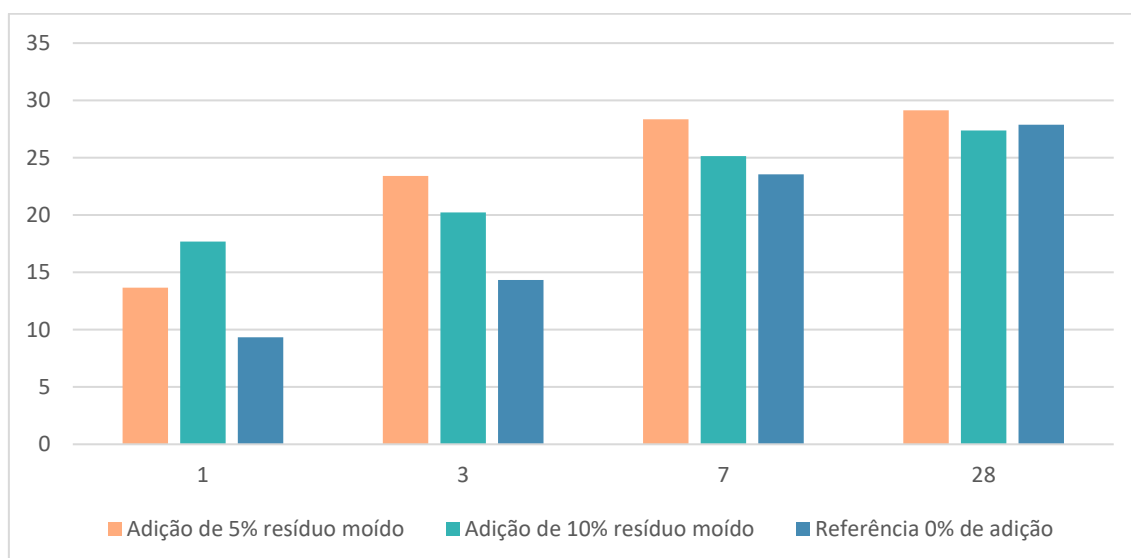


Figura 36 – Resistência a compressão com adição de resíduo moído

Fonte: Autora

A Figura 38, expressa valores referentes a determinação de resistência mecânica para os corpos de prova com adição de resíduo peneirado, na peneira de #100, bem como a argamassa de referência. Os valores são resultados da média de 5 corpos de prova.

A argamassa de referência demonstra valor médio de 27,87 MP, já a argamassa com adição de 5% de resíduo industrial peneirado mostrou um melhor desempenho, cerca de 45% a mais que a argamassa de referência, atingindo a média de 40,44 MPa enquanto a argamassa com adição de 10% de resíduo peneirado atingiu valor médio de 38,70 MPa, 39% maior em relação a argamassa de referência.

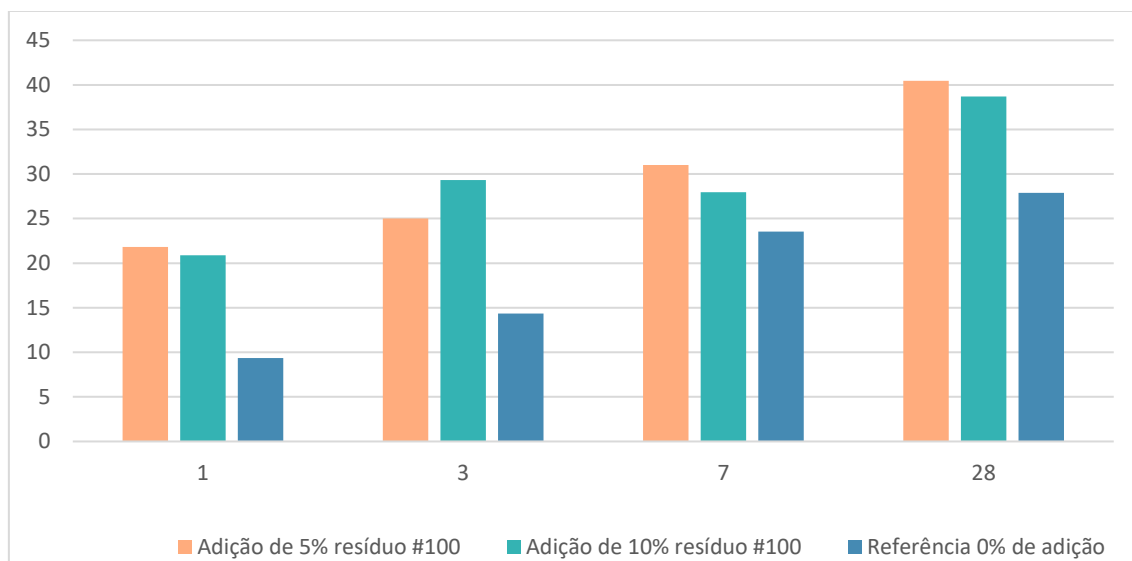


Figura 37 - Resistência a compressão com adição de resíduo peneirado

Fonte: Autora

Assim como para o resíduo moído o melhor desempenho dos compósitos é com adição de 5%. É notável ainda que houve uma melhora significativa nos valores de resistência a compressão para as argamassas com resíduo peneirado, o que pode ser explicado devido ao menor tamanho das partículas do resíduo que foram incorporadas a matriz, o que facilita a homogeneização do compósito, diminuindo dessa forma a quantidade de índices de vazios e consequentemente aumentando a resistência a compressão axial [119].

4.5.2 RESISTÊNCIA A FLEXÃO

Na Figura 39 apresenta curvas típicas do ensaio de flexão da matriz geopolimérica e do compósito aos 14 dias de cura.

Observa-se pela Figura 39 e Tabela 5, que a matriz de referência obteve um valor de 1,92 MPa, com deformação próxima de 0,62 mm e ao incorporar à matriz o resíduo moído esse valor de resistência caiu para 1,63 MPa, porém o comportamento da deformação foi mais expressivo chegando próximo a 0,7 mm. Quando analisamos a curva de tensão deformação do compósito com adição de 5% do resíduo peneirado observamos uma maior resistência de 2,07 MPa, bem como uma maior absorção de energia que caracteriza maior tenacidade se comparado a matriz de referência e ao compósito com adição de 5%.

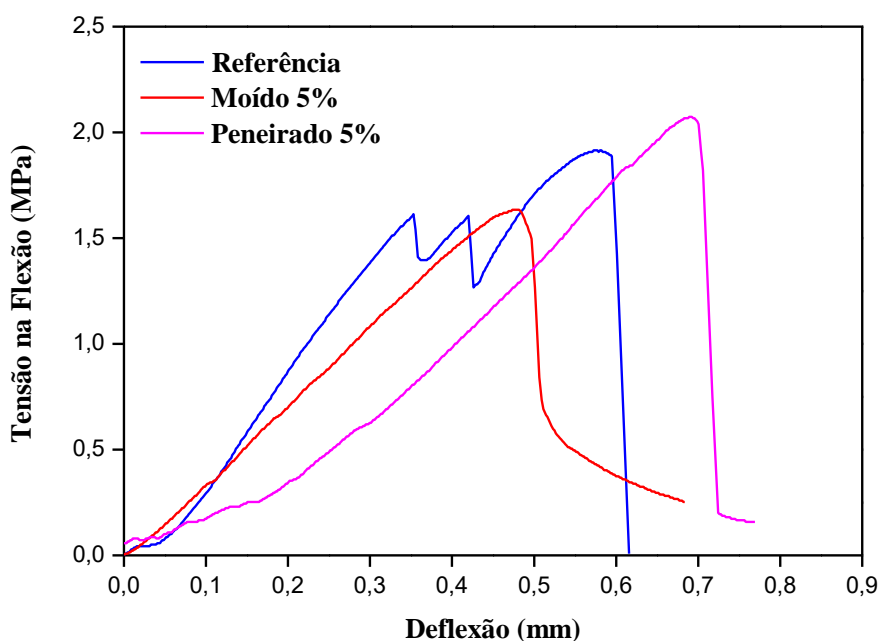


Figura 38 – Gráfico de resistência à tração na flexão versus deformação 14 dias

Fonte: Autora

Na Tabela 5 é possível observar os dados das propriedades mecânicas dos corpos de prova ensaiados a flexão, com valores de desvio padrão, média das resistências (σ), deslocamento da fissura (Df) e resistência máxima dos corpos de prova. É possível ainda verificar através dos valores de desvio padrão (Tabela 5), que não há uma relevância significativa quanto aos valores de resistência mecânica dos compósitos (moído e peneirado) em relação a matriz, porém é possível afirmar que a adição do resíduo industrial à matriz geopolimérica é positiva quando se compara a resiliência da matriz referência com os compósitos com adição de 5% de resíduo moído e 5% do peneirado.

Tabela 5 – Valores médios das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de flexão

Material	Idade	σ (MPa)	Df (mm)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)
Matriz Geopolimérica	14 dias	1,10 \pm 0,61	0,62	1,92 \pm 0,58
Compósito com adição de 5% do resíduo moído	14 dias	0,75 \pm 0,20	0,70	1,63 \pm 0,48
Compósito com adição de 5% do resíduo peneirado	14 dias	0,87 \pm 0,65	0,77	2,07 \pm 0,66

Fonte: Autora

4.6 DENSIDADE APARENTE E ABSORÇÃO DE ÁGUA

Os valores médios da densidade aparente e da absorção de água da matriz geopolimérica e dos compósitos são expressos na Tabela 5.

Tabela 6 - Valores médios de densidade aparente e taxa de absorção de água

Material	Densidade aparente (g/cm³)	Absorção (%)
Matriz referência	1,63	23,89
Compósito com 5% resíduo moído	1,61	22,28
Compósito com 5% resíduo peneirado	1,62	22,19

Fonte: Autora

O resultado obtido da densidade aparente para ambos os compósitos (moído e peneirado), foram praticamente iguais: 1,61 g/cm³ e 1,62 g/m³ respectivamente, para o resíduo moído e 1,63 g/cm³ resíduo peneirado. Se comparados com a matriz, observaremos um valor superior em 2%, esse índice mostra a influência da adição do resíduo na diminuição do peso da placa, pois quando maior a quantidade de resíduo adicionado ao compósito menor o valor da densidade aparente.

Por outro lado, o valor da absorção de água do compósito foi menor em relação a matriz de referência que apresentou 23,89% de absorção contra 22,28% para os corpos de prova com resíduo moído e 22,19% para os corpos de prova com resíduo peneirado. Esse resultado já era esperado devido à baixa taxa de absorção do resíduo, porém, vazios ou bolhas na estrutura dos corpos de prova também podem ter contribuído para esse aumento.

5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Das análises realizadas a partir dos resultados obtidos nos ensaios descritos na presente pesquisa, algumas conclusões podem ser formuladas, dentre elas, destacam-se àquelas fundamentais:

Quanto a caracterização dos materiais constituintes da matriz e do compósito:

- A análise do FTIR confirma que as vibrações presentes na análise do ensaio são características de poliestireno, e elas são visíveis através da absorção do alongamento do C=C em torno de 1600 cm^{-1} e 700 cm^{-1} . É possível ainda verificar vibrações do alongamento do anel aromático que são típicas do PS em torno de 3060 , 1602 , 1450 e 760 cm^{-1} .
- O FRX apresentado mostra que o resíduo utilizado possui em sua composição química maior quantidade de dióxido de silício e dióxido de alumínio. Ainda na amostra do resíduo outros elementos são identificados em grandes quantidades: dióxido de ferro, titânio e cal. A composição química dos demais materiais: cimento, sílica e metacaulim são constituídos basicamente pelos elementos: dióxido de silício, cal e alumínio que são esses os elementos responsáveis pela resistência final do compósito;
- A análise do DRX para o resíduo utilizado nesta pesquisa, confirma que a constituição do resíduo é de poliestireno com tenacidade sindiotática, justificando os pequenos halos que são formados, pois o sPS tem característica de um material semicristalino;
- A análise do DRX para a matriz de referência demonstra que o pico com maior intensidade corresponde ao quartzo e foi verificado próximo a 27° , o que indica a confirmação da geopolimerização da argamassa [116,117];
- As análises de TG/DSC apresentadas são claras e demonstram que o material possui uma perda muito pequena antes da degradação total da amostra que é em torno de $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Quanto a determinação de resistência mecânica a compressão axial e a flexão:

- O ensaio de resistência à compressão axial mostrou que ao adicionar o resíduo industrial à matriz geopolimérica existe um ganho de resistência significativa. A resistência da matriz sem adição de resíduo atingiu aos 28 dias de cura $14,68$

MPa, enquanto o compósito com 5% de adição do resíduo moído alcançou uma resistência muito superior chegando os 28,03 MPa, cerca de 99,24% maior em relação a matriz, para os corpos de prova com adição do resíduo peneirado o aumento foi de 142,78%, chegando a uma resistência de 35,64 MPa aos 28 dias de cura.

- O ensaio de resistência à flexão evidenciou que a matriz de referência obteve o valor máximo para o tempo de cura de 14 dias 1,91 MPa e uma deformação de aproximadamente 0,61mm. Quando incorporado 5% do resíduo moído à matriz o resultado de resistência foi menor, atingindo 1,63 MPa, porém a deformação foi um pouco mais expressiva alcançando 0,68mm. Quando incorporado o 5% do resíduo peneirado à matriz os resultados foram relevantes: a resistência máxima à flexão foi de 2,07 MPa, com uma deformação mais acentuada atingindo cerca de 0,76 mm;
- A melhora da resistência à flexão para os corpos de prova com adição do resíduo peneirado pode ser explicada pelo tamanho das partículas dos resíduos que são menores e conseqüentemente melhoram a trabalhabilidade do compósito, com menos vazios e assim sendo uma maior resistência final.
- O coeficiente de variação das amostras ensaiadas a compressão axial demonstra que os corpos de prova possuem todos um c.v (%) abaixo de 6%, classificando os CP's como aceitáveis conforme prescreve a NBR 5739, que aqui serve de parâmetro, já que não existe na literatura normas para os materiais geopoliméricos;

Quanto a densidade aparente e taxa de absorção de água:

- A densidade aparente da matriz foi maior atingindo cerca de 1,63 g/cm³, para o compósito com adição de 5% do resíduo moído a densidade relativamente menor atingindo 1,61 g/cm³ enquanto para o resíduo peneirado foi praticamente igual: 1,62 g/cm³ evidenciando que quanto maior a adição do resíduo a matriz de referência mais leve o compósito final ficará;
- A taxa de absorção para a matriz de referência foi de 23,89%, para o compósito os compósitos com adição de 5% tanto do resíduo moído quanto peneirado obtiveram valores muito semelhantes de 22,28% e 22,19% respectivamente.

Apesar dos resultados encontrados, com relação a configurações de resistência mecânica consideramos que novos estudos devem ser realizados para melhorar ainda mais os resultados obtidos.

Para que este material seja viável tecnicamente, é necessário estudos mais aprofundados como, realização de ensaios de envelhecimento acelerado, análises microestruturais dos compósitos, melhoramento da técnica de desmoldagem dos corpos de prova, estudar as propriedades térmicas dos compósitos bem como a durabilidade destes.

Pretendemos com esta pesquisa para além de dar uma resposta ao problema pesquisado, contribuir com a destinação final do resíduo industrial que muitas vezes são alocados de maneira inadequada e com isso contribuir com o desenvolvimento sustentável do meio ambiente. E ainda colaborar com a produção científica com foco na utilização de recurso regional, ampliando o conhecimento científico sobre a temática apresentada.

REFERÊNCIAS

- [1] BRASILEIRO L, MATOS J. Revisão bibliográfica: reutilização de resíduos da construção e demolição na indústria da construção civil. *Cerâmica* 2015;61:178–89. doi:10.1590/0366-69132015613581860.
- [2] FERNANDES A, AMORIM J. Concreto sustentável aplicado na construção civil. *Cad Grad - Ciências Exatas e Tecnológicas - UNIT* 2014;2:79–104.
- [3] Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. *Panorama Dos Resíduos Sólidos No Brasil 2016*. 11^a. São Paulo: 2016. doi:ISSN 2179-8303 9.
- [4] Ministério das Relações Exteriores. Segundo relatório de atualizações bienal do Brasil: À convenção das Nações Unidas sobre mudança do clima 2017.
- [5] CARVALHO P, PEDRO M, MELO L. Paronamas setoriais - mudanças climáticas. *Banco Nac Do Desenvolv Econômico e Soc* 2016:31–7.
- [6] MUDD G. Sustainability and Mine Waste Management – A Snapshot of Mining Waste Issues. *Waste Manag. Infrastruct. Conf. – IIR Conf.*, Melbourne: 2014, p. 1–12.
- [7] REN X. Complete recycling and utilization of waste concrete through geopolymerization. Dissertação de doutorado. University of Arizona, 2015.
- [8] NAZARI, A;SANJAYAN J. Synthesis of geopolymer from industrial wastes. *J Clean Prod* 2015;99:294–304. doi:10.1016/j.jclepro.2015.03.003.
- [9] SANTOS G. Argamassa Geopolimérica à Base de Lodo de Estação de Tratamento de Água Calcinado. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 2016.
- [10] GONÇALVES F. Desenvolvimento de geopolímero à Base de cinza volante, solução ativadora de hidróxido de potássio e aditivo dispersante. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
- [11] Ministério da Educação. *Consumo Sustentável: Manual de educação*. 2^a edição. Brasília: 2005.

- [12] SILVA A, REIS L, SILVA V. Sustentabilidade da geração de resíduos sólidos da cidade de Natal-RN, mediante a aplicação da pegada ecológica. 9º Encontro Nac Eng e Desenvolv Soc 2016.
- [13] GARCIA M, NETO J, MENDES J, XERFAN F, VASCONCELLOS C, FRIEDE R. Resíduos sólidos: responsabilidade compartilhada. *Semioses* 2016;9:77–91. doi:10.15202/1981996X.2015v9n2p77.
- [14] MOURÃO N, GUIMARÃES L, ENGLER R. Resíduos sólidos urbanos : abordagem sobre o meio urban. 8º Forum Int. resíduos sólidos, 2017.
- [15] MEIRELES V. Gestão e tratamento dos resíduos sólidos plásticos produzidos pelo Polo Industrial de Manaus: tecnologias e sustentabilidade. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Amazonas, 2016.
- [16] BALTAR P. Crescimento da economia e mercado de trabalho no Brasil, Texto para discussão, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), nº 2036. *Inst Pesqui Econômica Apl* 2015.
- [17] Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA. Sustentabilidade Ambiental no Brasil: biodiversidade, economia e bem estar humano. vol. 7. 2010.
- [18] ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos sólidos - Classificação. NBR 10004 2004:20. doi:10.5007/21407.
- [19] MMA. Ministério do Meio Ambiente. Plano Nacional de Resíduos Sólidos (Lei no 12.305/2010). *Bras Diário Of Da União* 2011:109.
- [20] RIVAS A, MOTA J, MACHADO J. Instrumentos econômicos para proteção da Amazônia: A experiência do Pólo Industrial de Manaus. 1ª Ed. Curitiba: 2009.
- [21] Brasil. Política Estadual De Meio Ambiente, decreto nº 10.028, 1987. n.d.
- [22] SUFRAMA. Inventário anual de resíduos sólidos industriais 2012 (Dados de 2011), Polo Industrial de Manaus. 2012.
- [23] Brasil M da CC. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. 1998.
- [24] ALMEIDA D. Desenvolvimento de compósito a partir do polietileno de alta densidade reciclado reforçado com endocarpo do coco (EDC). Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia, 2015.
- [25] JORGE F, NEVES M. Comparação entre técnicas simples e a análise de

- espectroscopia no infravermelho na caracterização de polímeros recicláveis. *Perspect Da Ciência e Tecnol* 2016;8:15.
- [26] ABNT ABDNT-. Simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos - NBR 13230 2008:9–11.
- [27] Abiplast - Associação Brasileira da Industria do Plástico. Perfil 2016 2016.
- [28] SANTOS V, PIRES E. Aspectos econômicos e sociais da reciclagem: Um estudo aplicado em uma cooperativa de catadores em Vitória da conquista - BA. *Rev Formação* 2017;1:59–79.
- [29] CEMPRE - Compromisso Empresarial para Reciclagem. Review 2015 2015.
- [30] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 14001: Sistemas de Gestão Ambiental - Requisitos com orientações para uso 2015:52.
- [31] ALMEIDA A, KANIESKI M, SOARES P, ANGELO H. Principais problemas na previsão e avaliação de impactos ambientais nos Estudos de Impacto Ambiental (EIAs): uma aplicação da análise de correlação canônica. *Rev Bras Ambient e Sustentabilidade* 2017;4:31–42. doi:10.21438/rbgas.040704.
- [32] RYU G, LEE Y, KOH K, CHUNG Y. The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. *Constr Build Mater* 2013;47:409–18. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.069.
- [33] GONÇALVES D. Síntese e caracterização de cimentos geopoliméricos comerciais. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais., 2016.
- [34] VILLAQUIRÁN-CAICEDO M, RODRÍGUEZ E, MEJÍA-DE R. Evaluación microestructural de geopolímeros basados en metacaolín y fuentes alternativas de sílice expuestos a temperaturas altas. *Ing Investig y Tecnol* 2015;16:113–22. doi:10.1016/S1405-7743(15)72112-8.
- [35] Santa R. Síntese de geopolímeros a partir de cinzas pesadas de metacaulim para avaliação das propriedades de solidificação/imobilização de resíduos tóxicos. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.
- [36] PROVIS J. Alkali-activated materials. *Cem Concr Res* 2017. doi:10.1016/j.cemconres.2017.02.009.

- [37] DAVIDOVITS J. Properties of geopolymer cements. *Geopolymer Ist* 1994:131–49.
- [38] Bitencourt CS, Teider BH, Gallo JB, Pandolfelli VC. A geopolimerização como técnica para a aplicação do residuo de bauxita. *Ceramica* 2015;58:20–8. doi:10.1590/S0366-69132012000100005.
- [39] DAVIDOVITS J. *Geopolymer chemistry e applications*. 4^a. Saint-Quentin: 2015.
- [40] DAVIDOVITS J. *Chemistry of Geopolymeric Systems Terminology*. Proceedings of Geopolymer. International Conference 1999:1999.
- [41] AZEDO A, STRECKER K. Influência da Composição Química das Soluções Alcalinas Ativadoras na Produção de Geopolímeros a Base de Cinza Volante. *Rev Eletrônica Mater e Process* 2017;12:39–46.
- [42] SILVA M, ABÍLIO A, SILVA A, DIAS D. Análise de geopolímeros a partir de diferentes ativadores alcalinos. I Encontro Eng Ciência Mater e Inovação Do Estado Do Rio Janiero 2015:1–4.
- [43] ZHANG P, ZHENG Y, WANG K, ZHANG J. A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar. *Compos Part B Eng* 2018;152:79–95. doi:10.1016/j.compositesb.2018.06.031.
- [44] SANTOS F. Estudo da variação da relação SiO₂/Al₂O₃ na produção de geopolímeros para imobilizar contaminantes. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2017.
- [45] LUUKKONEN T, ABDOLLAHNEJAD Z, YLINIEMI J, KINNUNEN P, ILLIKAINEN M. One-part alkali-activated materials : A review. *Cem Concr Res* 2018;103:21–34. doi:10.1016/j.cemconres.2017.10.001.
- [46] ZHOU W, YAN C, DUAN P, LIU Y, ZHANG Z, QIUN X, et al. A comparative study of high- and low-Al₂O₃ fly ash based-geopolymers: The role of mix proportion factors and curing temperature. *Mater Des* 2016;95:63–74. doi:10.1016/j.matdes.2016.01.084.
- [47] NIKOLIC V, KOMLJENOVIC M, BASCAREVIC Z, MARJONOVIC N, MILANDINOVIC Z, PETROVIC R. The influence of fly ash characteristics and reaction conditions on strength and structure of geopolymers. *Constr Build Mater* 2015;94:361–70. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.014.

- [48] HUANG X, HUANG T, LI S, FAHEEM M, XU G, ZHAO Z, et al. Immobilization of chromite ore processing residue with alkali-activated blast furnace slag-based geopolymer. *Ceram Int* 2016;42. doi:10.1016/j.ceramint.2016.03.033.
- [49] ZHANG ZH, ZHU HJ, ZHOU CH, WANG H. Geopolymer from kaolin in China: An overview. *Appl Clay Sci* 2016;119:31–41. doi:10.1016/j.clay.2015.04.023.
- [50] CHENG H, LIN K, CUI R, HWNAG C, CHANG Y, CHENG T. The effects of SiO₂ / Na₂ O molar ratio on the characteristics of alkali-activated waste catalyst- metakaolin based geopolymers. *Constr Build Mater J* 2015;95:710–20. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.028.
- [51] EL-ESWED BI, YOUSEF RI, ALSHAAER M, HAMADNEH I, AL-GHARABLI SI, KALILLI F. Processing Stabilizationsolidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers. *Int J Miner Process* 2015;137:34–42. doi:10.1016/j.minpro.2015.03.002.
- [52] Ribeiro RS, Ribeiro MS, Kutyla G, Kriven W. Amazonian Metakaolin Reactivity for Geopolymer Synthesis 2019;2019.
- [53] GOMES K, TORRES S, SILVA Z, BARBOSA N, LIMA FILHO M. Alkaline activation of aluminum and iron rich precursors. *Key Eng Mater* 2014;600:329–37. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.600.329.
- [54] VICENTINI A. Caracterização de um novo aglomerante originado da combustão da mistura de argila e biomassa. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2018.
- [55] GERALDO R, CAMARINI G. Geopolymers Studies in Brazil: A Meta-Analysis and Perspectives. *Int J Eng Technol* 2015;7:390–6. doi:10.7763/IJET.2015.V7.825.
- [56] DAVIDOVITS J. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. *J Therm Anal* 1991;37:1633–56. doi:10.1007/BF01912193.
- [57] PASSUELLO A, RODRÍGUEZ E, HIRTE E, LONGI M, BERNAL S, PROVIS J, et al. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. *Clean Prod* 2017;166:680–9.

- doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.007>.
- [58] PETRY E, PENHA F, PERGHER S. Síntese e caracterização de pigmentos inorgânicos a partir da zeólita A. *PETRY & PERGHER* 2018:58–66.
- [59] Sá Ribeiro RA, Sá Ribeiro MG, Kriven WM. Review of particle- and fiber-reinforced metakaolin-based geopolymer composites. *J Ceram Sci Technol* 2017;8:307–21. doi:10.4416/JCST2017-00048.
- [60] OZER I, SOYER-UZUN S. Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. *Ceram Int* 2015;41:10192–8. doi:10.1016/j.ceramint.2015.04.125.
- [61] YUAN J, HE P, JIA D, YANG C, ZHANG Y, Yan S, et al. Effect of curing temperature and SiO₂/K₂O molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers. *Ceram Int* 2016;42:16184–90. doi:10.1016/j.ceramint.2016.07.139.
- [62] DUXSON P, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PROVIS JL, LUKEY GC, PALOMO A, VAN DEVENTER JSJ. Geopolymer technology: The current state of the art. *J Mater Sci* 2007;42:2917–33. doi:10.1007/s10853-006-0637-z.
- [63] Singh B, Ishwarya G, Gupta M, Bhattacharyya SK. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. *Constr Build Mater* 2015;85:78–90. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036.
- [64] Rocha T da silva. ATIVADORES ALCALINOS E SEUS COMPORTAMENTOS FRENTE À ELEVAÇÃO DE TEMPERATURA. Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2017.
- [65] Leong HY, Ong DEL, Sanjayan JG, Nazari A. The effect of different Na₂O and K₂O ratios of alkali activator on compressive strength of fly ash based-geopolymer. *Constr Build Mater* 2016;106:500–11. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.141.
- [66] Komnitsas K, Zaharaki D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Miner Eng* 2007;20:1261–77. doi:10.1016/j.mineng.2007.07.011.
- [67] Rocha T da S, Dias DP, França FCC, Guerra RR de S, Marques LR da C de O. Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na⁺ and K⁺). *Constr Build Mater* 2018;178:453–61.

- doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.05.172.
- [68] Borges P, Lourenço T, Foureaux A, Pacheco L. Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). *Ambient Constr* 2015;153–68. doi:10.1590/S1678-86212014000200011.
- [69] SEVERO C, COSTA D, BEZERRA M, MENEZES R, NEVES G. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. *Rev Eletrônica Mater e Process* 2015;8.2:55–67.
- [70] Duxson P, Mallicoat SW, Lukey GC, Kriven WM, van Deventer JSJ. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2007;292:8–20. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.05.044.
- [71] Duxson P, Lukey GC, Separovic F, Van Deventer JSJ. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:832–9. doi:10.1021/ie0494216.
- [72] TORGAL-PACHECO F. Introduction to Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes. *Handb Alkali-Activated Cem Mortars Concr* 2015:1–16. doi:10.1533/9781782422884.1.
- [73] DUXSON P, PROVIS JL, LUKEY GC, MALLICOAT SW, KRIVEN WM, VAN DEVENTERr JSJ. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2005;269:47–58. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
- [74] Rowles M, O'Connor B. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. *J Mater Chem* 2015;13:1161–5. doi:10.1039/b212629j.
- [75] Glukhovskiy V, Oliveira L, Lima E, Blasquez S, Farias T. High strength slag-alkaline. *OALib* 2017;04:1–13. doi:10.4236/oalib.1103816.
- [76] Fernández-Jiménez A, Palomo A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cem Concr Res* 2005;35:1984–92. doi:10.1016/j.cemconres.2005.03.003.
- [77] ZHUANG XY, CHEN L, KOMARNENI S, HUI ZC, TONG DS, YANG HM, et

- al. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. *J Clean Prod* 2016;125:253–67. doi:10.1016/j.jclepro.2016.03.019.
- [78] Davidovits J, SAINT-QUENTIN F, SAWYER J, FRIENDSWOOD T. Early high-strength mineral polymer, United States Patent, n.d.
- [79] Mason B. Principles of geochemistry. vol. 2. 3rd ed. New Yor: 1966.
- [80] PORTELA G. Compósito geopolimérico reforçado com tecido de juta. Dissertação de mestrado. Univ Fed Do Amaz 2016.
- [81] Rovnaník P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Constr Build Mater* 2010;24:1176–83. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023.
- [82] Shoaie P, Musaei HR, Mirlohi F, Narimani zamanabadi S, Ameri F, Bahrami N. Waste ceramic powder-based geopolymer mortars: Effect of curing temperature and alkaline solution-to-binder ratio. *Constr Build Mater* 2019;227:116686. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.116686.
- [83] Palomo A, Grutzeck MW, Blanco MT. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. *Cem Concr Res* 1999;29:1323–9. doi:10.1016/S0008-8846(98)00243-9.
- [84] DAVIDOVITS J. Geopolymer , Green Chemistry and Sustainable Development Solutions. Geopolymer Inst 2005.
- [85] SILVA C. Síntese de materiais compósitos micro-mesoporosos visando a captura de CO₂. Tese de doutorado em ciência e engenharia de materiais. Universidade Federal de Sergipe, 2015.
- [86] SOUZA C, LEÃO T, DIACENCO A. Avaliação de influência do módulo de elasticidade sobre comportamento dinâmico de materiais compósitos laminados. VII Congr Iniciação Científica Da FEPI 2016:1–5.
- [87] CALLISTER W. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 5^a. Rio de Janeiro: 2005.
- [88] BARROS M. Desenvolvimento de compósitos com matriz de geopolímeros reforçados com partículas de quasicristais AlCuFe. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - Paraíba, 2009.

- [89] MARQUES M. Obtenção e caracterização de um compósito polimérico de matriz poliéster e reforço/carga de tecido plano de algodão. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2016.
- [90] BEZERRA E, FRANÇA D, MORAIS D, ARAÚJO E, ROSA M, OLIVEIRA A. Estudo das propriedades mecânicas e termomecânicas de compósitos de Poli (ϵ - caprolactona)/Nanolíter. *Rev Eletrônica Mater e Process* 2015;1:16–20.
- [91] GRANIZO M., BLANCO M. Alkaline activation of metakoalin an isothermal conduction calorimetry study. *Therm Anal* 1998;52:957–65.
- [92] PROVIS JL, DEVENTER JSJ Van. Geopolymerisation kinetics. 1 . In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. *Chem Eng Sci* 2007;62:2309–17. doi:10.1016/j.ces.2007.01.027.
- [93] BELL J, SARIN P, PROVIS J, HAGGERTY R, DRIEMEYER P, CHUPAS P, et al. Atomic structure of a cesium aluminosilicate geopolymer: A pair distribution function study. *Chem Mater* 2008;20:4768–76. doi:10.1021/cm703369s.
- [94] WHITE CE, PROFFEN T, VAN DEVENTER JSJ. The effects of temperature on the local structure of metakaolin-based geopolymer binder: A neutron pair distribution function investigation. *J Am Ceram Soc* 2010;93:3486–92. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03906.x.
- [95] WHITE C, PROVIS J, LLOBET A, PROFFEN T, VAN DEVENTER J. Evolution of local structure in geopolymer gels: An in situ neutron pair distribution function analysis. *J Am Ceram Soc* 2011;94:3532–9. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04515.x.
- [96] GRANIZO M, BLANCLO-VARELA M, PALOMO A. Influence of the starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry. *J Mater Sci* 2000;35:6309–15. doi:10.1023/A:1026790924882.
- [97] MACKENSIE K, BREW D, FLETCHER R, VAGANA R. Formation of aluminosilicate geopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: A comparative study. *J Mater Sci* 2007;42:4667–74. doi:10.1007/s10853-006-0173-x.
- [98] ZIBOUCHE F, KERDJOUBJ H, LACAILLERIE JB, VAN DAMME H.

- Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals. *Appl Clay Sci* 2009;43:453–8. doi:10.1016/j.clay.2008.11.001.
- [99] KUENZEL C, NEVILLE T, DONATELLO S, VANDEPERRE L, BOCCACCINI A, CHEESEMAN CR. Influence of metakaolin characteristics on the mechanical properties of geopolymers. *Appl Clay Sci* 2013;83–84:308–14. doi:10.1016/j.clay.2013.08.023.
- [100] ZAWRAH M, FARAG R, KOHAIL M. Improvement of physical and mechanical properties of geopolymer through addition of zircon. *Mater Chem Phys* 2018;217:90–7. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.06.024.
- [101] WONGSA A, SATA V, NEMATOLLAHI B, SANJAYAN J, CHINDAPRASIRT P. Mechanical and thermal properties of lightweight geopolymer mortar incorporating crumb rubber. *J Clean Prod* 2018;195:1069–80. doi:10.1016/j.jclepro.2018.06.003.
- [102] SILVA P, SAGOE-CRENSSTIL K. Medium-term phase stability of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O geopolymer systems. *Cem Concr Res* 2008;38:870–6. doi:10.1016/j.cemconres.2007.10.003.
- [103] COLANGELO F, ROVIELLO G, RICCIOTTI L, MESSINA F, FERONE C, TARALLO O, et al. Mechanical and thermal properties of lightweight geopolymer composites. *Cem Concr Compos* 2018;86:266–72. doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.11.016.
- [104] TRINDADE A. Desenvolvimento e comportamento mecânico de compósitos geopoliméricos têxteis reforçados com fibra de juta. Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2017.
- [105] KHATER H, EZZAT M. Preparation and characterization of engineered stones based geopolymer composites. *J Build Eng* 2018;20:493–500. doi:10.1016/j.job.2018.08.004.
- [106] PAPA E, MEDRI V, AMARI S, MANAUD J, BENITO P, Vaccari A, et al. Zeolite-geopolymer composite materials: Production and characterization. *J Clean Prod* 2017;171:76–84. doi:10.1016/j.jclepro.2017.09.270.
- [107] KHAN M, HAO Y, HAO H, SHAIKH F, LIU K. Mechanical properties of ambient cured high-strength plain and hybrid fiber reinforced geopolymer

- composites from triaxial compressive tests. *Constr Build Mater* 2018;185:338–53. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.07.092.
- [108] AL-MASHHADANI MM, CAPOLAT O, AYGORMEZ Y, Uysal M, Erdem S. Mechanical and microstructural characterization of fiber reinforced fly ash based geopolymer composites. *Constr Build Mater* 2018;167:505–13. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.02.061.
- [109] Sá Ribeiro RA, Sá Ribeiro MG, Sankar K, Kriven WM. Geopolymer-bamboo composite – A novel sustainable construction material. *Constr Build Mater* 2016;123:501–7. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.07.037.
- [110] ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Norma Brasileira ABNT NBR 15498 - Placa de fibrocimento sem aminato - Requisitos e métodos de ensaio 2016.
- [111] He J, Chen S, Huang H, Chen B, Xiao X, Lin J, et al. Novel anisotropic janus composite particles based on urushiol-erbium chelate polymer/polystyrene. *Soft Mater* 2015;13:237–42. doi:10.1080/1539445X.2015.1078817.
- [112] BEZERRA A. Síntese, caracterização e avaliação da atividade biocida de nanopartículas de prata em filmes de poliestireno. Dissertação de mestrado. Univ Fed St Catarina 2015.
- [113] Yusof NA, Zakaria ND, Maamor NAM, Abdullah AH, Haron MJ. Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymer membrane for the removal of 2,4-dinitrophenol. *Int J Mol Sci* 2013;14:3993–4004. doi:10.3390/ijms14023993.
- [114] Vassalo ÉA de S. Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2013.
- [115] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 12653 Materiais pozolânicos – Requisitos 2012. doi:10.1002/mrd.20622.
- [116] Silva JV e. Síntese e caracterização de geopolímeros macroporosos com uso de peróxido de hidrogênio. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2019.
- [117] John L. Provis, Deventer JSJ van. Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications. *Ser Civ Struct Eng* 2009;28. doi:9781845696382.1.

- [118] De Moraes SB, Botan R, Lona LMF. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. *Quim Nova* 2015;37:18–21.
doi:10.1590/S0100-40422014000100004.
- [119] Strecker K, Lombardi CT. Produção de geopolímeros à base de metacaulim e cerâmica vermelha (Metakaolin and red ceramic based geopolymers production)
2018;64:388–96.