



UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ENGENHARIAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MARCO ANTÔNIO BRAGA CHAVES JÚNIOR

**Avaliação preliminar da capacidade adsortiva do geopolimero de metacaulin e
filito como adsorventes de cobre e níquel**

MARABÁ
2017

MARCO ANTÔNIO BRAGA CHAVES JÚNIOR

Avaliação preliminar da capacidade adsorptiva do geopolímero de metacaulin e filito como adsorventes de cobre e níquel

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Elias Fagury Neto

MARABÁ
2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Biblioteca II da UNIFESSPA. CAMAR, Marabá, PA

Chaves Júnior, Marco Antônio Braga
Avaliação preliminar da capacidade adsorptiva do geopolímero de metacaulin e filito como adsorventes de cobre e níquel/ Marco Antônio Braga Chaves Junior; orientador, Elias Fagury Neto. — 2017.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Campus Universitário de Marabá, Instituto de Geociências e Engenharias, Faculdade de Engenharia de Materiais, Curso de Engenharia de Materiais, Marabá, 2017.

1. Polímeros. 2. Adsorção. 3. Físico-química. 4. Materiais compostos. I. Fagury Neto, Elias, orient. II. Título.

CDD: 23. ed.: 620.192

MARCO ANTÔNIO BRAGA CHAVES JÚNIOR

Avaliação preliminar da capacidade adsortiva do geopolímero de metacaulin e filito como adsorventes de cobre e níquel

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

DATA DA AVALIAÇÃO: 31 de março de 2017.

CONCEITO: _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elias Fagury Neto
(Femat – IGE – Unifesspa – Orientado)

Prof^a. Dra. Renata Lilian Ribeiro Portugal Fagury
(Femma – IGE – Unifesspa – Membro)

Prof. Esp. Márcio Paulo de Araújo Mafra
(Femat – IGE – Unifesspa – Membro)

Aos meus pais e família por sempre me apoiarem.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre me abençoar.

Aos meus pais que sempre me apoiaram e me guiaram em todas as etapas da minha vida, assim como toda a minha família, sem eles nada disso seria possível.

Agradeço aos meus amigos que sempre tiveram uma importância enorme na minha vida.

Ao meu orientador Elias Fagury que me deu atenção e suporte necessário para realização desse trabalho e à professora Renata Fagury, que também me ajudou bastante nessa jornada.

A todos os professores da UNIFESSPA que de uma forma ou outra contribuíram para o meu crescimento, tanto profissional quanto pessoal.

“Que ninguém esqueça o quanto somos ameaçadores. Somos leões!”.

Troia

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar o material polímero inorgânico, formado pela ativação de aluminossilicatos ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) amorfos que reagem em um meio fortemente alcalino chamado geopolímero, e explorar a capacidade de se comporta com uma peneira molecular, adsorvendo metais em meio aquoso. Esse geopolímero foi produzido através da combinação de filito rosa e metacaulim calcinado, ativados por uma base forte, hidróxido de sódio (NaOH) 14M. Obteve-se o metacaulim através da calcinação do caulim há $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. Após a ativação do filito e do metacaulim, para que o geopolímero tomasse a forma desejado, extrudou o material ainda pastoso em forma de cilindros de comprimento igual ao seu diâmetro. Após esse processo foi levado ao forno há $50\text{ }^\circ\text{C}$ por 28 dias para ocorrer a cura. Posterior a cura foi dado início aos testes de adsorção, para tal, escolheu-se as soluções de cobre (Cu^{+2}) e níquel (Ni^{+2}). Através da varredura do espectro de absorção na região do visível de solução aquosa do Cu^{+2} e do Ni^{+2} que determinou o comprimento de onda de absorção máxima (λ_{max}). A primeira cinética foi feita para solução de Cu^{+2} com o tempo máximo de 48 horas. Observou-se que, partir de 24 horas não havia melhoras expressivas nos resultados. Assim, para o Ni^{+2} a cinética teve o tempo máximo de 24 horas, mas com intervalos menores entre uma coleta de dados e outra. Sendo assim determinou-se que o geopolímero teve uma eficiência de 98% para o Cu^{+2} em 7 horas, e 96% para o Ni^{+2} em 8 horas.

Palavras-chave: Geopolímero, filito, cobre, níquel, adsorção.

ABSTRACT

This work aimed to study the inorganic polymer material, formed by the activation of amorphous aluminosilicates ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) that react in a strongly alkaline medium called geopolymer, and to explore the ability to behave with a molecular sieve, by subjecting metals to aqueous media. This geopolymer was produced by the combination of pink phyllite and calcined metakaolin, activated by a strong base, 14M sodium hydroxide (NaOH). The metakaolin was obtained by kaolin calcination at 600 °C for 4 hours. After activation of the phyllite and metakaolin, for the geopolymer to take the desired shape, it extruded the still pasty material in the form of cylinders of length equal to its diameter. After this process was taken to the oven 50 °C for 28 days to cure. After the curing, the adsorption tests were started. For this purpose, copper ($\text{Cu} + 2$) and nickel ($\text{Ni} + 2$) solutions were chosen. By scanning the absorption spectrum in the region of the visible aqueous solution of $\text{Cu} + 2$ and $\text{Ni} + 2$ that determined the maximum absorption wavelength (λ_{max}). The first kinetics were made for $\text{Cu} + 2$ solution with a maximum time of 48 hours. It was observed that, after 24 hours there were no significant improvements in the results. Thus, for $\text{Ni} + 2$ the kinetics had the maximum time of 24 hours, but with smaller intervals between one data collection and another. Thus, the geopolymer was determined to have an efficiency of 98% for $\text{Cu} + 2$ in 7 hours, and 96% for $\text{Ni} + 2$ in 8 hours.

Keywords: Geopolymer, phyllite, copper, nickel, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reações de geopolimerização dos polissialatos.....	15
Figura 2 - Modelo conceitual de geopolimerização, indicando as várias etapas	18
Figura 3 - Estrutura da sodalita	20
Figura 4 - Diagrama de energia livre que ilustra a relação entre as fases estável e metaestável entre aluminossilicatos relacionados quimicamente.	21
Figura 5. Classificação das isotermas segundo Gilles.....	22
Figura 6 - Espectro de absorção na região do visível do CuSO ₄	27
Figura 7 - Espectro de absorção na região do visível NiCl ₂	27
Figura 8 - Curva de calibração para a solução de Cu ⁺²	28
Figura 9 - Curva de calibração para a solução de Ni ⁺²	31
Figura 10 - Cinética de adsorção para a concentração inicial de 5.10 ⁻² mol/L de Cu ⁺²	30
Figura 11 - Cinética de adsorção para a concentração inicial de 5.10 ⁻² mol/L de Ni ⁺²	30
Figura 12 - Cinética de adsorção do geopolimero com solução de Cu ⁺²	32
Figura 13 - Cinética de adsorção do geopolimero com solução de Ni ⁺²	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação do geopolímero.....	27
Tabela 2 – Concentrações utilizadas na adsorção.....	29
Tabela 3 - Resultado da concentração de equilíbrio do Cu^{+2}	32
Tabela 4 - Resultado da concentração de equilíbrio do Ni^{+2}	32
Tabela 5 - Adsorção de Ni^{+2} no melhor tempo demonstrado em porcentagem.....	30
Tabela 6 - Adsorção de Cu^{+2} no melhor tempo demonstrado em porcentagem.....	30

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	13
2.1. OBJETIVO GERAL.....	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1. GEOPOLIMERO: UMA NOVA CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS	14
3.2. GEOPOLIMERIZAÇÃO	16
3.3. ZEÓLITAS	19
3.4. FILITO.....	22
3.5. ADSORÇÃO.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. MATERIAIS	25
4.2. METODOLOGIA.....	25
4.2.1. Síntese do geopolimero	25
4.2.2. Ensaio de adsorção	26
4.2.2.1 Determinação do comprimento de onda de absorção máxima (λ_{\max}) dos met.	26
4.2.2.2 Cinética de adsorção	26
4.2.2.3 Curva de calibração	27
4.2.2.4 Adsorção	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 Comprimento de onda de absorção máximo (λ_{\max}) dos metais.....	28
5.2 Curva de calibr.....	29
5.3 Cinética de adsorção.....;	30
5.4 Adsorção.....;	34
6. CONCLUSÕES	36
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	38
REFERÊNCIAS	39

1. INTRODUÇÃO

Os geopolímeros têm em comum algumas propriedades consideradas únicas como: alta resistência inicial, durabilidade, elevada resistência a ataques químicos de ácidos e sulfatos, habilidade de imobilizar compostos tóxicos e radioativos, baixas porosidade e permeabilidade, e resistência a altas temperaturas. Somando essas propriedades especiais com seus benefícios para o meio ambiente, como baixo consumo de energia e baixa emissão de gás carbônico na sua produção (DAVIDOVITS 1988a; 1988b; 1988c; 1991; 1994; MAJIDI, 2009).

Dessa forma, os geopolímeros são constituídos pela mistura de uma fonte de alumínio, uma fonte de silício (solução de silicato alcalino), e finalmente uma fonte de óxido de sódio e/ou potássio, proveniente de uma solução que seja concentrada nos seus hidróxidos respectivos e da solução de silicato alcalina. Assim, o que diferencia entre as estruturas formadas é basicamente a razão molar dos óxidos envolvidos na reação (BARBOSA, 1999). Os ligantes geopoliméricos são considerados aluminossilicatos álcali-ativados que consistem de um componente sólido que contém SiO_2 e Al_2O_3 de forma reativa e uma solução alcalina ativadora de água, hidróxidos alcalinos, silicatos, aluminatos, carbonatos ou sulfatos ou mistura destes (BUCHWALD, 2011).

Um dos métodos mais efetivos e economicamente viável para remoção de contaminantes em efluentes líquidos é a adsorção, efetivo processo de separação, tendo uma ampla variedade de aplicações.

Este fenômeno depende muito do material que será usado como adsorvente. Um bom adsorvente deve ter uma área específica alta (como os geopolímeros) e isso só pode ser encontrado em sólidos altamente porosos.

Os estudos de adsorção voltado para o método dinâmico estão relacionados com a possibilidade de utilização do adsorvente em sistemas de fluxo contínuo. Os sistemas de fluxo são os preferidos quando se projeta empregar um adsorvente em sistemas de purificação de água ou efluentes (Fagundes, 2002).

Assim, nesse trabalho a capacidade adsorptiva do geopolímero será avaliada em relação a soluções de Cu^{+2} e Ni^{+2} .

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Produção do geopolímero à base de metacaulim e filito e analisar a sua capacidade em adsorver metais em solução aquosa.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o comprimento de onda máximo de absorção dos metais Cobre e Níquel em espectrofotômetro de UV-VIS;
- Analisar a cinética de adsorção do geopolímero com os cátions metálicos de cobre e níquel;
- Realizar avaliação preliminar da capacidade adsortiva do geopolímero para os cátions metálicos de cobre e níquel.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. GEOPOLIMERO: UMA NOVA CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS

Procurando por novos materiais resistentes ao fogo, na forma de plásticos inflamáveis e não-combustíveis, Davidovits (1988a; 1991) notou-se que as condições hidrotérmicas utilizadas nas sínteses das resinas orgânicas eram semelhantes às das sínteses dos feldspatos e das zeólitas. Ambas requeriam meios altamente alcalinos, álcalis concentrados, pressão atmosférica e temperaturas menores do que 150 °C. Até este momento, a junção desses minerais nunca tinha sido utilizada para sintetizar ligantes ou polímeros inorgânicos.

Dessa forma, Davidovits aplicou essas condições para gerar uma nova classe de minerais ligantes, os geopolímeros, que exibem estruturas e propriedades semelhantes aos cerâmicos. Todavia, a síntese daqueles não é necessário as temperaturas elevadas utilizadas na síntese dos mesmos. Similar a síntese dos plásticos poliméricos, consiste em uma policondensação a baixas temperaturas. Apesar das suas semelhança com os cerâmicos, os geopolímeros são polímeros inorgânicos com estruturas tridimensionais de aluminossilicatos reticulados contendo íons metálicos alcalinos. Esta, resulta em produtos amorfos ou cristalinos dependendo da razão entre silício e alumínio e outros fatores. A designação química destes materiais é polissialato, onde sialato é uma abreviação para silício-oxo-aluminato.

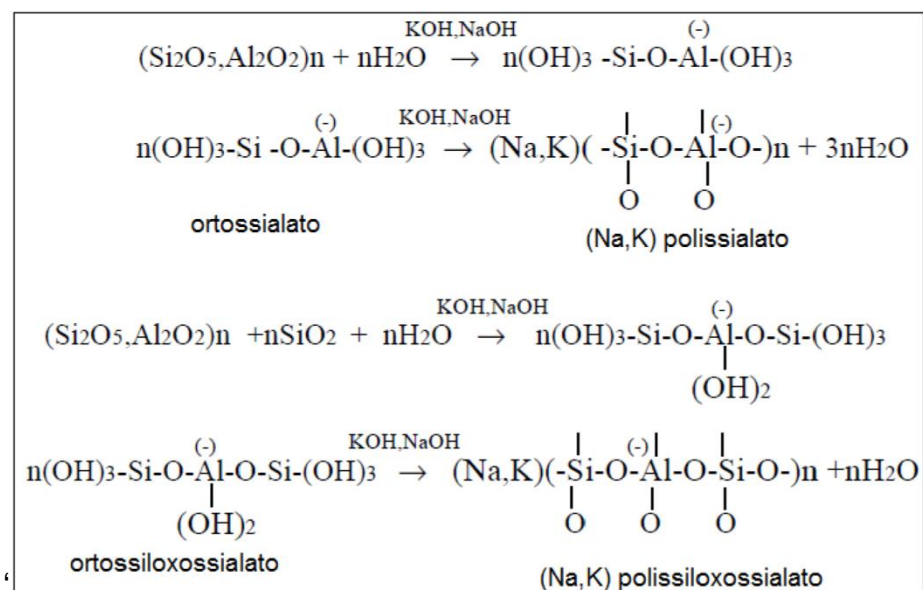
Para a obtenção dos geopolímeros da primeira geração eram necessário o processo chamado SILIFACE. Eles foram feitos a partir de misturas de polialuminossilicatos tridimensionais naturais (argilas, micas, mulita, e todos os que contenham em sua composição silício, alumínio e oxigênio) ou sintéticos, polissialatos ou sílica, com caulinita. Foram formados polímeros em bloco com propriedades interessantes, como resistência a altas temperaturas. O primeiro geopolímero patenteado por esse processo foi o SILIFACE Q. Uma mistura de caulinita, quartzo e NaOH prensados a frio produziu um disco, que posteriormente foi prensado a quente (150 °C) a 1,5 MPa por sete minutos e resultou num produto cristalino (DAVIDOVITS, 1988b).

A temperatura as reações químicas de óxidos de aluminossilicatos, como por exemplo, a caulinita calcinada ($\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2$) com silicatos, resultaram no ligante GEOPOLYMITE ®. As ligações poliméricas do tipo Si-O-Al-O-Si- nesses

geopolímeros geravam polissiloxossilatos de potássio, KPSS, ou de sódio e potássio, (Na,K) PSS, amorfos aos raios X (DAVIDOVITS, 1988c; 1991). A Figura 1 representa as reações de formações do geopolímero.

Os geopolímeros têm em comum algumas propriedades consideradas únicas como: alta resistência inicial, durabilidade, elevada resistência a ataques químicos de ácidos e sulfatos, habilidade de imobilizar compostos tóxicos e radioativos, baixas porosidade e permeabilidade, e resistência a altas temperaturas. Somando essas propriedades especiais com seus benefícios para o meio ambiente, como baixo consumo de energia e baixa emissão de gás carbônico na sua produção, estes polímeros inorgânicos tornam-se materiais estratégicos para o desenvolvimento sustentável e uma séria alternativa para o cimento Portland (DAVIDOVITS 1988a; 1988b; 1988c; 1991; 1994; MAJIDI, 2009).

Figura1 - Reações de geopolimerização dos polissialatos



Fonte: (DAVIDOVITS 1988a; 1991).

Dessa forma, os geopolímeros são constituídos pela mistura de uma fonte de alumínio (que deve conter átomos em coordenação IV, V e/ou VI), uma fonte de silício (solução de silicato alcalino), e finalmente uma fonte de óxido de sódio e/ou potássio, proveniente de uma solução que seja concentrada nos seus hidróxidos respectivos e da solução de silicato alcalina. Assim, o que diferencia entre as estruturas formadas é basicamente a razão molar dos óxidos envolvidos na reação (BARBOSA, 1999). Os ligantes geopoliméricos são considerados aluminossilicatos álcali-ativados que

consistem de um componente sólido que contém SiO₂ e Al₂O₃ de forma reativa e uma solução alcalina ativadora de água, hidróxidos alcalinos, silicatos, aluminatos, carbonatos ou sulfatos ou mistura destes (BUCHWALD, 2011).

3.2. GEOPOLIMERIZAÇÃO

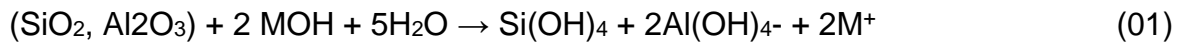
O mecanismo exato responsável pelas reações de dissolução e formação de gel dos sistemas geopoliméricos ainda são desconhecidos. No entanto, acredita-se que sua formação é similar com a zeólita, no qual a formação acontece em basicamente três etapas. Inicialmente, ocorre dissolução com formação de precursores móveis. Posteriormente, acontece a orientação desses precursores e reestruturação interna parcial dos polissilicatos alcalinos. Finalmente, a solidificação forma uma estrutura inorgânica polimérica.

Os geopolímeros são considerados nanocompósitos que consistem de uma matriz gel aluminossilicato amorfo, com nanopartículas residuais/parcialmente dissolvidas da fonte cristalina e agregados.

Dessa maneira, a fase gel como ligante, as partículas não dissolvidas, os agregados como carga, e a razão entre fase gel e carga são responsáveis pela resistência mecânica destes materiais. Na crescente do número de matérias primas utilizadas na geopolimerização tem dado um significado mais amplo ao geopolímero, indicando uma mistura composta de gel geopolimérico e materiais provindos de uma fonte sólida. O produto geopolimérico é obtido quando outros metais ou matérias estão incorporados no sistema, como agregado ou reforço do tipo areia, carbetto de silício e fibras de aço, polipropileno ou carbono (XU, 2002; XU et.al., 2002a; SILVA, 2010; PEREIRA, 2006; OLIVEIRA, 2005). |

A geopolimerização consiste nas etapas de lixiviação, difusão, condensação e endurecimento. Quando os materiais de origem Al-Si (aluminossilicato) entram em contato com a solução alcalina, ocorre lixiviação de ambas as espécies Al e Si da superfície das partículas, liberandoas em solução, como ilustra a FIG. 2 Em seguida, as espécies aluminato e silicato começam a difundir para a fase aquosa, que pode conter silicato na solução de ativação, e formam espécies aquosas através da ação dos íons hidróxidos, completando o processo de dissolução. A extensão com que essa etapa ocorre depende de alguns fatores como a concentração da solução alcalina, cátion metálico alcalino usado na solução alcalina, velocidade de mistura, tempo de

lixiviação e na estrutura, tamanho das partículas, área específica superficial e composição das fontes de Al-Si (aluminossilicato). A dissolução de Si e Al das matérias primas pode ser descrita pela equação 01:

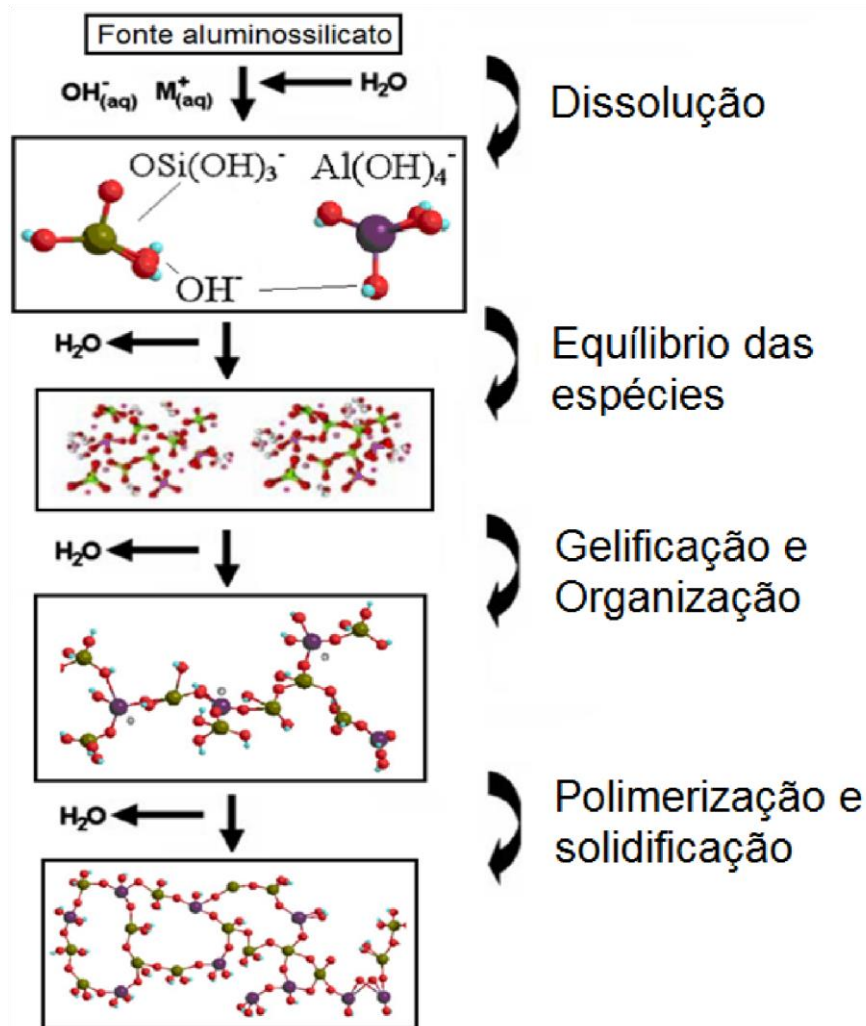


Onde M denota Na ou K (GIANNOPOULOU, 2007). Quanto maior o tempo de lixiviação e mais intensa for a mistura, maior será a dissolução dos complexos de Al e Si da superfície das partículas Al-Si (aluminossilicato). A barreira de energia entre a superfície da partícula Al-Si e a fase gel é rompida, acelerando a difusão dos complexos (Xu 2002; Xu et.al. 2002a).

Uma mistura complexa de espécies aluminato, silicato e aluminossilicato é formada, ocorrendo equilíbrio após um tempo finito. O Al apresenta maior solubilidade que o Si em condições alcalinas, mas a solubilidade do Si é elevada em condições altamente alcalinas. Dessa forma, a adição do silicato de sódio permite a condensação mais rápida entre as espécies, e controla a polimerização da sílica e da alumina, que lixiviam das partículas sólidas, influenciando profundamente o desenvolvimento da microestrutura (SAGOE-CRENTSIL, 2007). Essa etapa será rápida em condições altamente alcalinas, criando uma solução aluminossilicato supersaturada, que resulta na formação de um gel, onde os oligômeros da fase aquosa formam grandes redes de ligação por reação de policondensação.

Como a energia de ativação para formar uma ligação Al-O-Si é menor do que para formar uma ligação Si-O-Si, a polimerização entre os complexos de Al e Si é preferencial do que entre os complexos Si. Esse processo de difusão libera água. Esta água marca presença nos poros do gel e ajuda a formar a estrutura bifásica do geopolímero, que consiste de água e gel. A Figura 2 demonstra de forma esquematizada a reação de geopolimerização. (DUXSON *et.al.*, 2005b; DUXSON *et.al.*, 2007; XU, 2002; XU *et.al.*, 2002a; LLOYD, 2009).

Figura 2 - Modelo conceitual de geopolimerização, indicando as várias etapas



Fonte: (modificado a partir de DUXSON *et.al.*, 2007 e YAO, 2009).

A distribuição de água no gel é influenciada pela razão de Si/Al e o tipo de cátion metálico alcalino. Mudanças na distribuição da água afetam a microestrutura do geopolímero. Ocorre melhoria significativa nas propriedades mecânicas quando a água é distribuída em pequenos poros, possível com maiores teores de Si. Ao observar esses poros, foi constatado que eles chegam a ser tão pequenos que fazem parte da rede tridimensional do material, reduzindo sua massa específica real (DUXSON *et.al.*, 2005b; DUXSON *et.al.*, 2007; LLOYD, 2009).

Acredita-se que a geopolimerização também é afetada pelos três maiores fatores que influenciam a síntese das zeólitas, temperatura, pH e cátions. Maiores temperaturas, pH e tamanho atômico do cátion metálico alcalino estimulam a etapa de condensação, promovendo assim a geopolimerização ao estágio final. A solidificação do geopolímero difere das etapas de secagem e de endurecimento da

zeólita, em que não ocorre reação química, apenas evaporação de água. Por outro lado, no geopolímero, ainda pode ocorrer lixiviação e difusão entre as superfícies das partículas e a fase gel (DUXSON *et.al.*, 2005b).

Como na maioria dos materiais, a composição química do geopolímero tem grande influência nas propriedades e conseqüentemente nas suas aplicações. Variações mínimas nas concentrações de Si e Al afetam drasticamente as propriedades (DE SILVA, 2007). Baixas razões molares Si/Al geram materiais com estrutura tridimensional rígida com aplicações voltadas para produção de tijolos e cerâmicas. Razões molares altas geram materiais com características poliméricas e são ideais para resistência ao fogo e ao calor, chegando a resistir a temperaturas de até 1200 °C (DAVIDOVITS, 1991; DAVIDOVITS, 1994; BARBOSA, 2003).

3.3. ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos largamente empregados nas indústrias, principalmente a petrolífera. Desde a década de 40, elas têm recebido bastante atenção por causa das propriedades que favorecem o seu uso como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes (BRECK, 1984; BRAGA, 2007).

A síntese envolve as espécies SiO₂, Al₂O₃, Na₂O e H₂O em solução, pH 12 ou maior, e temperaturas (T) na faixa de 50 °C até 150 °C. A proporção de cada espécie determinam a estrutura final, resultando nos diversos tipos de zeólitas. A estrutura mais compacta das zeólitas é representada pelo mineral sodalita (Figura 3), que corresponde ao sintético, hidrosodalita. Na terminologia dos polissialatos, a hidrosodalita corresponde a policiclodissialato de sódio, ou Na-PCDS e a síntese consiste numa reação entre caulinita e hidróxido de sódio a temperatura entre 100 e 150 °C, essa reação química é mostrada na equação 02 (DAVIDOVITS, 1988b):

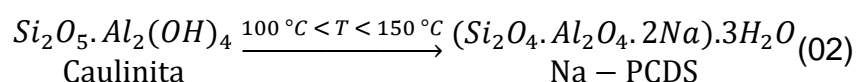
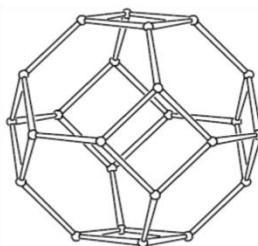


Figura 3 - Estrutura da sodalita



Fonte: (DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURES, 2009).

Para sintetizar a zeólita A, Moraes *et.al.* (2004) utilizou uma combinação de metacaulim e silicato de sódio com razões molares de 2,52 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), 1,00 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$), e 50 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$). A mistura foi curada por 10 horas à temperatura ambiente e cristalizada em banho térmico à 100 °C por 5 horas.

Ao utilizar meios reacionais de metacaulim e silicato de sódio, com quantidades limitadas de água, e razões molares de 4 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), 0,25-0,3 ($\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) e 10 ($\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$), onde $\text{M} = \text{Na}$ ou K , e um curto tempo de cura, são formados os geopolímeros. A comparação entre as razões molares utilizadas nas sínteses da zeólita e do geopolímero sugerem que geopolímero amorfo e metaestável é formado devido à limitada quantidade de água disponível no meio reacional. Se houvesse água presente em quantidade suficiente no meio reacional, as espécies iônicas seriam capazes de difundir, formando as zeólitas. Assim, os geopolímeros podem ser considerados zeólitas metaestáveis produzidos com água em quantidade insuficiente, como demonstrado pelo gráfico da energia livre em função da cristalização na Figura. 4 (KRIVEN, 2004).

Figura 4 - Diagrama de energia livre que ilustra a relação entre as fases estável e metaestável entre aluminossilicatos relacionados quimicamente.



Fonte: (KRIVEN, 2004).

Ao fornecer condições propícias para estabilização dos geopolímeros (metaestáveis), como tempo de cura prolongado à temperatura de 40°C e maiores razões de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, foi demonstrado por De Silva (2009) que a transformação amorfa \rightarrow cristalina foi favorecida. Foram detectadas algumas fases bem desenvolvidas de zeólitas após 53 dias de cura a 40 °C nos geopolímeros, conforme as análises por DRX. Com a utilização de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi vista uma associação entre a formação das fases cristalinas zeolíticas e a microestrutura porosa dos geopolímeros. Os baixos valores de resistência à compressão desses geopolímeros podem ser explicados pela presença dos poros na matriz (DE SILVA, 2009).

Alguns estudos observaram a presença de zeólitas com a utilização de várias técnicas em sistemas geopoliméricos, indicando a existência de uma relação entre as zeólitas e os geopolímeros. Zeólitas do tipo A, X e Y foram observadas por difração de radiação síncrotron em geopolímeros com razão Si/Al por volta de 2,5 e Na/Al = 1,25 curados a temperatura de 90 °C ou abaixo (ROWLES, 2004). Cristais das zeólitas faujasita e sodalita foram observados por DRX, Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e RMN-MAS em sistemas geopoliméricos de metacaulim, onde a concentração de Na era maior que 15 M (GRANIZO, 2007). A faujasita também foi observada por DRX e análise térmica diferencial (DTA) em geopolímeros de metacaulim com razão de Si/Al = 1,15 (DUXSON *et.al.*, 2006). Foi visto por difração síncrotron de raios X que a composição $2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ para o geopolímero de metacaulim continha cristais de zeólita A. A Microscopia Eletrônica de

Transmissão (MET) confirmou a presença dos cristais de tamanho de 6 a 10 nm (BELL *et.al.*, 2006b).

Diferentemente das zeólitas, os produtos geopoliméricos não possuem uma relação estequiométrica em que se conheça sua fórmula estrutural. O processo da síntese da zeólita é conhecido, e consiste na formação de um gel aluminossilicato, nucleação e crescimento dos cristais (CUNDY, 2005). Por outro lado, as etapas de formação do geopolímero não são completamente conhecidas.

3.4. **FILITO**

Um provável substituto parcial da metacaulinita na geopolimerização é o filito, devido ser uma fonte de aluminossilicatos. O filito é uma rocha metamórfica de granulação fina constituída de caulinita, sericita e quartzo. Constituem-se em um bem mineral com várias aplicações ido industriais.(Silva, 2014 e Luz, 2005)

O filito é encontrado principalmente no Brasil e sua utilização na indústria cerâmica tem sido amplamente empregada principalmente na forma bruta, pois este promove melhoria nas propriedades físicas, químicas e dimensionais. Seu preço é bem mais baixo que o de outras fontes de potássio como os feldspatos. Após passar por algumas etapas de beneficiamento pode adquirir propriedades que podem tornar possível seu uso como carga mineral.(MOREIRA, 2013)

Cerca de 70% das reservas de filito se encontram no estado de São Paulo, 80% do estado e 50% do Brasil, as quais são registradas na Região de Itapeva. Parte dessa produção tem como destino as indústrias cerâmicas de São Paulo e Santa Catarina.

3.5. **ADSORÇÃO**

Adsorção é uma operação de transladação de massa do tipo sólido fluido na qual requer a habilidade de certos materiais em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1987).

Este fenômeno depende muito do material que será usado como adsorvente. Um bom adsorvente deve ter uma área específica alta (como, por exemplo, sílica gel que pode ter de 340 m²/g a 800 m²/g (RUTHVEN, 1984)) e isso só pode ser encontrado em sólidos altamente porosos.

Um dos métodos mais efetivos e economicamente viável para remoção de contaminantes em efluentes líquidos é a adsorção, efetivo processo de separação, tendo uma ampla variedade de aplicações,

Os estudos de adsorção voltado para o método dinâmico estão relacionados com a possibilidade de utilização do adsorvente em sistemas de fluxo contínuo. Os sistemas de fluxo são os preferidos quando se projeta empregar um adsorvente em sistemas de purificação de água ou efluentes. (Fagundes, 2002)

De acordo com a IUPAC, a adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, através da fisissorção (onde não há formação da ligação química) ou da quimissorção (onde há formação da ligação química), isto pode ocorrer de acordo com as forças que unem as espécies envolvidas nessa camada. Assim esse processo ocorre quando os cátions metálicos se fixa a uma superfície com função adsorvente. Diferentes tipos de interações são responsáveis pelas ligações que mantém juntos o adsorvente e os cátions metálicos.

Na fisissorção, os cátions metálicos são adsorvidos sem haver mudanças em sua natureza química, ou seja, não ocorre a formação e nem o rompimento de ligações químicas. Esse tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou uma molécula é ligado à superfície de um sólido adsorvente por forças de Van der Waals e ligações de 'hidrogênio. Já no caso da quimissorção ou adsorção química os cátions metálicos sofrem mudanças químicas, pois há formação de ligação iônica ou covalente. Neste caso, o adsorvente e os cátions metálicos devem ser vistos juntos como uma nova entidade única. Este tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou molécula é ligado à superfície de um sólido adsorvente através de recobrimento, envolvendo a transferência ou emparelhamento de elétrons com formação de fortes ligações químicas. (DE OLIVEIRA, 2008)

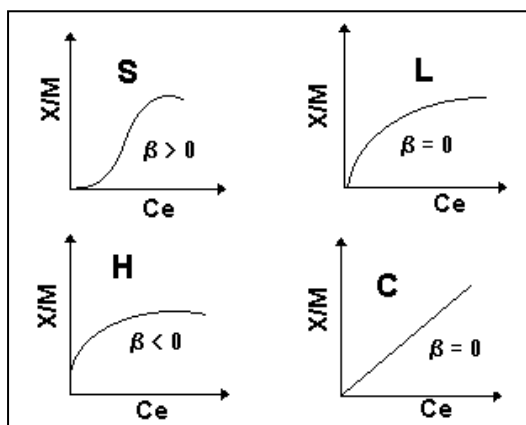
Para se descrever um fenômeno adsorptivo, deve-se obter informações sobre: a) relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da solução em contato com o adsorvente, no equilíbrio (isotermas de adsorção); b) energias que caracterizam o equilíbrio entre a superfície sólida e a fase líquida (tratamentos termodinâmicos da

adsorção); c) a velocidade em que o equilíbrio é atingido e a magnitude das energias envolvidas - estudo cinético (CALVET, 1989).

3.5.1. Tipos de Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido como função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio. Giles *et AL.* 1960, dividiram todas as isotermas de adsorção em 4 principais classes, de acordo com sua inclinação inicial, e cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (Spherical), L (“Langmuir”), H (“highaffinity”) e C (“Constant partition”), e estão apresentados na Figura

Figura 5. Classificação das isotermas segundo Gilles



Fonte: adaptado de Gilles et al 1960.

- ✓ Isotermas do tipo S (de forma sigmoidal) – apresenta características côncavas, seguidas freqüentemente por um ponto de inflexão, com forma aparente da letra S;
- ✓ Isotermas do tipo L (do tipo Langmuir) – apresenta concavidade para baixo e é considerada como a mais comum entre as classes com adsorção em monocamadas;
- ✓ Isotermas do tipo H (alta afinidade) – essa classe representa adsorções extremamente fortes em região de baixa concentração;
- ✓ Isotermas do tipo C (partição constante) – é a classe comum em adsorvente microporoso, possuindo inicialmente uma porção linear e com indicação de participação constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.

Isotermas do tipo S

A adsorção torna-se maior quando a concentração do soluto na fase líquida aumenta. São encontradas quando a molécula é monofuncional (possui uma

grande parte hidrofóbica) com moderada atração intermolecular. Com algumas exceções, as curvas tipo S ocorrem em adsorção de moléculas orgânicas em argilas.

Isotermas do tipo L

Neste caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. É observado nas adsorções de solutos muito polares ou substâncias iônicas monofuncionais apresentando forte interações intermoleculares.

Isotermas do tipo H

Trata-se de um caso especial da isoterma L, observada quando o adsorvente possui uma alta afinidade pelo soluto adsorvido.

Isotermas do tipo C

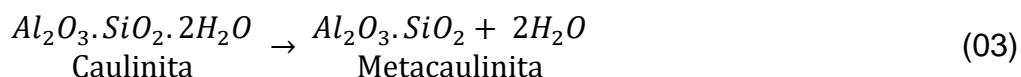
Corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. São mais comuns quando o substrato é poroso com moléculas flexíveis, e quando o soluto possui maior afinidade para o substrato que para o solvente.

3.6. METACAULIM

Para o processo de geopolimerização é necessário se ter uma fonte aluminossilicato, de acordo com a literatura uma das principais matérias primas é o metacaulim.

O metacaulim é um material aluminossilicato que tem origem no tratamento térmico do caulim, o qual sofre um processo de perda da água estrutural, como exibe

a equação 03, tornando o material mais reativo e apropriado para sofrer ativação alcalina (CASCAES, 2016).



O caulim é composto por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita, mas também pode conter os minerais do grupo da caulinita, como a diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita. Apresenta cor branca, ou quase branca, devido ao baixo teor de ferro. Retirado de profundidades rasas, de até 10 metros, é um dos seis minerais mais abundantes da Terra, sendo considerado um dos mais importantes (SILVA, 2001).

A produção mineral é, indubitavelmente, a principal atividade econômica do Estado do Pará, tanto que o Banco Mundial qualificou sua economia como essencialmente mineira. O caulim é um mineral amplamente utilizado por diversos setores industriais, cabendo destacar o de papel, que consome cerca de 47% da produção mundial, sendo 33% para revestimento ou cobertura (“coating”) e 14% para carga (“filler”). (BARATA, 2012)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizado como fonte de aluminossilicatos para síntese do geopolímero, o filito da região de Marabá-PA, e o metacaulim gerado a partir do caulim da empresa Hydro, em Paragaminas-PA. Utilizou-se como ativador alcalino uma solução de hidróxido de sódio a 14 mol.L⁻¹. As soluções dos cátions metálicos para o ensaio de adsorção, foram feitas a partir do cloreto de níquel hexahidratado (NiCl₂ · 6H₂O) e do sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄ · 5H₂O). Todas as soluções utilizadas foram em grau analítico.

4.2. METODOLOGIA

Inicialmente ambas as matérias primas, filito e caulim, foram secas em estufas e desaglomeradas por meio de almofariz e posteriormente foram peneiradas utilizando-se peneiras de 80 mesh Tyler de malha.

Em seguida o caulim foi transformado em metacaulim por meio de uma calcinação realizada a 600°C por 4 horas, em um forno mufla da marca MARCONI. Com isso ocorre quase toda perda da água estrutural contida no caulim, tornando sua estrutura amorfa, deixando o material mais reativo em meios alcalinos. (LOTA, 2015)

4.2.1. Síntese do geopolímero.

Primeiramente foi preparada a solução do ativador alcalino (NaOH) com uma concentração de 14 mol. L⁻¹. Depois, foram pesados as massa dos pós de metacaulim e filito, numa proporção de 50% em peso. Os pós foram misturados até ficarem homogêneos, seguidamente, foi adicionado o ativador alcalino, a uma proporção de 50% do volume da massa total, e misturados por cinco minutos até obtenção da pasta geopolimérica. Assim, foi utilizado 400g de metacaulim, 400g de filito e 400 de NaOH. A formulação da geopolímero e mostrada na Tabela 1. (SILVA, 2014)

Tabela 1 - Formulação do geopolímero.

Matéria-prima	Filito	Metacaulim	NaOH 14M
	50% em peso	50% em peso	50% em volume da massa total

Fonte: Autor.

Após a produção da pasta geopolimérica, a mesma foi extrudada em extrusora manual, com uma matriz circular de 5 mm de diâmetro. O material extrudado foi cortado em comprimento de 5 mm, formando corpo de prova de formato cilíndrico (5 mm x 5 mm). Posteriormente os corpos de prova foram submetidos a cura em estufa laboratorial, a uma temperatura de 50 °C por 28 dias.

4.2.2. Ensaio de adsorção

4.2.2.1. Determinação do comprimento de onda de absorção máxima (λ_{\max}) dos metais

O comprimento de onda de absorção máxima (λ_{\max}) foi obtido através da varredura do espectro de absorção na região do visível de solução aquosa de $5,0 \times 10^{-2}$ mol. L⁻¹ de Cu²⁺ e $5,0 \times 10^{-2}$ mol. L⁻¹ de Ni²⁺ efetuando-se varredura de 300nm a 1000 nm com intervalo de 5,0 nm para os dois metais estudados.

4.2.2.2. Cinética de adsorção

Adicionou-se aproximadamente 1,0 g de geopolímero em vários erlenmeyer's de 150 mL. A estes frascos foram adicionados 10 mL de solução de $5,0 \times 10^{-2}$ mol. L⁻¹ de Cu²⁺ e de Ni²⁺ (separadamente). Os frascos foram vedados, enrolados em papel alumínio e mantidos em agitação orbital (mesa agitadora orbital modelo TE141-tecnal) com velocidade média de 1800 rpm e temperatura em torno de 25°.

Retirou-se um erlenmeyer de 4 em 4 horas nas 24 primeiras horas, após isso, a coleta procedeu-se de 24 em 24 horas até 216 horas (9 dias). As amostras foram centrifugadas e analisadas com espectrofotômetro SP-220 – Biopectro. Com base nos resultados das cinéticas de adsorção pode-se determinar os tempos ideais para a adsorção dos metais pelo geopolímero.

4.2.2.3. Curva de calibração

Foram obtidas soluções de Cu²⁺ com diferentes concentrações, a partir de uma solução padrão de 1,0 mol.L⁻¹ do metal (Vetec). As amostras foram utilizadas para a construção da curva analítica do cobre. As concentrações das amostras variaram de $5,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ a $5,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹. O mesmo procedimento foi adotado para o Ni²⁺. A quantificação dos metais em solução aquosa foi feita por espectrofotômetro SP-220 – Biopectro.

4.2.2.4. Adsorção

A adsorção dos cátions foi obtida a partir do método de batelada, onde uma série de erlenmeyer, contendo o geopolímero já curado, imerso nas soluções dos respectivos cátions metálicos (Cu^{+2} e Ni^{+2}) de concentrações conhecidas, com forme a tabela apresenta,

Tabela 2 – Concentrações utilizadas na adsorção.

Concentrações (M)	5.10^{-2}	5.10^{-3}	5.10^{-4}	5.10^{-5}
mol.L ⁻¹				

Fonte: Autor

A adsorção com variação da concentração da solução metálica foi obtida utilizando-se uma relação de 10 ml de solução para 1g de geopolímero. As soluções foram agitadas em mesa agitadora, a temperatura ambiente por tempo variado com o intuito de avaliar a modificação da reação com o tempo, para o solução de cátions de Cu^{+2} foram utilizados 7, 24 e 48 horas, e para soluções de cátions Ni^{+2} foram 2, 8, 18 e 24 horas (De Oliveira, 2008).

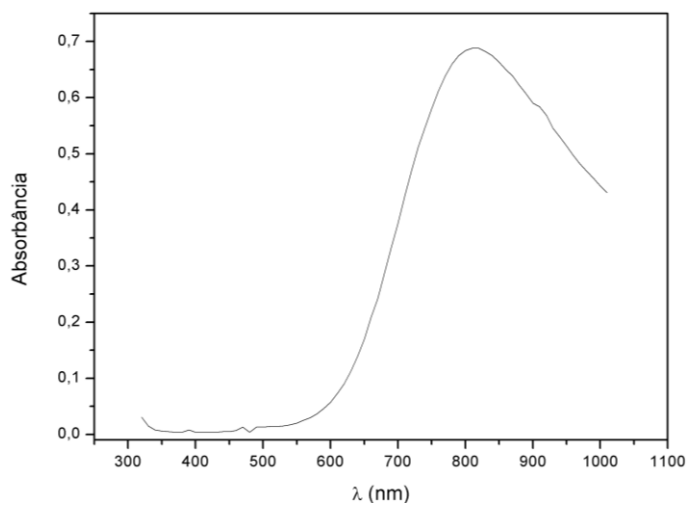
Em seguida, as amostras dos geopolímeros foram retiradas da soluções nos tempos determinados, por meio de filtração e/ou centrifugação. A quantificação dos íons remanescentes em solução foi realizada em um espectrofotômetro em $\lambda=810,4$ nm para solução de Cu^{+2} e $\lambda = 390,2$ nm para a solução de Ni^{+2} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Comprimento de onda de absorção máxima (λ_{max}) dos metais

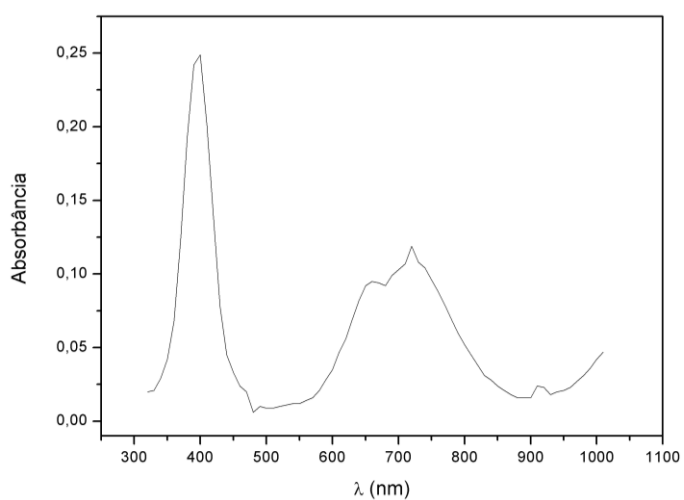
Através da varredura do espectro de absorção na região do visível de solução aquosa do Cu^{+2} e do Ni^{+2} , determinou-se o comprimento de onda de absorção máxima (λ_{max}) em 810nm para o Cu^{+2} , e de 390nm para Ni^{+2} (Figura 5 e 6).

Figura 5 - Espectro de absorção na região do visível do CuSO_4 1 mol/L.



Fonte: Autor.

Figura 6 - Espectro de absorção na região do visível NiCl_2 1 mol/L.



Fonte: Autor.

5.2. Curva de Calibração

As Figuras 7 e 8 apresentam os gráficos obtidos do estudo da curva de calibração dos cátions de cobre e níquel com concentrações variando de 5×10^{-2} a 5×10^{-5} mol. L^{-1} de cada cátion.

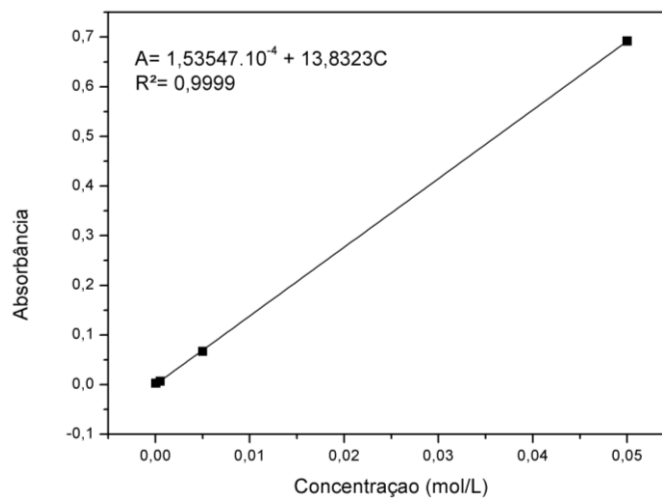
A equação da reta gerada pela curva de calibração é mostrada na equação 04 para a solução de Cu^{+2} , e na equação 05 para a solução de Ni^{+2} .

$$A = 1,53547 \cdot 10^{-4} + 13,8323C \quad (04)$$

$$A = 0,0083 + 5,03684C \quad (05)$$

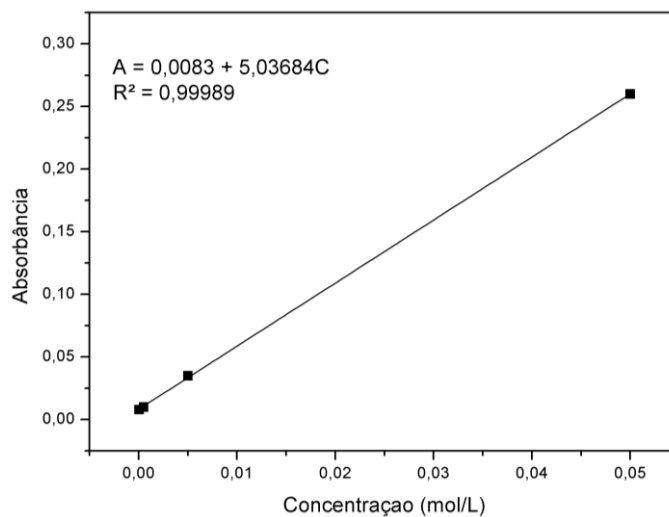
Onde, A representa a absorbância e C representa a concentração de equilíbrio (mol/L).

Figura 7 - Curva de calibração para a solução de Cu^{+2} .



Fonte: Autor.

Figura 8 - Curva de calibração para a solução de Ni^{+2} .



Fonte: Autor.

5.3. Cinética de adsorção

As Figuras 9 e 10 apresentam os gráficos obtidos do estudo da cinética de adsorção dos cátions de cobre e níquel com concentrações variando de 5×10^{-2} a 5×10^{-5} mol. L⁻¹ de cada cátion.

A partir da equação da reta da curva de calibração calculou-se a concentração de equilíbrio para os tempos de agitação da adsorção, utilizando a concentração de $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Os resultados estão expostos nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Resultado da concentração de equilíbrio do Cu⁺².

Tempo (hora)	Absorbância	Concentração de equilíbrio (mol/L)
0	0,661	0,05
7	0,679	0,04907
24	0,681	0,04922
48	0,685	0,04951

Fonte: Autor.

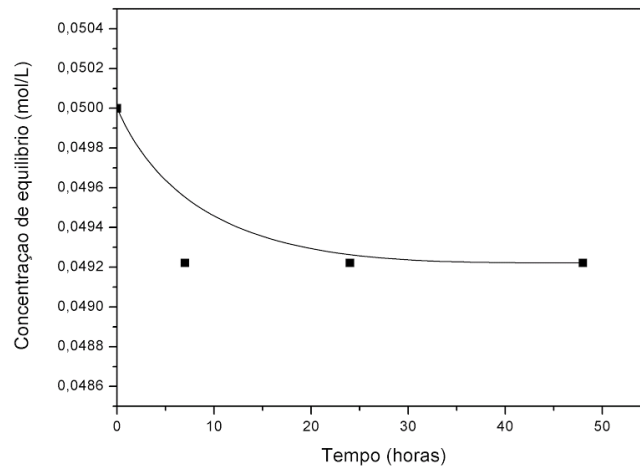
Tabela 4 - Resultado da concentração de equilíbrio do Ni⁺².

Tempo (hora)	Absorbância	Concentração de equilíbrio (mol/L)
0	0,31	0,05
2	0,239	0,04580
8	0,203	0,03866
18	0,187	0,03548
24	0,184	0,03488

Fonte: Autor.

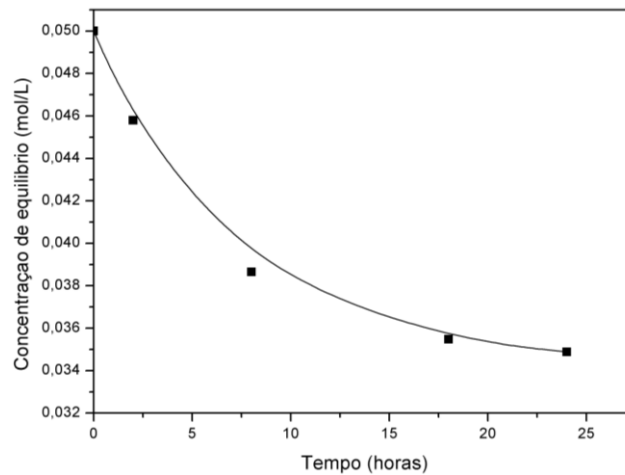
Com base nas tabelas, plotou-se os gráficos de concentração de equilíbrio versus tempo de agitação, mostrando assim a cinética de adsorção do Cu⁺² e Ni⁺² com concentrações iniciais de $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L² pelo geopolímero, apresentadas nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 - Cinética de adsorção para a concentração inicial de $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L de Cu^{+2} .



Fonte: Autor

Figura 10 - Cinética de adsorção para a concentração inicial de $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L de Ni^{+2} .



Fonte: Autor.

Na cinética de adsorção dos cátions metálicos, observa-se uma diminuição parcial da concentração dos cátions metálicos, mostrando que ocorreu uma interação entre o geopolímero e a solução dos cátions metálicos. O tempo de equilíbrio para a adsorção dos cátions metálicos obtido através do ensaio de adsorção, é de 7 horas para a solução de Cu^{+2} e de 8 horas para o Ni^{+2} .

A cinética de adsorção para o geopolímero seguem a equação de pseudo primeira ordem, segundo a equação 06.

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (06)$$

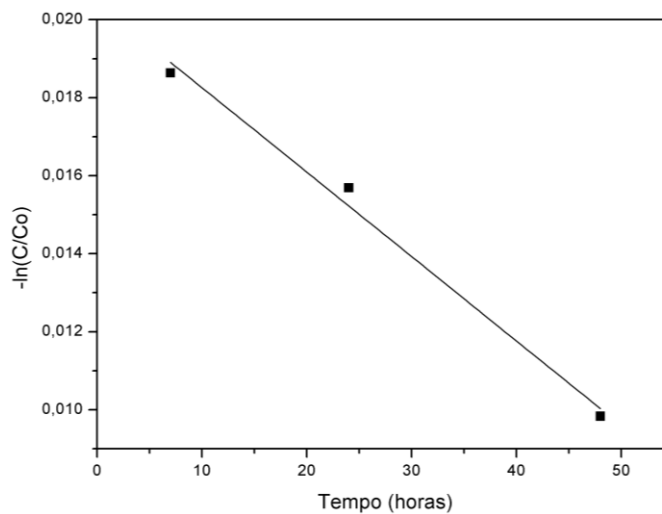
Onde,

C_0 é a concentração inicial;

C concentração no tempo t;
k constante de velocidade;
e t é o tempo.

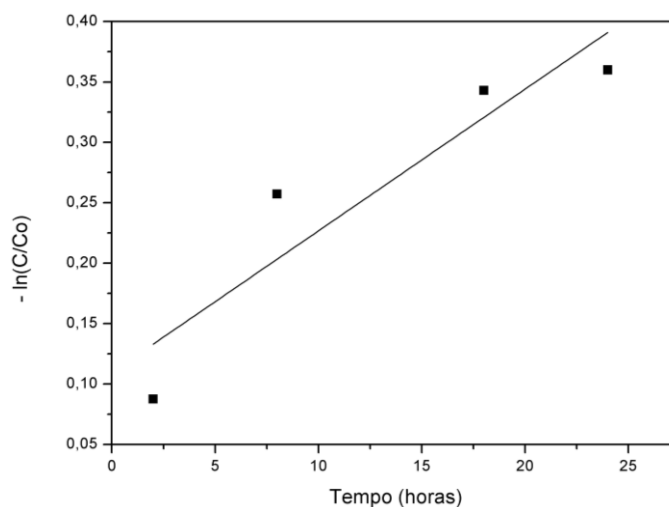
As Figuras 11 e 12 mostram as cinéticas de adsorção do geopolímero com as soluções de Cu^{+2} e Ni^{+2} . A constante de velocidade foi calculada a partir dos gráficos e segundo a equação 06, obtendo-se um valor de $-2,16572 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ para a solução de Cu^{+2} , e de $0,01173 \text{ h}^{-1}$ para a solução de Ni^{+2} . Com base nos resultados, verifica-se que, para o cobre, a adsorção teve uma velocidade negativa a partir de 7 horas, ocorrendo uma redução na adsorção, já para a solução de Ni^{+2} observou uma velocidade positiva indicando que, há o aumento da adsorção com o passar do tempo, observou-se com base nos resultados das cinéticas o tempo de 7 horas para o Cu^{+2} e 8 para Ni^{+2} .

Figura 11 - Cinética de adsorção do geopolímero com solução de Cu^{+2} .



Fonte: Autor.

Figura 12 -Cinética de adsorção do geopolimero com solução de Ni²⁺.



Fonte: Autor.

5.4 Adsorção

Como podemos observar nas Tabelas 5 e 6, adsorvendo 98% para Cu⁺² e 96 para Ni⁺²,o geopolímero provou-se bastante eficaz, podendo ser utilizado como material descontaminante em efluentes e lagos.

Tabela 5 - Adsorção de Ni²⁺no melhor tempo demonstrado em porcentagem.

Concentração inicial (mol/L)	Quant. Adsorvida (mol/L)	Adsorção(%)
$5 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	96
$5 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	94
$5 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	94
$5 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	94

Fonte: Autor.

Tabela 6 – Adsorção de Cu^{+2} no melhor tempo demonstrado em porcentagem.

Concentração inicial (mol/L)	Quant. Adsorvida (mol/L)	Adsorção(%)
$5 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	98
$5 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	98
$5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	98
$5 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	98

Fonte: Autor.

6. CONCLUSÕES

Os estudos cinéticos da adsorção do geopolímero mostraram que o tempo de equilíbrio de adsorção do cátions metálicos sobre o geopolímero foi de 7 horas para o Cu^{+2} e de 8 horas para a solução de Ni^{+2} .

A eficiência de adsorção apresentou um crescimento com o aumento da concentração das soluções.

O estudo preliminar da capacidade adsortiva de metais pelo geopolímero apresentou uma capacidade de retenção de 98% para cobre e 96 % para o níquel, podendo assim ser utilizado para remoção de contaminantes em efluentes líquidos.

6.1. **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Realizar estudo de Adsorção e dessorção do geopolimero por cátions metálicos.

REFERÊNCIAS

BARATA, Márcio Santos; DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. Avaliação preliminar do resíduo caulínítico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. **Ambiente construído: revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**. Porto Alegre, RS. Vol. 2, n. 1 (jan./mar. 2002), p. 69-78, 2002

BARBOSA, V. F. F. **Síntese e caracterização de polissialatos**. 1999. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, 1999.

BASTOS, A. C.; et al. **Adsorção dos íons cobre, cobalto e níquel na superfície organofuncionalizada 3 (2-Amino-1, 3, 4-Tiadiazol) sílica gel, ATDSG**. 2012. 98p. Dissertação de metrado. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia dellha Solteira. IlhaSolteira – SP

BRAGA, A.A.C., MORGON, N.H., Descrições estruturais cristalinas de zeólitas. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p.178-188, 2007.

BELL, J.L., SARIN, P., KRIVEN, W.M. Formation of nanocrystalline zeolites in geopolymer gels. *Microsc. Microanal.* v. 12, n. 2, p. 738-739, 2006b.

BRECK, D.W. *Zeolite Molecular Sieves*. 2. Ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984. 384 p.

BUCHWALD, A., ZELLMANN, H.D., KAPS, C. Condensation of aluminosilicate gels – model system for geopolymer binders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.357, p. 1376-1382, 2011.

CASCAES, M. E. L. **Desenvolvimento de geopolímero a partir do uso de metacaulim e cinza de casca de arroz**. 2016. 46p. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville.

CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental Health Perspective**, v.83, p.145-177, 1989

CUNDY, C.S. e COX, P.A. **The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. A Review**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, p. 1-78, 2005.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers Inorganic Polymeric New Materials. **Journal of Thermal Analysis**, v.37, p. 1633–1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers of the First Generation: SILIFACE-Process. In: Geopolymer '88 – **First European Conference on Soft Mineralogy**. Compiègne, France. 1988b. V. 1, p. 49-68.

DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. In: **Proceedings of the First International Conference Alkaline Cements and Concretes**. Ucrânia. 1994.

DAVIDOVITS, J. Structural Characterization of Geopolymeric Materials with X-Ray Diffractometry and MAS-NMR Spectroscopy. In: Geopolymer '88 – **First European Conference on Soft Mineralogy**. Compiègne, France. 1988c. V. 2, p. 149-166.

DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer Chemistry and Properties. In: Geopolymer '88 – **First European Conference on Soft Mineralogy**. Compiègne, França. 1988a. V. 1, p. 25-48.

DE SILVA, P., SAGOE-CRENSHILL, K. The role of Al₂O₃, SiO₂ and Na₂O on the amorphous → crystalline phase transformation in geopolymer systems. *Journal of the Australian Ceramic Society*, v. 45, n. 1, p. 63-71, 2009.

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

DE OLIVEIRA, V. V.. NOVOS ADSORVENTES DERIVADOS DE SÍLICA GEL. *Química Nova*, v. 31, n. 144, 2008.

DUXSON, P., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PROVIS, J.L., et al. Geopolymer Technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 2917-2933, 2007.

DUXSON, P.; LUKEY, G.C.; DEVENTER, J.S.J. Evolution of gel structure during Thermal Processing of Na-Geopolymer Gels. *Langmuir*, v. 22, p. 8750-8757, 2006.

DUXSON, P., PROVIS, J.L., LUKEY, G.C., et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 269, p. 47-58, 2005b.

FAGUNDES, T., COELHO, E. C., SANTOS, K. F., RODRIGUES, C. A. Chitosan-iron (III)-crosslinking (CH-Fe^{III}-Cl) for pre-concentration of phosphate in simulated seawater **Journal Liquid Chromatography & Related Technology**. v. 25, n. 7, p. 1085-1092, 2002.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemistry Society**, n.4, p.3973-93, 1960.

GOMIDE, R. Operações unitárias: operações de transferência de massa. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988 v. 4, p. 311 – 315.

KRIVEN, W.M., GORDON, M., BELL, J.L. Geopolymers: nanoparticulate, nanoporous ceramics made under ambient conditions. In: Microscopy and Microanalysis. 62nd Annual Meeting of the Microscopy Society of America. Proceedings. V. 10, 2004. p. 404-405

LLOYD, R.R.; PROVIS, J.L.; VAN DEVENTER, J.S.J. Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: the gel binder. *Journal of Materials Science*, v. 44, p. 620-631, 2009.

LOTA, Ana Virgínia; MELCHIADESAB, Fábio Gomes; BOSCHIA, Anselmo Ortega. Influência das Características de Metacaulins no Desempenho de Geopolímeiros. **Cerâmica Industrial**, v 20, n 3, 2015.

Luz, A.B. da, Coelho, J.M. 2005. **Feldspato Capítulo 19**. Rio de Janeiro. Comunicação técnica elaborada para edição do livro Rochas e Minerais Industriais: Usos e especificações, p.413-429.

MOREIRA, B. S..**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE FILITO E ESCÓRIA DE ACIARIA NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE CERÂMICAS ESTRUTURAIS**. 2013. 60p. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Pará. Marabá-PA.

OLIVEIRA, F.A. **Tenacidade à fratura em compósito geopolimérico reforçado por fibra de polipropileno**. 2005. 122 p. Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia, 2005.

PEREIRA, D.S.T. **Concreto de cimento geopolimérico reforçado com fibras de aço para pavimentação**. 2006. 202 p. Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia, 2006.

ROWLES, M. e O'CONNOR, B. Zeolite formation in the synthesis of aluminosilicate inorganic polymers: combining the power of the PDF and Synchrotron data. In: The ICDD Spring Annual Meeting. Abstracts. 2004.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. United States of America: Wiley – Interscience Publication, 1984 p. 1 – 13, 221 – 270.

SAGOE-CRENTSIL, K. e WENG, L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymers synthesis: part. II. High Si/Al ration systems. **Journal of Material Science**, v. 42, p. 3007-3014, 2007.

SILVA, A.C.R. **Compósitos geopoliméricos com fibra de carbono para reforço de estruturas de concreto**. 2010. Tese de Doutorado – Instituto Militar de Engenharia.

SILVA, K. D.; RABELO, A. A.; FAGURY NETO; E. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de filito e caulim do estado do Pará**. In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS, 09 de novembro 2014, Cuiabá - MT – Brasil

SILVA, S. P.. Caulim. **Balanço Mineral Brasileiro**, 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/caulim.pdf>. Acesso em: 05 mar. 2017.

XU, H., **Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals**. 2002. Tese (PhD em Engenharia) - University of Melbourne, 2002.

XU, H., van Deventer, J.S.J. Geopolymerization of multiple minerals. **Int. J. Miner. Process**, v.59, p. 1131-1139, 2002a.