

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS - PPGCEM**  
**MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARLOS HENRIQUE BORGERT**

**VALORIZAÇÃO DE FRAÇÃO RESIDUAL FINA DE REJEITO DE CARVÃO**  
**MINERAL COMO PRECURSOR EM CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS**

**CRICIÚMA**

**2024**

**CARLOS HENRIQUE BORGERT**

**VALORIZAÇÃO DE FRAÇÃO RESIDUAL FINA DE REJEITO DE CARVÃO  
MINERAL COMO PRECURSOR EM CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira  
Coorientador: Prof. Dr. Lisandro Simão

**CRICIÚMA**

**2024**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

B732v Borgert, Carlos Henrique.

Valorização de fração residual fina de rejeito de carvão mineral como precursor em cimentos geopoliméricos / Carlos Henrique Borgert. - 2024.  
82 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2024.  
Orientação: Fabiano Raupp Pereira.  
Coorientação: Lisandro Simão.

1. Cimento geopolimérico. 2. Resíduos da mineração de carvão - Reaproveitamento. 3. Cimento geopolimérico - Características físico-químicas. 4. Geopolimerização. Título.

CDD 23. ed. 620.192

Carlos Henrique Borgert

Valorização de fração residual fina de rejeito de carvão mineral como precursor em cimentos geopoliméricos.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 08 de fevereiro de 2024.

**Banca Examinadora:**

**Prof. Dr. Eduardo Junca**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

**Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

**Prof. Dr. Manuel Joaquim Peixoto Ribeiro**

Instituto Politécnico de Viana do Castelo- IPVC

Dedico este trabalho aos meus pais, Roberto e  
Andrea.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Roberto Luiz Feltrin Borgert e Andrea Luiz Feltrin Borgert, por todo o apoio e as condições que me deram no decorrer de todos esses anos, sem eles eu não teria chegado até aqui.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira e Prof. Dr. Lisandro Simão, que me nortearam durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus colegas de laboratório que auxiliaram em minha pesquisa, em especial ao Lucio Rosso, à Eduarda Olivo, à Juliana Acordi e ao Richard Minatto.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UNESC, pelos ensinamentos, em especial ao Prof. Dr. Eduardo Junca, que foi meu primeiro orientador no ramo da pesquisa, através de projetos de iniciação científica.

Aos membros da banca avaliadora desta dissertação, por aceitarem o convite e pelas contribuições geradas.

À UNESC e ao seu parque científico e tecnológico, o Iparque, por toda a infraestrutura que possibilitou o desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (Fapesc) pelos recursos financeiros disponibilizados para o custeio da pós-graduação e de ensaios de laboratório.

“Você constrói sua melhor narrativa com base na informação disponibilizada a você. Paradoxalmente, é mais fácil construir uma boa história quando há poucas peças para encaixar no quebra-cabeça. Nossa reconfortante convicção que o mundo faz sentido repousa em nossa capacidade quase ilimitada de ignorar nossa própria ignorância.”

Daniel Kahneman

## RESUMO

Os rejeitos de carvão consistem nos materiais remanescentes após a separação do carvão com interesse comercial das demais rochas sedimentares, presentes no ROM (*run-of-mine*), durante os processos de beneficiamento. A partir de outra perspectiva, o rejeito de carvão pode ser visto como um grupo de frações residuais, geradas em cada processo de beneficiamento, com suas características determinadas pela geologia do minério extraído e as tecnologias de processamento. Cada fração deveria ser analisada buscando-se por aplicações baseadas em suas características intrínsecas. Portanto, objetiva-se neste estudo explorar as características da fração fina de um rejeito de carvão, como precursor mineral para a produção de cimentos geopoliméricos, por meio de uma rota processual de minimização dos custos energéticos, dos impactos ambientais e da complementação do sistema composicional pela blendagem com metacaulim, como agente funcional de reatividade. Diferentes frações residuais, de todos os processos de beneficiamento utilizados na região de estudo, que consistem em um rejeito de carvão, foram caracterizadas por tamanho de partícula, fluorescência e difração de raios X, termogravimetria e massa específica, para verificar suas potencialidades como precursores de geopolímeros. Os resultados mostram que as frações residuais de carvão possuem composições químicas com a predominância dos óxidos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , principalmente na forma de quartzo e caulinita, bem como distribuições de tamanhos de partículas bem definidas. A partir de uma fração de granulometria fina, sem a necessidade de tratamento mecânico para além do processo de beneficiamento aplicado, cimentos geopoliméricos foram preparados por duas rotas processuais, tratamento térmico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e blendagem com metacaulim, em taxas de substituição de 10, 25 e 50%. Os geopolímeros obtidos após cura em condição ambiente e aquecimento a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h, foram caracterizados por resistência à compressão, microscopia óptica, massa específica, porosidade, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e termogravimetria. De acordo com os resultados de resistência à compressão, o cimento obtido com o resíduo tratado termicamente a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  teve resistências de  $6,23 \pm 0,71$  e  $10,39 \pm 2,91$  MPa aos 7 e 28 dias respectivamente, enquanto que o resíduo sem tratamento térmico e com substituição de 25% por metacaulim, apresentou, nas mesmas condições,  $6,90 \pm 2,33$  e  $9,67 \pm 1,96$  MPa. Desta forma, demonstra-se a possibilidade de obter um cimento geopolimérico a partir da fração fina residual de rejeito de carvão, sem a aplicação de tratamento térmico, com propriedades mecânicas similares às aquelas obtidas convencionalmente por calcinação destes materiais.

**Palavras-chave:** Resíduo de carvão; cimento geopolimérico; valorização de resíduo.

## ABSTRACT

Coal tailings consist of the remaining materials after the separation of the coal with commercial interest from the other sedimentary rocks, present in the run-of-mine (ROM), during the beneficiation processes. From another perspective, the coal tailing can be seen as a group of waste fractions, generated from each beneficiation process, with its characteristics determined by the the mined ore geology and the processing technology. Each fraction should be analyzed looking for applications based on its intrinsic characteristics. Therefore, the aim of this study is to explore the characteristics of the fine fraction of a coal tailing, as a mineral precursor to produce geopolymer cement, through a procedural route to minimize energy costs, environmental impacts and complement the compositional system by blending with metakaolin as a functional reactivity agent. Different waste fractions, from all the beneficiation processes used in the study region, that consists of a coal tailing, were characterized by particle size, X-ray fluorescence and diffraction, thermogravimetry and specific gravity, to verify their potentialities as geopolymer precursors. Results showed that the coal waste fractions have chemical compositions with a predominance of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxides, mainly in the form of quartz and kaolinite, as well as well-defined particle size distributions. From an fine fraction, without the need for mechanical treatment beyond the applied processing process, geopolymers cements were prepared through two process routes, heat treatment at  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , and blending with metakaolin, at 10%, 25% and 50% substitution rates. The obtained geopolymers after curing at ambient conditions and heating at  $70\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h, were characterized by compressive strength, optical microscopy, specific gravity, porosity, Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetry. According to the compressive strength tests results, the cement obtained with the heat treated waste at  $700\text{ }^\circ\text{C}$  showed  $6.23 \pm 0.71$  and  $10.39 \pm 2.91$  MPa at 7 and 28 d respectively, while the untreated waste and with 25% metakaolin substitution, presented, at the same conditions,  $6.90 \pm 2.33$  and  $9.67 \pm 1.96$  MPa. This way, demonstrates the possibility of obtaining a geopolymer cement from the fine waste fraction of coal tailing, without the application of heat treatment, with mechanical properties similar to that obtained conventionally by calcination of these materials.

**Keywords:** Coal waste; geopolymer cement; waste valorization.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo de geopolimerização .....	21
Figura 2 - Resultados de ICP-OES para Si e Al dissolvidos em função de: (a) tempo, (b) temperatura e (c) molaridade. Para os parâmetros não variáveis, utilizou-se tempo de 2 h, temperaturas de 65 °C e molaridades do NaOH em 8 M.....	22
Figura 3 - Concentrações de Si e Al dissolvidos a partir de metacaulim em diferentes condições alcalinas .....	23
Figura 4 – Concentrações de Si e Al dissolvidos em condições alcalinas e partir de diferentes precursores sólidos .....	24
Figura 5 – Representação esquemática de diferentes abordagens de amorfização de estruturas cristalinas (a); exposição de partículas mais reativas presentes no interior de partículas maiores através de tratamento mecânico e/ou térmico (b); remoção da camada cristalina de superfície, não reativa, de uma partícula de precursor, através de tratamento químico (c); produção de uma camada de superfície reativa pela quimissorção de dióxido de carbono (d).....	26
Figura 6 - Resistência à compressão de geopolímeros a base de resíduo de carvão, em diferentes granulometrias, e escória de alto-forno .....	27
Figura 7 - Relação entre molaridade do NaOH, quantidade de água quimicamente ligada e resistência à compressão.....	30
Figura 8 - Difratomogramas de raios X de geopolímeros curados a diferentes temperaturas.....	32
Figura 9 - Imagens de MEV de geopolímeros à base de rejeitos de cobre .....	32
Figura 10 - Diagrama esquemático das transformações da caulinita no tratamento térmico ...	39
Figura 11 – Difrátograma de raios X para o resíduo de carvão tratado em diferentes temperaturas .....	40
Figura 12 - Relações geográficas e processuais das amostras de resíduo de carvão.....	45
Figura 13 - Distribuição de tamanho de partícula das frações residuais de rejeito de carvão..	52
Figura 14 - Difratomogramas de raios X das frações residuais de rejeito de carvão .....	55
Figura 15 - Análises térmicas das frações residuais de rejeito de carvão.....	56
Figura 16 - Espectros de transmitância de FTIR dos precursores e cimentos geopoliméricos	59
Figura 17 – Curvas de TG dos cimentos geopoliméricos.....	63
Figura 18 – Imagens de microscopia óptica de corpos de prova de CRCF-A (a), RCF-MK10-A (b), RCF-MK25-A (c) e RCF-MK50-A (d).....	64

Figura 19 - Resultados dos testes de massa específica e densidade aparente dos cimentos geopoliméricos.....	67
Figura 20 - Resultados dos cálculos de porosidade aparente dos cimentos geopoliméricos e perdas de massa em água.....	68
Figura 21 - Resistências à compressão dos corpos de prova de cimentos geopoliméricos (descritos na Tabela 5).....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Entalpias calculadas para as diferentes reações de condensação .....	20
Tabela 2 – Compilação das caracterizações químicas (% em massa) e minerais de diferentes resíduos de carvão de fontes distintas.....	38
Tabela 3 - Concentração dos óxidos de interesse (m.%) dos materiais utilizados .....	47
Tabela 4 - Composições dos cimentos geopoliméricos e suas relações molares .....	48
Tabela 5 - Variações composicionais e de cura aplicadas nos cimentos geopoliméricos .....	49
Tabela 6 - Composições químicas por FRX e propriedades físicas das frações residuais de carvão e do MK .....	54
Tabela 7 - Variações de massa nos ensaios de TG em intervalos específicos.....	56
Tabela 8 - Propriedades físicas das frações residuais de rejeito de carvão e dos precursores sólidos.....	57
Tabela 9 - Comparativo das propriedades de resistência à compressão de diferentes cimentos geopoliméricos.....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/S	Água/sólidos
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BR	Brasil
C-A-S-H	Aluminossilicato de sódio hidratado
C-S-H	Silicato de sódio hidratado
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CE	Carvão energético
d <sub>50</sub>	Diâmetro mediano das partículas
d <sub>100</sub>	Diâmetro máximo das partículas
DRX	Difração de raios X
Fapesc	Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação de Santa Catarina
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
MK	Metacaulim
PM	Perda de massa
PVC	Policloreto de vinila
RCC	Resíduo de carvão dos ciclones
RCF	Resíduo de carvão da flotação
RCMD	Resíduo de carvão do meio denso
ROM	<i>Run-of-mine</i>
TG	Termogravimetria
U.a.	Unidade arbitrária
Var.	Varição

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
3.1	GEOPOLÍMEROS .....	18
<b>3.1.1</b>	<b>Matérias-primas convencionais.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Geopolimerização (síntese) .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Comportamentos de dissolução e hidrólise dos aluminossilicatos .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Variáveis no processamento dos geopolímeros .....</b>	<b>25</b>
3.1.4.1	Características físico-químicas do precursor e seus fenômenos de superfície .....	25
3.1.4.2	Presença de outros óxidos na composição do precursor .....	27
3.1.4.2.1	Óxido de cálcio.....	27
3.1.4.2.2	Óxidos de ferro.....	28
3.1.4.3	Relações molares e água/sólidos .....	29
3.1.4.4	Ativador alcalino .....	30
3.1.4.5	Condições de cura.....	31
<b>3.1.5</b>	<b>Propriedades e aplicações dos geopolímeros.....</b>	<b>33</b>
3.2	CARVÃO MINERAL .....	34
<b>3.2.1</b>	<b>Cenário catarinense.....</b>	<b>34</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Beneficiamento do carvão e geração de rejeito.....</b>	<b>35</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Cenário de valorização dos resíduos de mineração.....</b>	<b>36</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Características e possíveis aplicações dos resíduos de mineração de carvão... </b>	<b>37</b>
3.2.4.1	Tratamento térmico de resíduos de carvão .....	38
3.2.4.2	Aplicação como material cimentício suplementar.....	40
3.2.4.3	Aplicação como agregado em concretos e argamassas .....	41
3.2.4.4	Aplicação como <i>filler</i> em misturas asfálticas .....	41
3.2.4.5	Aplicação como precursor em cimentos geopoliméricos .....	42
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>44</b>
4.1	MATERIAIS .....	44
<b>4.1.1</b>	<b>Frações residuais de carvão .....</b>	<b>44</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Matérias-primas para produção dos cimentos geopoliméricos.....</b>	<b>45</b>

4.2	MÉTODOS .....	45
4.2.1	Caracterização das frações residuais e precursores .....	45
4.2.2	Formulações dos cimentos geopoliméricos.....	46
4.2.3	Preparação dos corpos de prova .....	48
4.2.4	Caracterização das propriedades dos cimentos geopoliméricos .....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
5.1	CARACTERIZAÇÕES DOS RESÍDUOS E PRECURSORES .....	52
5.1.1	Tamanho de partícula .....	52
5.1.2	Fluorescência da raios X .....	53
5.1.3	Difração de raios X.....	54
5.1.4	Termogravimetrias.....	55
5.1.5	Propriedades físicas.....	57
5.1.6	Considerações finais quanto às características das frações residuais.....	58
5.2	PROPRIEDADES DOS CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS .....	59
5.2.1	Espectroscopia no infravermelho.....	59
5.2.2	Termogravimetria .....	62
5.2.3	Microscopia óptica.....	64
5.2.4	Massa específica, densidade aparente, porosidade e perda de massa em água.....	66
5.2.5	Resistência à compressão .....	69
5.2.6	Possíveis aplicações e perspectivas futuras .....	71
6	CONCLUSÃO.....	74
	REFERÊNCIAS .....	75

## 1 INTRODUÇÃO

Apesar do constante aumento da relevância das fontes de energia renováveis nas matrizes energéticas, visando a redução dos impactos do aquecimento global, combustíveis fósseis como o carvão ainda possuem grande relevância para suprir a demanda por energia (Silva *et al.*, 2018). De 2018 a 2022, foram extraídos no Brasil, em média, 10,5 milhões de toneladas de carvão ROM (*run-of-mine*) por ano, totalmente provenientes dos estados da região Sul, sendo o estado de Santa Catarina o maior em volume de produção, responsável por 56,5% do total lavrado. Para este mesmo período, o ROM de Santa Catarina apresentou uma conversão média de 35,6% em carvão energético (CE), sendo o restante (64,4%) rejeitado no processamento (SieceSC, 2023).

Os materiais rejeitados no processamento do carvão ROM fazem parte da fração não energética da rocha sedimentar, constituídos principalmente por folhelhos, siltitos, arenitos, nódulos de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e cinzas, com composição química predominantemente dos óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente (Acordi *et al.*, 2023; Weiler *et al.*, 2016).

Atualmente, os rejeitos de carvão são majoritariamente depositados em aterros (Zocche *et al.*, 2023), prática que está associada a diversos aspectos ambientais, como a geração da drenagem ácida de mina, causada pela oxidação da pirita, acidificando águas superficiais e subterrâneas, podendo persistir por vários anos após a deposição do rejeito e gerando grandes custos para as mineradoras com tratamento de água (Acharya e Kharel, 2020). A combustão espontânea de carvão residual, principalmente devido à acumulação de microrganismos, libera gases tóxicos como CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NO}_x$  (Gao *et al.*, 2021). Além desses fatores, metais pesados como Pb, As, Cu, Zn, Cr e Mn, presentes nos rejeitos, podem ser lixiviados para o solo e as águas próximas à área de deposição (Tang *et al.*, 2018).

Do ponto de vista da gestão racional dos recursos naturais, os rejeitos de mineração precisam ser vistos como recursos minerais já extraídos, transportados, porém subutilizados (He *et al.*, 2022). A partir de uma perspectiva diferente, os rejeitos de mineração podem ser vistos como grupos de frações residuais, cada uma gerada em um processo distinto do beneficiamento. As características específicas de cada resíduo do rejeito são consequências da mineralogia do ROM e do processo de beneficiamento empregado (Kinnunen *et al.*, 2022).

Considerando as individualidades dos resíduos de mineração de carvão e a magnitude das quantidades geradas, apenas uma aplicação não conseguiria cumprir com a

abordagem da economia circular (Kotarska, Mizera e Stefanek, 2018). Deve-se, portanto, realizar estudos com cada fração residual gerada em diferentes aplicações com base nas características intrínsecas de cada material.

Uma das principais barreiras para a valorização dos resíduos de mineração é que mesmo com a viabilidade técnica de uma determinada aplicação, muitas das vezes os impactos ambientais e os custos com logística são muito altos, devido à localização tipicamente remota das mineradoras. Soluções tecnicamente viáveis podem falhar sem o entendimento do contexto econômico (Kinnunen *et al.*, 2022; Tayebi-Khorami *et al.*, 2019).

Durante o processo de beneficiamento mineral, a maior parte da energia é empregada na moagem das rochas secundárias, sem interesse econômico, e a fração residual moída (finos) é inutilizada. A sua utilização poderia proporcionar uma vantagem financeira em relação às matérias-primas primárias, por reduzir os custos de tratamento (Kinnunen e Kaksonen, 2019).

A elevada concentração de aluminossilicatos nos resíduos de carvão despertou o interesse da comunidade científica para aplicação como precursores para a produção de cimentos geopoliméricos (Cheng *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2022; Huang *et al.*, 2018), porém os átomos de Al dessa fonte estão majoritariamente presentes em estruturas cristalinas altamente estáveis e pouco reativas, o que limita a aplicação (Zhou e Wang, 2007), visto que para sistemas com alto teor de Si, a dissolução e a hidrólise dos aluminatos tendem a ser os fatores limitantes na geopolimerização (Sagoe-Crentsil e Weng, 2007).

O tratamento térmico do resíduo normalmente é apresentado na literatura como solução para o seu problema de reatividade, devido à alteração da estrutura cristalina, principalmente a desidroxilação da caulinita (Zhao *et al.*, 2022). No entanto, a queima de resíduos de carvão pode gerar vários impactos, tornando o processo não amigável do ponto de vista ambiental, além de consumir energia adicional (Zhao *et al.*, 2021).

Neste contexto, este trabalho propõe a valorização da fração residual fina de rejeito de carvão, na forma como gerado, para aplicação como precursor em cimentos geopoliméricos, trazendo uma solução alternativa para o problema de reatividade do material, a partir da complementação do sistema composicional, por meio da blendagem com metacaulim como fonte de alumínio reativa. Desta forma, torna-se possível obter um ligante com menor custo de processamento, menor impacto ambiental associado e propriedades que possibilitem a sua aplicação.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a aplicação de uma fração residual fina de rejeito de carvão como precursor para a síntese de cimentos geopoliméricos, visando a minimização do processamento do material, a redução dos impactos ambientais e dos custos associados à aplicação, tornando a rota de valorização viável.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar as potencialidades das frações residuais de rejeito de carvão para a aplicação como precursor em cimentos geopoliméricos, por meio de caracterizações físico-químicas;
- b) Sintetizar cimentos geopoliméricos a partir da fração residual fina de rejeito de carvão, utilizando a rota convencional proposta pela literatura, com tratamento térmico, e uma rota alternativa, por meio da complementação do sistema composicional por meio da blendagem com metacaulim, como agente funcional de reatividade;
- c) Caracterizar os cimentos geopoliméricos obtidos em termos de propriedades físico-químicas e propor possíveis aplicações específicas para os produtos obtidos com base em suas características;
- d) Verificar a efetividade da rota alternativa proposta, por meio da avaliação das propriedades dos produtos em relação à rota convencional;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 GEOPOLÍMEROS

Geopolímeros são materiais cerâmicos, também conhecidos como uma espécie de polímero inorgânico, com estruturas tridimensionais em rede, compostas por células unitárias de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , com ligações Si-O-Al (Davidovits, 1991; Li, Z. *et al.*, 2021).

O termo geopolímero foi criado por Joseph Davidovits em 1979 e inicialmente se referia a um material ligante, produto da reação de um precursor sólido, fonte de aluminossilicatos, e um ativador alcalino líquido (Shehata *et al.*, 2022). O termo “geo” representa “terra” e faz alusão aos principais componentes do planeta Terra e dos geopolímeros (Si e Al), enquanto “polímero” foi empregado devido à cadeia de moléculas geopoliméricas derivarem da mesma unidade (Skariah Thomas *et al.*, 2022).

Um cimento geopolimérico é um sistema ligante que pode endurecer à temperatura ambiente, assim como o cimento Portland, porém com cura mais rápida, atingindo boa resistência mecânica em até 24 h, menor custo energético e menor geração de gases de efeito estufa (Davidovits, 2013).

Outras nomenclaturas também são encontradas na literatura, como aluminossilicatos álcali-ativados, polímeros inorgânicos, cimentos álcali-ativados, geocimentos, cerâmicas álcali-ligadas e hidrocerâmicas (Pradhan *et al.*, 2022).

##### 3.1.1 Matérias-primas convencionais

Diversos tipos de matérias-primas podem ser aplicados na síntese dos geopolímeros. Dentre as principais fontes de aluminossilicatos utilizadas como precursores estão: cinzas volantes, escória de alto-forno, metacaulim, fumo de sílica, cinzas de bagaço de cana, cinzas de óleo de palma e cinzas de casca de arroz (Pradhan *et al.*, 2022).

Geopolímeros a base de cinzas volantes são os mais amplamente estabelecidos e estudados na literatura. As cinzas possuem um tamanho de partícula normalmente fino, com cerca de 80-90% das partículas com tamanho inferior a  $45 \mu\text{m}$ , e composição química e mineralógica que favorecem a formação de geopolímeros com boas propriedades ligantes (Fernández-Jiménez e Palomo, 2003).

O Metacaulim é obtido a partir do tratamento térmico do caulim a  $500\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ . É uma fonte rica em aluminossilicatos, com estrutura amorfa e partículas finas, podendo

apresentar 99,9% das partículas abaixo de 16  $\mu\text{m}$ , com diâmetro mediano de 3  $\mu\text{m}$  (Rocha *et al.*, 2018).

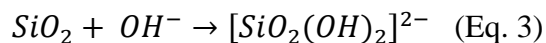
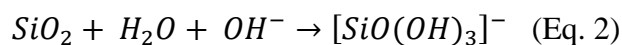
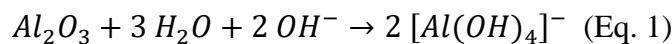
A escória de alto-forno é gerada durante a produção do ferro gusa. É composta principalmente por  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por ser resfriada em água, sua estrutura é normalmente amorfa, sendo altamente reativa para a ativação alcalina (Oh *et al.*, 2010).

Os principais ativadores alcalinos utilizados são hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e silicato de sódio, porém, os ativadores a base de sódio são majoritariamente utilizados devido ao menor custo, ampla disponibilidade e menor viscosidade (Kuenzel e Ranjbar, 2019; Ponomar *et al.*, 2022).

### 3.1.2 Geopolimerização (síntese)

O mecanismo de geopolimerização pode ser dividido em três principais etapas: dissolução e hidrólise dos óxidos, principalmente aluminossilicatos provenientes do precursor sólido, em condições extremamente alcalinas; orientação dos óxidos dissolvidos, seguido por precipitação e gelificação; policondensação e arranjo da estrutura tridimensional dos sílico-aluminatos (Pradhan *et al.*, 2022). Na prática, as etapas da reação não são claramente divididas, podendo ocorrer simultaneamente em diferentes partes do material (Ranjbar *et al.*, 2020).

Durante a etapa de dissolução, inicialmente ocorre a hidrólise dos aluminossilicatos, formando silicatos e aluminatos, devido à ação iônica do meio extremamente alcalino. Considerando apenas o balanceamento de massa e de cargas, a etapa de dissolução e hidrólise pode ser representada pelas Equações 1 a 3 (Sagoe-Crentsil e Weng, 2007).



Conforme Eq. 1 a 3, a alcalinidade (concentração de  $[\text{OH}^-]$ ) exerce uma grande influência sobre a taxa de dissolução dos aluminossilicatos, favorecendo as reações no sentido direto (Sagoe-Crentsil e Weng, 2007). A cinética de reação para a dissolução dos silicatos e aluminatos é distinta. Os aluminatos tendem a se dissolver mais rapidamente e serem mais solúveis à temperatura ambiente, pois suas ligações químicas são mais fracas; portanto, são mais facilmente quebradas, enquanto a dissolução dos silicatos é relativamente mais lenta.

Porém, é a mais propícia de ser acelerada com o aumento da temperatura (Kuenzel e Ranjbar, 2019).

Quando a dissolução chega a um ponto de saturação, inicia-se a precipitação dos íons gerados, formando um gel, inicialmente com maior proporção de aluminatos, devido à diferença entre as cinéticas de reação (Cong e Cheng, 2021). Conforme a quantidade de silício no gel aumenta, ocorre o compartilhamento de átomos de oxigênio entre os silicatos e aluminatos, formando monômeros quimicamente ligados e dando início à organização do gel (He *et al.*, 2022).

Com o passar do tempo, ocorre a condensação dos monômeros, formando oligômeros cíclicos. Em geral, as unidades  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  tendem a promover a condensação, devido aos átomos de Al possuírem uma carga parcial maior, raio atômico maior e quatro grupos hidroxila, tornando-os mais reativos que as unidades de silicatos correspondentes, que condensam entre si de forma relativamente lenta (Sagoe-Crentsil e Weng, 2007). Esta teoria também é suportada pelas diferentes entalpias das reações de condensação, demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Entalpias calculadas para as diferentes reações de condensação

Reações	Entalpia (kcal/mol)
$\text{Si}(\text{OH})_4 + [\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightarrow [\text{SiOAl}(\text{OH})_6]^- + \text{H}_2\text{O}$	-27,0
$[\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6] + [\text{SiOAl}(\text{OH})_6]^- \rightarrow [\text{SiO}_3\text{AlO}_4(\text{OH})_8]^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	-11,3
$2 [\text{Si}(\text{OH})_4] \rightarrow [\text{SiO}(\text{OH})_6] + \text{H}_2\text{O}$	-4,9
$2 [\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6] \rightarrow [\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_8] + \text{H}_2\text{O}$	-2,8
$2 [\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightarrow [\text{Al}_2\text{OH}(\text{OH})_6]^- + \text{OH}^-$	41,1
$2 [\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	53,0

Fonte: Ranjbar et al. (2020)

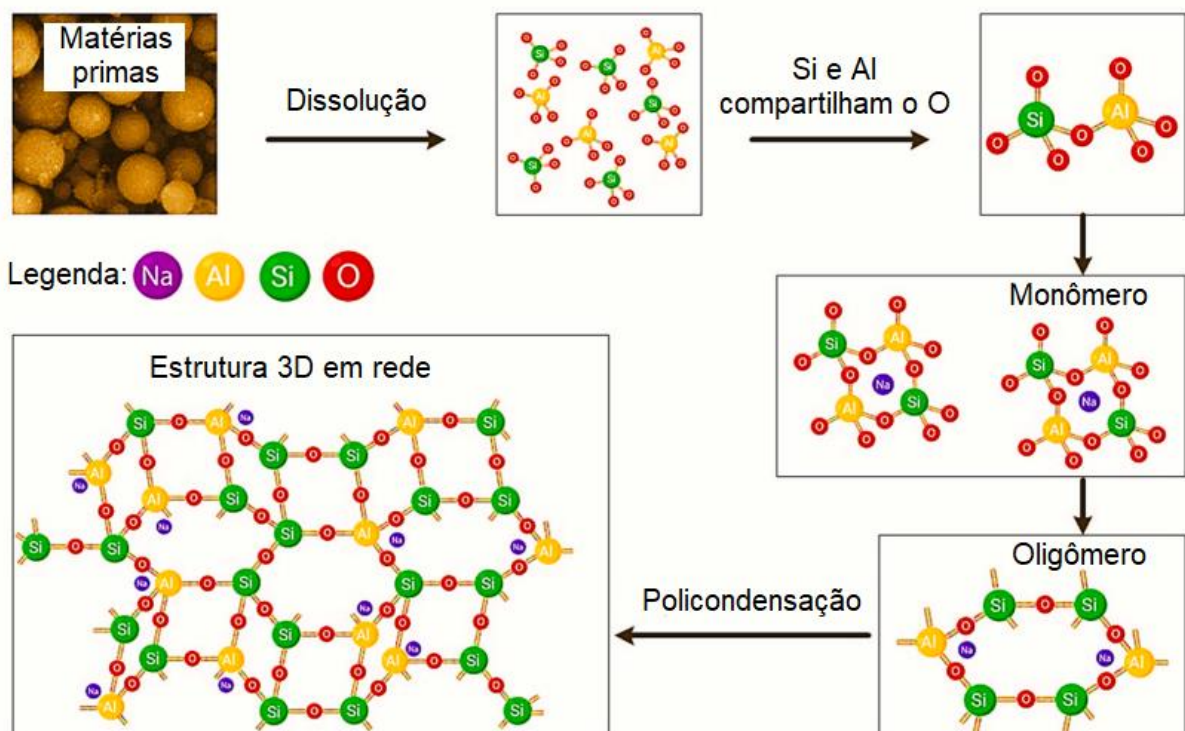
A partir dos dados de entalpia da Tabela 1, observa-se que a reação entre silicatos e aluminatos é a mais espontânea, seguida pela reação de um silicato com um aluminossilicato. Também pode ser notado que há uma diferente prioridade de reação para espécies distintas de silicatos, e que a reação entre os aluminatos não será espontânea em condições normais (Ranjbar *et al.*, 2020).

Na etapa final da geopolimerização, os oligômeros ligam entre si por policondensação, formando uma estrutura amorfa tridimensional em rede, com ligações Si-O-Si e Si-O-Al, altamente cruzadas, resultando na pega e endurecimento do gel (Kuenzel e Ranjbar, 2019). Os cátions presentes no gel ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Li}^+$ ) são alocados em sítios vazios na estrutura de modo a balancear as cargas negativas dos aluminatos (He *et al.*, 2022).

De acordo com as reações químicas do processo e a relação Si/Al no sistema, três tipos de estruturas geopoliméricas podem ser obtidas: poli(sialato) (-Si-O-Al-O-), poli(sialato-siloxo) (-Si-O-Al-O-Si-O-) e poli(sialato-dissiloxo) (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) (Davidovits, 1991; Pradhan *et al.*, 2022). O tipo de estrutura formada influencia diretamente as propriedades finais do geopolímero (Kuenzel e Ranjbar, 2019).

A Figura 1 demonstra um fluxograma simplificado do processo de geopolimerização.

Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo de geopolimerização



Fonte: He et al. (2022).

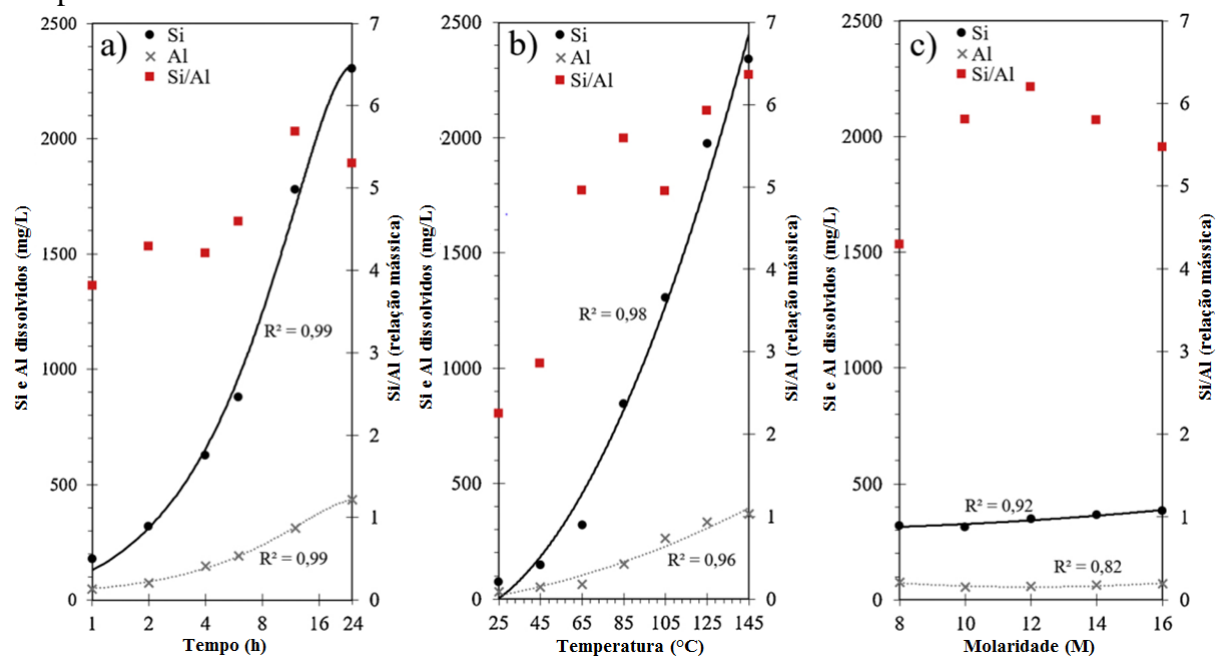
Em teoria, todo o conteúdo de aluminossilcatos do precursor poderia ser potencialmente dissolvido e polimerizado; porém, este fato raramente ocorre, mesmo com a utilização de precursores de elevadas pureza e reatividade (Ranjbar *et al.*, 2020). Portanto, apesar da estrutura amorfa, os geopolímeros são normalmente semicristalinos, devido à presença residual de fases cristalinas não reativas do precursor, que atuam como *filler* na matriz, e também da possível geração de fases zeolíticas durante a reação (Kiventerä *et al.*, 2020).

### 3.1.3 Comportamentos de dissolução e hidrólise dos aluminossilicatos

Em ambientes com alta concentração de silicatos solúveis ( $\text{Si}/\text{Al} \geq 3,0$ ), devido a adição de silicato de sódio, os íons  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  tendem a ser consumidos rapidamente assim que são formados; consequentemente, as reações de dissolução e hidrólise dos aluminatos acabam sendo as limitantes para a ocorrência da condensação e formação da estrutura geopolimérica (Sagoe-Crentsil e Weng, 2007).

Kuenzel e Ranjbar (2019) avaliaram o comportamento de dissolução de cinzas volante, fazendo uma mistura de 1 g de cinza em 100 mL de solução de NaOH, em diversas condições de tempo de mistura, temperatura e molaridade da solução, e avaliaram o conteúdo de Si e Al dissolvidos por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A síntese dos resultados obtidos é apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Resultados de ICP-OES para Si e Al dissolvidos em função de: (a) tempo, (b) temperatura e (c) molaridade. Para os parâmetros não variáveis, utilizou-se tempo de 2 h, temperaturas de 65 °C e molaridades do NaOH em 8 M



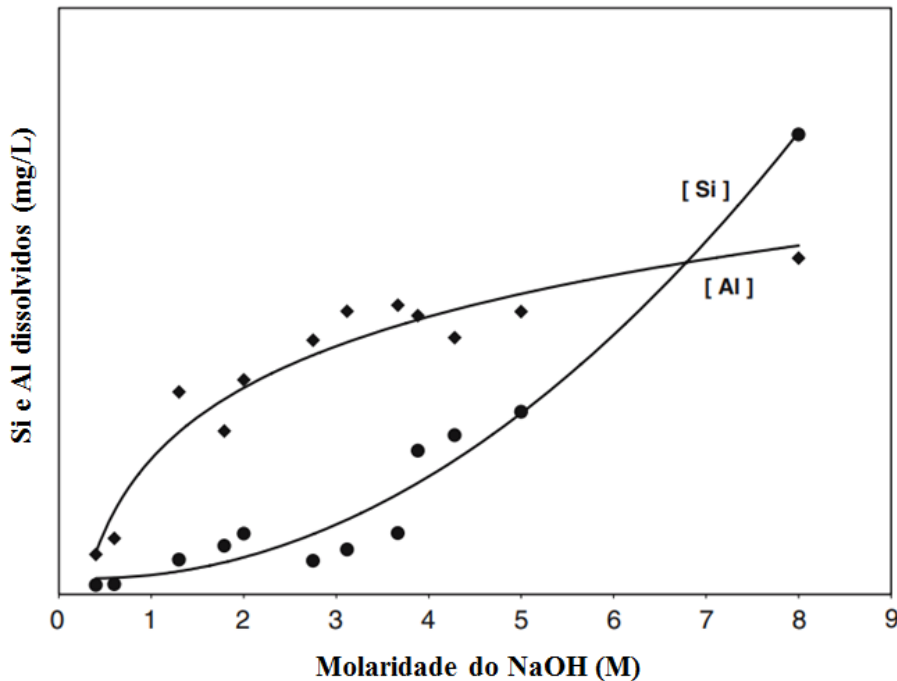
Fonte: Kuenzel e Ranjbar (2019)

Seus resultados demonstraram os diferentes comportamentos cinéticos de dissolução dos silicatos e aluminatos. Os aluminatos tendem a dissolver mais rapidamente, visto que com o decorrer do tempo, a relação Si/Al tende a aumentar (Figura 2a). Conforme a Figura 2b, para um tempo de dissolução de 2 h a 8 M de NaOH, o aumento da temperatura de

25 para 145 °C resultou em um aumento na relação Si/Al dissolvida de 2,2 para 6,4. Como a reação dos aluminatos é relativamente mais rápida, o aumento da temperatura acaba apresentando um efeito mais expressivo na cinética de reação dos silicatos. Diferente dos parâmetros tempo e temperatura, a variação da molaridade da solução de NaOH, na faixa de 8 a 16 M, não apresentou diferenças significativas no comportamento de dissolução (Figura 2c).

Sagoe-Crentsil e Weng (2007) realizaram um teste de dissolução semelhante, porém utilizando metacaulim como precursor e molaridades de NaOH abaixo dos 8 M. Os resultados de Si e Al dissolvidos na fase líquida, analisada por ICP-OES, estão presentes na Figura 3.

Figura 3 - Concentrações de Si e Al dissolvidos a partir de metacaulim em diferentes condições alcalinas



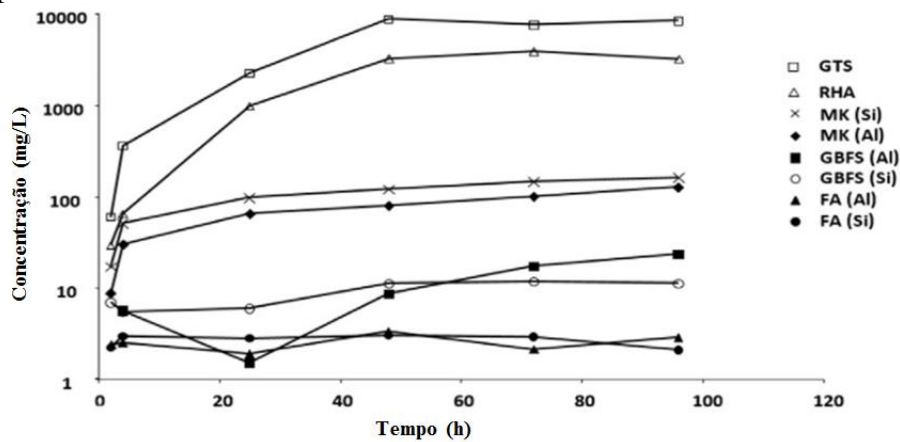
Fonte: Sagoe-Crentsil e Weng (2007)

Ao contrário do estudo apresentado anteriormente, Sagoe-Crentsil e Weng (2007) evidenciaram que para condições abaixo de 8 M de NaOH, o aumento da alcalinidade do meio exerce influência significativa na dissolução dos aluminossilicatos. Foi verificado que, para o Al, o aumento da molaridade do NaOH até 3 M resultou em uma elevação exponencial da concentração do elemento dissolvido, porém, para o Si, o ganho de reatividade ocorreu de forma mais lenta e dentro de um intervalo de mais amplo (3-8 M). Ambos os resultados corroboram

com a teoria de que nos estágios iniciais da dissolução do precursor em condições alcalinas há uma preferência pela liberação dos íons  $Al^{+3}$ .

Além das condições do meio, a natureza dos aluminossilicatos também influencia nas cinéticas de dissolução e hidrólise. Hajimohammadi e Van Deventer (2016) realizaram testes de dissolução utilizando NaOH 0,1 M e diversos precursores: silicatos [cinzas de casca de arroz (RHA) e sílica geotérmica (GTS)] e aluminossilicatos [cinzas volante (FA), metacaulim (MK) e escória de alto-forno (GBFS)], para diferentes tempos de reação. Os resultados são apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Concentrações de Si e Al dissolvidos em condições alcalinas e partir de diferentes precursores sólidos



Fonte: Hajimohammadi e Van Deventer (2016)

Os autores verificaram que os diferentes precursores possuem comportamentos cinéticos de dissolução distintos, sendo que os silicatos apresentaram taxas de dissolução de Si muito elevadas em comparação com os aluminossilicatos, podendo alcançar concentrações de Si dissolvidos na ordem de 100 a 1000x maiores do que as apresentadas por cinzas volantes e escórias de alto-forno. Dentre os aluminossilicatos estudados, o MK teve as maiores taxas de dissolução, com concentrações de Si e Al dissolvidos mais do que cinco vezes acima das máximas atingidas pelas cinzas volante e a escória de alto-forno, o que é atribuído à estrutura altamente reativa dos átomos de Si e Al presentes no MK.

De acordo com Hajimohammadi e Van Deventer (2016), os diferentes comportamentos cinéticos de dissolução dos precursores poderiam ser explorados por meio de um design que aproveite as suas individualidades para o controle do tempo de pega e das fases formadas no produto.

### 3.1.4 Variáveis no processamento dos geopolímeros

Diversas variáveis do processo de síntese dos geopolímeros afetam a cinética da reação e suas propriedades finais, como tempo de mistura, condições de cura, relação água/sólidos (A/S), relações molares, características físico-químicas do precursor, dosagem, concentração e natureza da solução alcalina (Cong e Cheng, 2021; Unis Ahmed *et al.*, 2022).

#### 3.1.4.1 Características físico-químicas do precursor e seus fenômenos de superfície

As interações entre as fases líquida e sólida durante a ativação alcalina são as que mais apresentam influência com o desenvolvimento das reações de dissolução, hidrólise e policondensação. Estes fenômenos são altamente impactados pela área superficial e molhabilidade da fase sólida (Ranjbar *et al.*, 2020). Em geral, a redução do tamanho de partícula, conseqüentemente aumentando a área superficial, acelera o processo de geopolimerização (Kumar e Kumar, 2011), porém um aumento excessivo na finura das partículas pode levar à formação de um filme em suas superfícies, delongando o processo de dissolução (Zhao *et al.*, 2022).

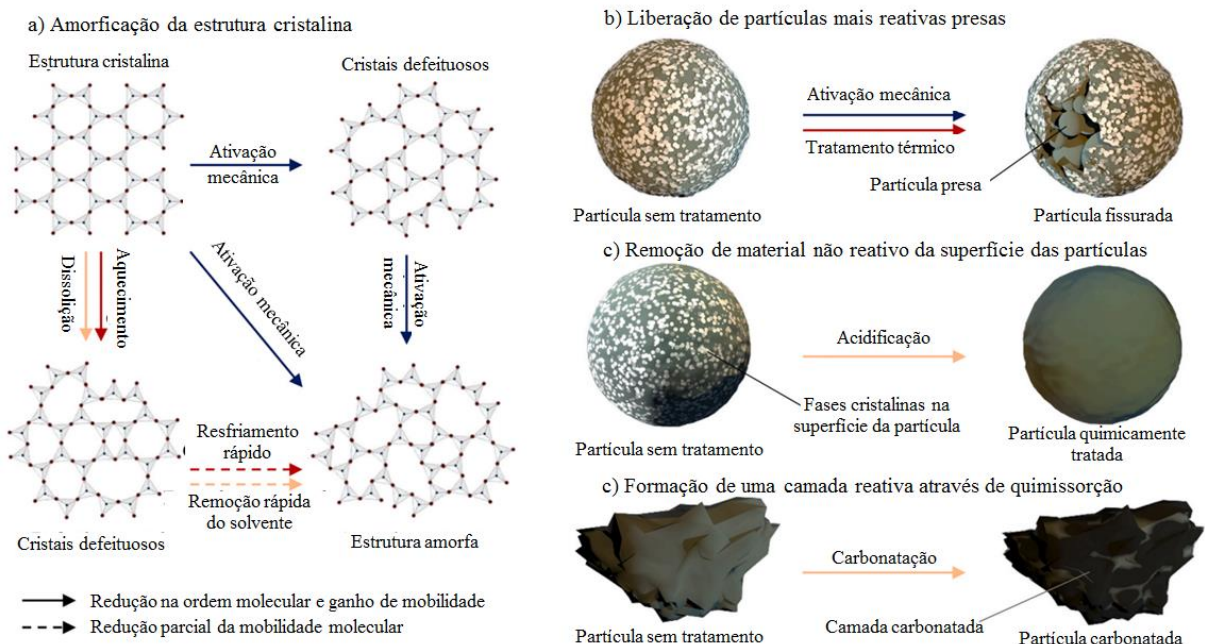
Outro ponto importante para a reatividade é a estrutura da fase sólida; precursores com maior cristalinidade tendem a apresentar uma menor reatividade em condições alcalinas (Ponomar *et al.*, 2022), pois certas fases cristalinas não são reativas e atuam apenas como *filler* no ligante (He *et al.*, 2013).

Com isso, a ativação mecânica por meio de moagem pode ser considerada como um método para aumentar a reatividade dos aluminossilciatos, pois além de aumentar a área superficial, também atua por meio de outros fenômenos: o desencadeamento de alterações físico-químicas e a amorfização da estrutura pelo acúmulo de energia mecânica, causando a desordem e o aumento da mobilidade molecular (Fig. 5a) (Ranjbar *et al.*, 2020), e pela possível exposição de frações mais reativas do material ao ativador alcalino (Fig. 5b) (Marjanović *et al.*, 2014).

Além da ativação mecânica, a ativação química do precursor também pode ser relevante para ganhos de reatividade, por meio dos dois principais mecanismos: remoção de impurezas da fase sólida e de camadas cristalinas não reativas das superfícies das partículas (Fig. 5c) (Zhang *et al.*, 2016) e geração de uma camada reativa na superfície das partículas para o desencadeamento das reações químicas (Fig. 5d) (Kalinkin *et al.*, 2012).

Métodos de ativação química são normalmente propostos para precursores a base de resíduos, pois eles são frequentemente depositados em aterros sem proteção. Devido aos processos de intemperismo e alterações cíclicas de temperatura e umidade, reações indesejadas podem ocorrer na superfície das partículas, gerando fases cristalinas pouco ou não reativas como portlandita, gesso, calcita, sodalita e domilita (Zhang *et al.*, 2016).

Figura 5 – Representação esquemática de diferentes abordagens de amorfização de estruturas cristalinas (a); exposição de partículas mais reativas presentes no interior de partículas maiores através de tratamento mecânico e/ou térmico (b); remoção da camada cristalina de superfície, não reativa, de uma partícula de precursor, através de tratamento químico (c); produção de uma camada de superfície reativa pela quimissorção de dióxido de carbono (d)

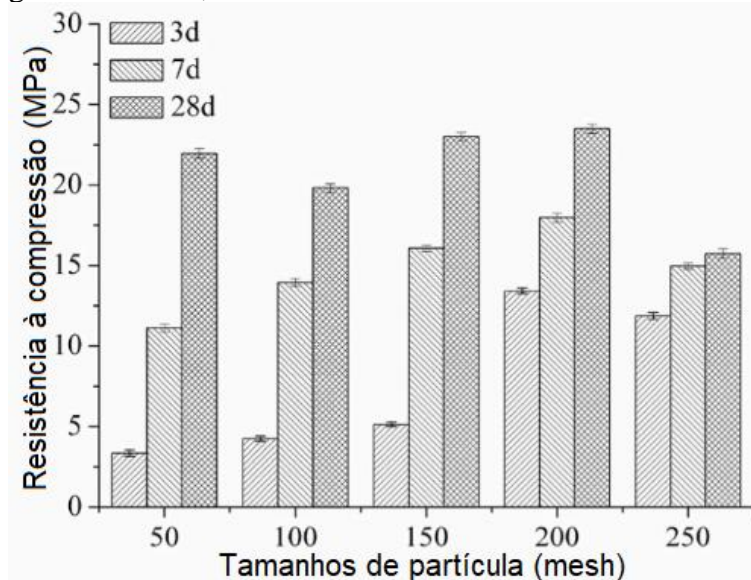


Fonte: Ranjbar et al. (2020)

Li, Z. et al. (2021) produziram geopolímeros utilizando resíduo de carvão e escória de alto-forno na proporção 1:1 como precursores e silicato de sódio como ativador. Os autores estudaram como variável a granulometria do resíduo de carvão, separada em cinco grupos de malhas (50, 100, 150, 200 e 250 mesh) por peneiramento vibratório. Os resultados obtidos de resistência à compressão são apresentados na Figura 6.

Foi observado que a redução no tamanho de partícula gerou efeitos mais significativos na resistência principalmente nos períodos mais curtos (3 e 7 d), pois o aumento da área superficial influencia na cinética de dissolução e formação dos géis, que atribuem a resistência ao corpo de prova.

Figura 6 - Resistência à compressão de geopolímeros a base de resíduo de carvão, em diferentes granulometrias, e escória de alto-forno



Fonte: Li, Z. et al. (2021).

### 3.1.4.2 Presença de outros óxidos na composição do precursor

#### 3.1.4.2.1 Óxido de cálcio

A complexidade das reações aumenta quando outros íons como o cálcio estão presentes junto aos silicatos e aluminatos, podendo gerar aluminossilicatos de cálcio e aluminossilicatos de sódio-cálcio (Ranjbar *et al.*, 2020). Precursores com alto teor de cálcio, como escórias de alto-forno, apresentam a geração das fases C-S-H (silicato de cálcio hidratado) e posteriormente C-A-S-H (aluminossilicato de cálcio hidratado) (Provis, Palomo e Shi, 2015). A fase C-S-H é comumente associada ao aumento de resistência mecânica inicial nos materiais cimentícios, fazendo com que geopolímeros com maior teor de cálcio apresentem maior resistência à compressão nos primeiros dias de cura (Yip, Lukey e Van Deventer, 2005). No entanto, quando a concentração dos hidróxidos é muito elevada, os íons  $\text{Ca}^{2+}$  tendem a precipitar na forma de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , consumindo as hidroxilas e assim, reduzindo a alcalinidade do meio e dificultando as reações de dissolução e hidrólise e a formação dos géis C-S-H (Yip, Lukey e Van Deventer, 2005).

Huang et al. (2018) estudaram o efeito da adição de cálcio sobre a resistência à compressão de geopolímeros produzidos com resíduo de carvão termicamente ativado. As

amostras produzidas utilizando apenas resíduo de carvão tratado a 700 °C (temperatura ótima de tratamento encontrada no estudo) apresentaram em média 20,19 MPa de resistência aos 28 d. Com a substituição de 20% do resíduo por escória de alto-forno (proporção de 5% de cálcio na composição final do precursor) a resistência aumentou para 30,47 MPa. Quando a substituição aumentou para 40% (proporção de 10% de cálcio) a resistência foi de 40,18 MPa. Ao fazer uma mistura sólida ternária adicionando cal hidratada (40% escória, 5% cal e 55% resíduo de carvão), aumentando ainda mais a proporção de cálcio, para 12,5%, a resistência chegou a 60,24 MPa. Tentativas de elevar o teor de cálcio acima deste valor resultaram em queda da resistência. A principal justificativa apresentada foi de que a adição de cálcio ativo à mistura, em combinação com os silicatos e aluminatos, propiciou a formação dos géis C-S-H e C-A-S-H, que atribuem maior resistência mecânica às amostras (Huang *et al.*, 2018).

#### 3.1.4.2.2 Óxidos de ferro

Materiais álcali-ativados ricos em ferro, ao contrário dos predominantes em aluminossilicatos, ainda não possuem seus produtos bem definidos, visto que o papel do ferro na estrutura geopolimérica é pouco conhecido e ainda considerado nebuloso, visto que o Fe está presente nos produtos em diferentes estados de oxidação ( $\text{Fe}^{2+}$  e/ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) e números de coordenação (4, 5 e 6) (Ponomar *et al.*, 2022).

Certos autores acreditam que o Fe ligado na estrutura geopolimérica encontra-se na forma de tetraedros de  $\text{Fe}^{3+}$ , junto aos silicatos, em ligações Fe-O-Si e Fe-O-Fe (Simon *et al.*, 2018), enquanto outros apontam que o Fe dissolvido é precipitado na forma de hidróxidos (Ponomar *et al.*, 2022).

Apesar da falta de entendimento do Fe nas fases formadas, certos trabalhos na literatura que utilizaram precursores ricos em Fe alcançaram elevados níveis de resistências à compressão. Maragkos, Giannopoulou e Panias (2009) produziram geopolímeros utilizando escória de Fe-Ni como precursor, com teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 37,69%, e alcançaram uma resistência à compressão de 120 MPa aos 28 d nas condições ideias de síntese, utilizando um ativador líquido com 7 M de NaOH, 4 M de  $\text{SiO}_2$  e proporção de 5,4 g de sólidos para cada mL de líquido. Kalinkin *et al.* (2012) alcançaram propriedades mecânicas em níveis semelhantes utilizando escória de Cu-Ni, com 37,01% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ativada em atmosfera de  $\text{CO}_2$ , com resistências à compressão de 94,4, 106,0 e 119,0 MPa aos 28, 150 e 365 dias, respectivamente.

### 3.1.4.3 Relações molares e água/sólidos

Na formação da estrutura geopolimérica, as relações molares entre os seus constituintes afetam as propriedades do material nos estados fresco e endurecido. A estrutura tende a se desenvolver e possuir propriedades ótimas dentro das seguintes faixas de relações molares (Equações 4 a 7) (Davidovits, 1991):

$$3,30 < \frac{SiO_2}{Al_2O_3} < 4,5 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$0,8 < \frac{Na_2O}{Al_2O_3} < 1,6 \quad (\text{Eq. 5})$$

$$10 < \frac{H_2O}{Na_2O} < 25 \quad (\text{Eq. 6})$$

$$0,20 < \frac{Na_2O}{SiO_2} < 0,48 \quad (\text{Eq. 7})$$

O aumento da relação  $SiO_2/Al_2O_3$  afeta diretamente o desenvolvimento das propriedades mecânicas, visto que as ligações Si-O são mais fortes que as Al-O e, portanto, o aumento na sua concentração tende a aumentar a resistência mecânica (Singh *et al.*, 2015), enquanto as relações envolvendo o  $Na_2O$  estão ligadas à alcalinidade da mistura, que influenciam na dissolução do precursor sólido e na estabilização das cargas da estrutura geopolimérica formada (Beersaerts *et al.*, 2021).

Além das relações molares, a proporção mássica A/S é um parâmetro crucial para desenvolvimento da trabalhabilidade e resistência mecânica dos geopolímeros. Água em excesso na mistura alonga o tempo de pega da pasta, além de gerar uma maior porosidade do produto, devido a sua evaporação durante a cura, assim reduzindo a resistência mecânica. A redução da relação A/S geralmente tende a aumentar a resistência à compressão, porém há um limiar de concentração de água necessário para o desenvolvimento das reações e adequação da trabalhabilidade da mistura (Nath e Sarker, 2015; Ponomar *et al.*, 2022).

Maragkos, Giannopoulou e Panias (2009) sintetizaram geopolímeros a base de escória de Fe-Ni e observaram que a redução da relação A/S de 0,25 para 0,19, mantendo os demais parâmetros experimentais, resultou em um aumento da resistência à compressão aos 28 d, de 28 MPa para 45 MPa.

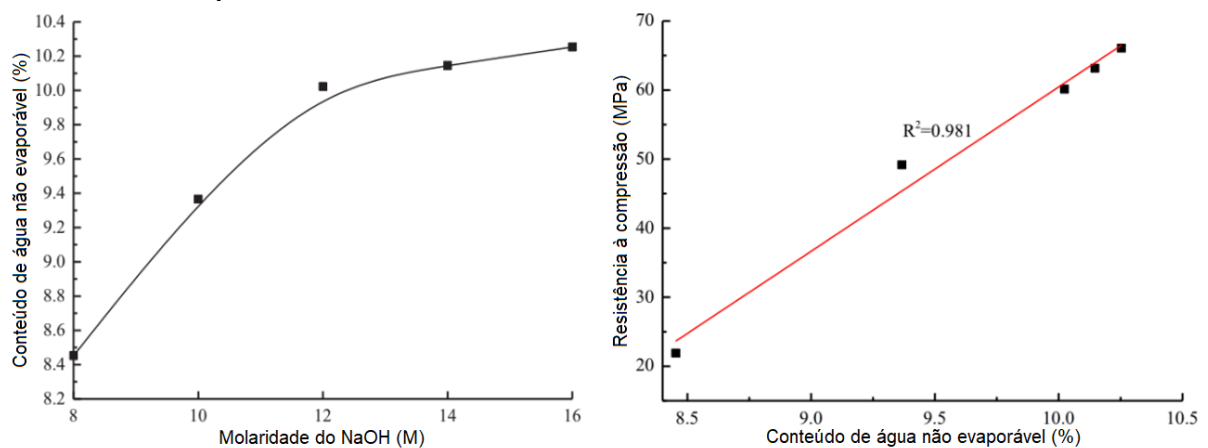
### 3.1.4.4 Ativador alcalino

O tipo de ativador utilizado (hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, silicato de sódio, etc.), sua concentração e dosagem são alguns dos fatores que mais afetam a ativação alcalina (Ponomar *et al.*, 2022).

Ativadores a base de sódio tendem a proporcionar um endurecimento acelerado da pasta geopolimérica quando comparados com os ativadores a base de potássio, o que teoricamente é associado à diferença na densidade de carga dos dois íons. O cátion menor ( $\text{Na}^+$ ) tende a reagir mais facilmente com os pequenos monômeros e dímeros, resultante em uma formação mais acelerada da estrutura (Xu e Van Deventer, 2000). No entanto, o cátion maior ( $\text{K}^+$ ) tende a apresentar uma melhor interação com os oligômeros maiores, gerando cadeias mais longas, que resultam em propriedades mecânicas finais melhores (Lizcano *et al.*, 2012).

Em geral, o aumento da concentração do ativador torna o meio mais alcalino e propício para as reações de dissolução e hidrólise, aumentando o grau de geopolimerização e a resistência mecânica final (Wang, Li e Yan, 2005). Cheng *et al.* (2018) estudaram o efeito de diferentes concentrações de hidróxido de sódio (8, 10, 12, 14 e 16 M) na síntese de geopolímeros a base de resíduo de carvão tratado termicamente a 700 °C e observaram que com o aumento da molaridade, proporcionando maior alcalinidade ao meio, houve uma maior dissolução do precursor e formação dos géis, demonstrado pelo aumento na água quimicamente ligada (água não evaporável), que compõe a estrutura geopolimérica. Os autores também verificaram que as resistências à compressão dos corpos de prova apresentaram uma correlação praticamente linear com a quantidade de água quimicamente ligada (Figura 7), demonstrando a atuação da formação dos géis no desenvolvimento das propriedades mecânicas.

Figura 7 - Relação entre molaridade do NaOH, quantidade de água quimicamente ligada e resistência à compressão



Fonte: Cheng *et al.* (2018).

O uso de silicato de sódio atua como uma segunda fonte de silicatos solúveis, visto que nem todo o conteúdo de silicatos do precursor é dissolvido, podendo variar conforme a sua reatividade e as condições do meio (Swaddle, 2001). Os silicatos fornecidos pelo ativador são mais reativos que os proporcionados pela fonte sólida, e reagem mais rapidamente com os aluminatos liberados, podendo assim ser utilizados como um controlador do tempo de pega do cimento geopolimérico (Ranjbar *et al.*, 2020).

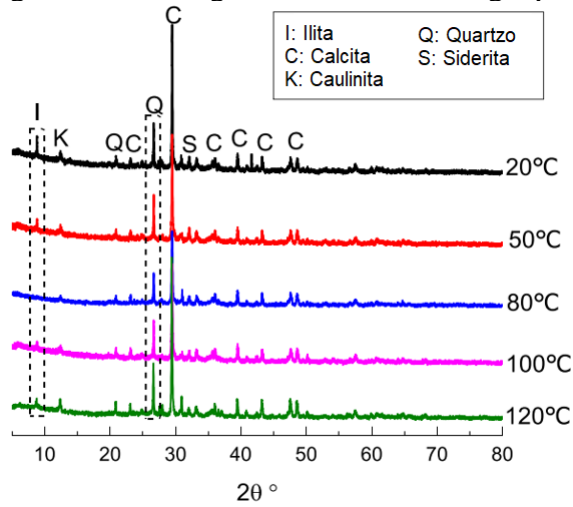
A carga adicional de silicatos solúveis auxilia na cinética da condensação, resultando em cadeias geopoliméricas mais longas (Swaddle, 2001), favorecendo o desenvolvimento das propriedades mecânicas iniciais do produto, principalmente para precursores de menor reatividade (Sande *et al.*, 2020). Entretanto, o excesso de silicatos na fase aquosa reduz a relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , tornando o meio menos alcalino e desacelerando a dissolução dos óxidos do precursor (Beersaerts *et al.*, 2021). Portanto, há uma relação ideal de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  no ativador para maximizar as propriedades do geopolímero, que varia conforme a composição química e mineralogia do precursor (Ponomar *et al.*, 2022).

#### 3.1.4.5 Condições de cura

Tian *et al.* (2020) produziram geopolímeros a partir de resíduo de beneficiamento de cobre por flotação, ativados com solução de NaOH, que passaram por uma cura inicial de 48 h a diferentes temperaturas. Os autores observaram que o aumento da temperatura de cura até um ponto ótimo aumenta a dissolução dos aluminossilicatos, indicada pela alteração mais significativa na estrutura cristalina do geopolímero. A Figura 8 mostra que a cura a 80 °C reduziu significativamente os picos de difração de raios X dos minerais quartzo ( $26,7^\circ 2\theta$ ) e illita ( $8,9^\circ 2\theta$ ).

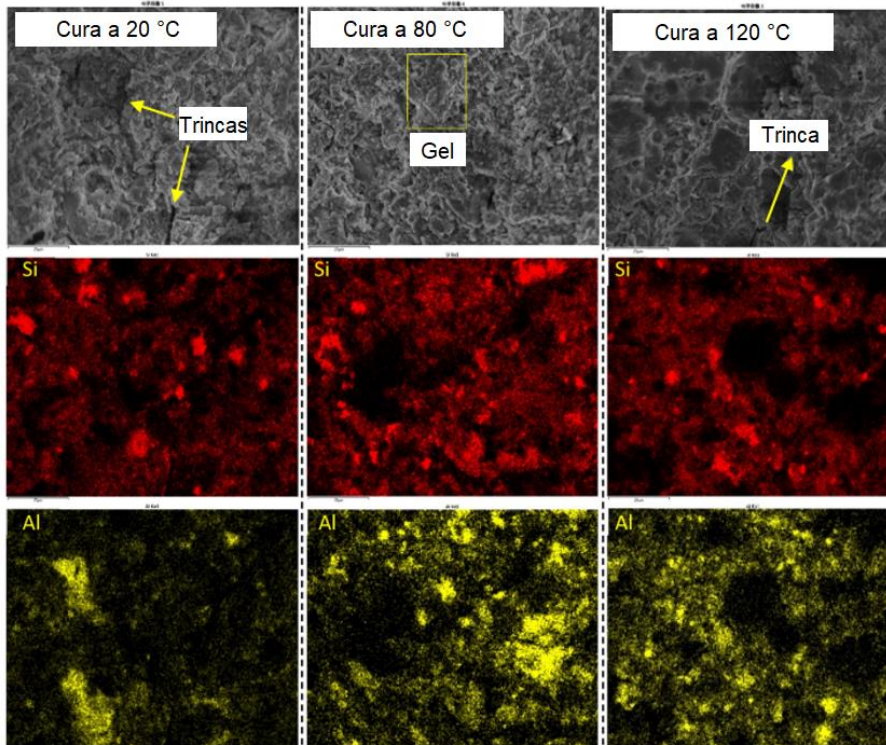
O mapeamento microanalítico dos geopolímeros por microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipada com detector de energia dispersiva (Figura 9), mostrou que a cura a 80 °C auxiliou na dispersão dos aluminatos e silicatos, tornando a matriz mais homogênea, enquanto a 20 e 120 °C houve geração de trincas no material.

Figura 8 - Difratomogramas de raios X de geopolímeros curados a diferentes temperaturas



Fonte: Tian et al. (2020).

Figura 9 - Imagens de MEV de geopolímeros à base de rejeitos de cobre



Fonte: Tian et al. (2020).

A melhor dissolução dos aluminossilicatos e homogeneização composicional da matriz contribuiu para a resistência mecânica dos geopolímeros, que foram de aproximadamente 10, 36,9 e 25 MPa a 20, 80 e 120 °C, respectivamente, a 28 d de cura (Tian *et al.*, 2020)

A cura do geopolímero acima da temperatura ideal quebra as estruturas dos géis devido à contração e desidratação, reduzindo o grau da reação e o desenvolvimento das propriedades mecânicas (Khale e Chaudhary, 2007), além de que a evaporação rápida da água, em temperaturas de cura próximas ou acima do seu ponto de ebulição, gera micro trincas e poros adicionais na estrutura (Gultekin e Ramyar, 2022).

Davidovits (1991) reportou que a temperatura ótima de cura dos geopolímeros é entre 60 e 95 °C, variando de acordo com tipo de precursor e ativador. Demie et al. (2011) estudaram o efeito de diferentes temperaturas de cura (60, 70, 80 e 90 °C), durante 48 h, em geopolímeros produzidos com cinzas volante, hidróxido de sódio e silicato de sódio. Os resultados demonstraram que as melhores propriedades mecânicas foram obtidas com a cura a 70 °C, que conseguiu balancear os efeitos de ganho de reatividade com aumento da temperatura e o detrimento das propriedades pela evaporação acelerada da água e geração de trincas.

O tempo de cura necessário para o desenvolvimento das propriedades do geopolímero varia principalmente conforme a cinética da reação. Precursores menos reativos demandam maior tempo de cura. Lemougna et al. (2017) desenvolveram geopolímeros utilizando lama vermelha, que possui reatividade relativamente baixa para a ativação alcalina, quando comparado a outros precursores mais utilizados como escória e cinzas volante, e observou que à temperatura ambiente, um longo período de cura é necessário para o desenvolvimento das propriedades mecânicas; as amostras apresentaram resistência à compressão de 10 MPa a 7 d e 30 MPa a 28 d.

### **3.1.5 Propriedades e aplicações dos geopolímeros**

Os materiais geopoliméricos ganharam extrema relevância nos últimos anos devido às suas propriedades funcionais, como por exemplo, de elevadas resistências mecânica, ao fogo, à ácidos, estabilidade térmica, fotocatalíticas, adsorvidade de poluentes e regulação de pH em efluentes, isolamento térmico e sonoro e capacidade de imobilização de metais pesados e materiais tóxicos (Cong e Cheng, 2021; Mabroum *et al.*, 2020).

A ampla variedade de propriedades funcionais possibilita aplicações dos geopolímeros em diversas áreas, sendo algumas delas: ligantes cimentícios em concretos e argamassas, devido ao material apresentar propriedades mecânicas similares ou até superiores ao cimento Portland, cura acelerada e menores impactos ambientais (Davidovits, 2013); imobilização de resíduos perigosos para indústrias químicas e nucleares, visto que a estrutura geopolimérica pode conter elementos tóxicos por diferentes mecanismos, como a ligação de

cátions metálicos na estrutura, encapsulamento físico e adsorção em superfície (Li, J. *et al.*, 2021); impressão 3D, pela pasta geopolimérica ser capaz de conciliar trabalhabilidade e expansibilidade adequadas, com resistência razoável e alta capacidade de retenção de forma (Nematollahi *et al.*, 2019); materiais refratários, devida a alta estabilidade térmica e não combustibilidade (Cong e Cheng, 2021); materiais de isolamento, pois geopolímeros de elevadas porosidades apresentam baixa condutividade térmica e elevadas taxas de absorção sonora e índices de isolamento acústico (Gao *et al.*, 2020).

## 3.2 CARVÃO MINERAL

O carvão é um material heterogêneo composto essencialmente por carbono fossilizado, que foi originado a partir de matéria orgânica acumulada em áreas baixas e bacias sedimentares. Embora ser conhecido como “carvão mineral”, o carvão em si não é realmente um mineral, mas sim um material formado por vários compostos orgânicos. No entanto, devido à ação do intemperismo e da erosão sobre solos e rochas adjacentes ao ponto de fossilização dessa matéria orgânica, os maciços de carvão também possuem minerais inorgânicos em suas constituições, principalmente dos grupos dos folhelhos e dos caulins, que possuem concentrações apreciáveis dos elementos Al e Si (Groppo, 2017).

### 3.2.1 Cenário catarinense

No estado de Santa Catarina – BR, o carvão mineral é extraído essencialmente a partir de duas formações geológicas, a Rio Bonito e a Barro Branco, com camadas de carvão de 1,5 a 2 m de espessura, sobrejacentes e/ou intercaladas a camadas de siltitos, argilitos e folhelhos (Andreola, 2001; Ministério de Minas e Energia, 1997).

O carvão produzido em Santa Catarina é majoritariamente do tipo energético (SieceSC, 2023). O carvão energético (CE) é aquele utilizado como combustível sólido, principalmente para geração de energia em termoelétricas (Pudasainee, Kurian e Gupta, 2020). Dentro de Santa Catarina, esse processo ocorre majoritariamente na Usina Termoelétrica Jorge Lacerda, no município de Capivari de Baixo. A usina possui um consórcio com seis empresas mineradoras da região, que são responsáveis pelo fornecimento do CE, tendo sua composição dentro de uma especificação determinada, que possibilita seu processamento na planta (Diamante Energia, 2022).

O carvão extraído, também conhecido como ROM (*run-of-mine*), normalmente não possui as características adequadas para a maioria das aplicações. Este fato vem se tornando cada vez mais comum, pois conforme as reservas de carvão de maior qualidade, com maior teor de carbono, vão sendo depletadas com o passar do tempo, sobram-se as reservas de qualidade mais baixas (Groppo, 2017).

O beneficiamento é a prática utilizada para adequar as propriedades do carvão às demandas da sua aplicação. O processo consiste em separar a fase desejada das demais sem interesse, que serão rejeitados, por meio das suas diferentes propriedades físico-químicas. Para este caso, a separação do carvão dos minerais constituintes da rocha (Groppo, 2017; Kinnunen *et al.*, 2022).

### **3.2.2 Beneficiamento do carvão e geração de rejeito**

Os processos de beneficiamento de carvão são subdivididos entre processos a seco e a úmido. Os processos a seco são normalmente utilizados para carvões do tipo metalúrgico, enquanto os a úmido, também conhecidos como lavação, para carvões energéticos, pois a aplicação demanda um processamento eficiente, porém, de baixo custo (Pudasainee, Kurian e Gupta, 2020).

Dentro do beneficiamento a úmido, estão os processos de jigagem, meio denso e ciclones, que separam as partículas dos minerais pelas suas diferentes densidades, e os processos de flotação (Akinyemi, Alaba e Rashedi, 2022; Pudasainee, Kurian e Gupta, 2020). Uma planta típica de beneficiamento separa o carvão ROM em frações conforme o tamanho de partícula, através de britagem e peneiramento, e depois utiliza diferentes processos para cada fração granulométrica (Groppo, 2017).

No processo de meio denso, é preparado uma suspensão de água e magnetita fina, com diâmetro médio de 45  $\mu\text{m}$ . A suspensão é utilizada para separar as partículas do minério em uma faixa de densidade específica. Por exemplo, quando o meio denso é mantido a uma densidade de 1,45  $\text{g}/\text{cm}^3$ , todas as partículas com densidade inferiores a esta irão flutuar até o topo do separador, enquanto as partículas mais densas, afundarão. A separação por meio denso de partículas mais grosseiras (>50 mm) é realizada em equipamentos do tipo cone ou tambor, enquanto as partículas intermediárias (1 a 50 mm), são processadas em ciclones (Wills e Finch, 2016).

A jigagem explora um princípio similar ao meio denso, porém ao invés de ajustar a densidade do meio, as partículas são separadas em um meio aquoso ao qual é pulsado

pneumaticamente ou hidraulicamente. A pulsação das partículas as separa baseado em suas densidades. Partículas mais leves tendem a migrar para o topo do leito, enquanto as mais pesadas, para o fundo (Wills e Finch, 2016).

Para partículas finas (<150  $\mu\text{m}$ ), os processos de meio denso e jigagem não são eficientes. Estas partículas são beneficiadas por meio de flotação, que é um processo ao qual explora as diferentes hidrofobicidades das partículas, pelo princípio de que certos minerais hidrofóbicos possuem maior afinidade com o ar do que com a água. Na flotação é formada uma suspensão das partículas de minério, com 10 a 15% de sólidos, com a adição de pequenas quantidades de coletores apolares, como o óleo diesel. A solução é agitada e bolhas de ar são introduzidas no fundo do tanque. Partículas de carvão hidrofóbicas são aderidas à bolha, transportadas até a superfície da mistura e separadas mecanicamente (Rao, 2013; Wills e Finch, 2016).

Devido as suas diferenças de composição dos minérios extraídos, metodologias de lavra e tecnologias de processamento, cada mina gera um rejeito único, sendo que não há uma linha clara e definitiva entre minério de valor e rejeito, pois esta distinção pode mudar ao decorrer do tempo, dependendo da estratégia de extração, do contexto econômico e dos avanços tecnológicos (Kinnunen *et al.*, 2022). O possível aproveitamento dos materiais a serem rejeitados é dependente das suas características: composições químicas e mineralógicas e tamanhos e formatos de partículas (Lottermoser, 2010).

### **3.2.3 Cenário de valorização dos resíduos de mineração**

O atual sistema de gerenciamento de resíduos de mineração é baseado no modo de pensar da economia linear: ‘extrair-processar-desperdiçar’ (Lèbre, Corder e Golev, 2017). Afinal, a utilização dos resíduos desta indústria ainda é pouco explorada. O desenvolvimento de um modelo de economia circular para este setor apresenta um grande potencial para auxiliar em alguns de seus principais desafios, como os impactos ambientais associados à deposição de rejeitos, e a escassez e o desperdício de recursos minerais, de modo a “aproveitar mais, a partir de menos” (Kinnunen e Kaksonen, 2019; Tayebi-Khorami *et al.*, 2019).

No entanto, certas barreiras e desafios ainda dificultam essa transição, sendo alguns exemplos: o desenvolvimento de tecnologias de valorização de resíduos não faz parte do negócio principal de nenhuma das mineradoras, sendo que não há alguma empresa relevante no mercado para realizar esse papel e as pesquisas sobre o tema desenvolvidas nas universidades ainda são consideradas insuficientes (Kinnunen e Kaksonen, 2019); a possibilidade do reuso

dos materiais muitas das vezes depende de políticas e regulamentos locais incertos ou muito complexos, como por exemplo, resíduos de mineração podem ser utilizados para produção de estradas na China, mas não nos Estados Unidos (Bian *et al.*, 2012); apesar da viabilidade técnica de certas aplicações, devido a localização remota das mineradoras, os custos com logísticas e os impactos ambientais inviabilizam-nas (Kinnunen *et al.*, 2022); ainda não há evidências suficientes mostrando que produtos feitos à base de resíduos de mineração serão realmente seguros para os seres vivos e o ambiente, devido à possível lixiviação de metais pesados (Tayebi-Khorami *et al.*, 2019).

Apesar dos desafios, o tema de circularidade mineral vem ganhando cada vez mais relevância. Um dos pontos que chama a atenção das mineradoras é de que tanto a demanda e o custo por recursos minerais quanto o custo de deposição de resíduos tendem a aumentar com o tempo, o que tornaria o modelo de economia circular cada vez mais viável no futuro (Kinnunen e Kaksonen, 2019).

Para o caso da circularidade mineral dos resíduos de carvão, a comunidade acadêmica acredita que o setor de construção civil é o mais promissor em termos de possíveis rotas de valorização, de forma a utilizar o resíduo como uma fonte mineral alternativa de baixo custo, principalmente devido as suas propriedades pozolânicas e suas características físico-químicas que se assemelham a minerais utilizados no setor (Gao *et al.*, 2021; Guo *et al.*, 2022; Zhang e Ling, 2020).

### **3.2.4 Características e possíveis aplicações dos resíduos de mineração de carvão**

A Tabela 2 compila dados de caracterização de diferentes resíduos de carvão apresentados na literatura e seus respectivos locais de origem. Independentemente do local de geração, os resíduos de carvão tendem a apresentar elevadas concentrações mássicas dos óxidos  $\text{SiO}_2$  (34-57%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13-30%) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2-12%), com valores consideráveis de perda ao fogo (P.F.: 1-41%) e predominância das fases minerais quartzo, caulinita, muscovita e ilita.

Uma das principais barreiras técnicas que dificulta a aplicação dos resíduos de carvão sem tratamento prévio em composições cimentícias é sua estrutura mineral cristalina, que é considerada estável e pouco reativa, tanto para o uso como material cimentício suplementar, em composições de cimentos Portland, quanto para o uso em cimentos geopoliméricos, como fonte de aluminossilicatos (Zhao *et al.*, 2022; Zhou e Wang, 2007).

Tabela 2 – Compilação das caracterizações químicas (% em massa) e minerais de diferentes resíduos de carvão de fontes distintas

Referência	Origem	Fases minerais	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	P.F.*
Acordi et al. (2023)	Brasil	Quartzo, caulinita, muscovita e pirita	52,4	21,4	6,4	1,0	1,9	0,1	0,8	0,4	15,4
Weiler et al. (2016)	Brasil	-	34,7	19,0	12,0	-	-	-	-	6,5	20,7
Frías et al. (2012)	Espanha	Ilita, caulinita e quartzo	43,7	21,4	5,6	0,9	0,2	0,8	1,0	1,0	25,2
García-Giménez et al. (2018)	Espanha	Mica, caulinita e quartzo	49,8	21,8	4,1	3,8	2,7	0,6	1,1	0,3	15,2
Karimaei et al. (2020)	Iran	-	37,8	13,1	2,8	0,8	2,0	0,7	1,2	-	41,0
Modarres, Rahmanzadeh e Ayar (2015)	Iran	-	34,8	14,5	3,9	0,5	2,4	0,9	1,0	-	41,0
Chhaiba et al. (2018)	Marrocos	Quartzo e muscovita	52,0	21,6	4,6	0,6	3,0	1,0	-	0,9	14,3
Li, Z. et al. (2021)	China	Quartzo, caulinita e muscovita	52,9	22,7	8,2	7,7	2,1	2,1	-	2,1	1,0
Guo et al. (2022)	China	Quartzo, caulinita, muscovita e ilita	57,7	30,6	4,3	0,2	2,8	1,0	-	0,2	-
Koshy et al. (2019)	China	Quartzo e sulfato de cálcio	48,3	23,1	4,3	4,1	1,5	1,7	0,8	1,0	14,7

\*P.F.: Perda ao fogo.

Na literatura encontram-se várias abordagens para aprimorar a reatividade dos resíduos de carvão, como ativação mecânica (moagem), térmica, química e por micro-ondas (Zhao *et al.*, 2022).

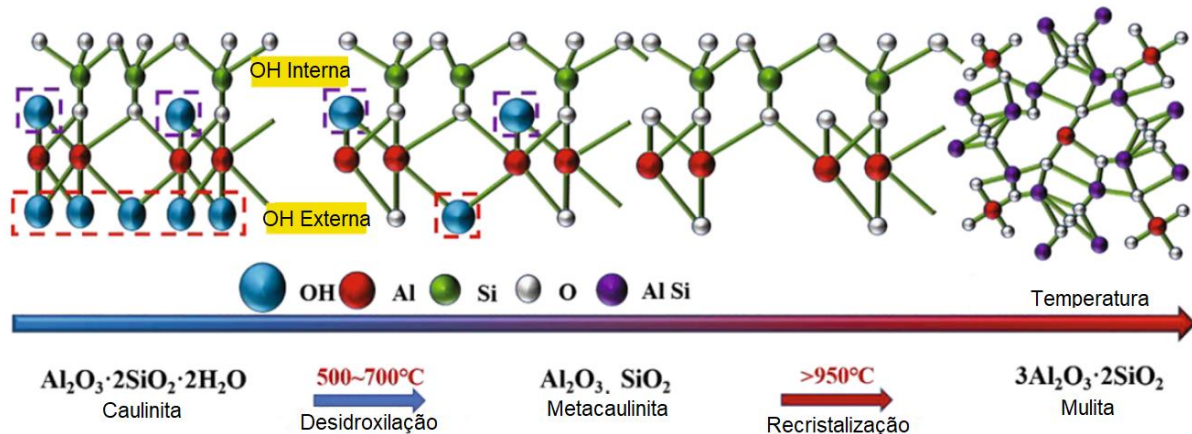
#### 3.2.4.1 Tratamento térmico de resíduos de carvão

O tratamento térmico normalmente apresenta os melhores resultados em termos de ganho de reatividade, por conta da alteração na estrutura cristalina, principalmente devido à

desidroxilação da caulinita, e pela remoção dos voláteis e material carbonáceo residual (Zhao *et al.*, 2022).

A Figura 10 demonstra as alterações na estrutura da caulinita durante o tratamento térmico. A partir de 500 °C se inicia processo de desidroxilação, com a remoção parcial das hidroxilas (OH) externas e alteração do número de coordenação dos átomos de Al de seis para cinco. Com o acréscimo da temperatura o restante das OH externas e internas são gradualmente removidas e o número de coordenação do Al passa para quatro, consolidando a transformação da estrutura originalmente octaédrica em metaculim desordenado (Li *et al.*, 2000).

Figura 10 - Diagrama esquemático das transformações da caulinita no tratamento térmico



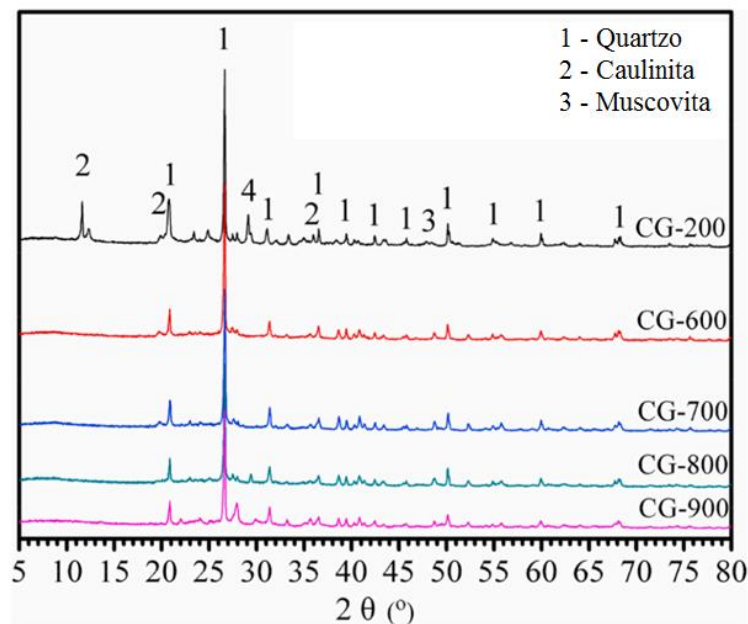
Fonte: Zhao *et al.* (2022).

Durante o processamento, óxidos de alumínio de diferentes coordenações (4-6) coexistiam na rede, fazendo com que os átomos fiquem irregularmente deslocados e arranjados. Conseqüentemente, o metaculim é termodinamicamente metaestável, mesmo mantendo sua estrutura laminar (Xie e Xi, 2001). O aumento excessivo da temperatura (>950 °C) resulta na recristalização da metacaulinita, formando mulita, e reduzindo a reatividade do material (Zhao *et al.*, 2022).

Zhang e Ling (2020) realizaram uma extensa revisão de trabalhos na literatura que exploraram diferentes tratamentos térmicos em resíduos de carvão para aplicações cimentícias. Os autores verificaram que os picos de difração dos cristais da caulinita tendem a desaparecer por completo com o tratamento a 600 °C, enquanto a 900 °C, o material tende a iniciar o processo de recristalização. Para aplicações práticas, a revisão mostrou que 700 °C tende a ser a temperatura ideal de tratamento, resultando maiores ganhos de reatividade, pois os resíduos de carvão tratados nesta condição tendem a gerar os melhores resultados de resistência mecânica quando aplicados em composições cimentícias.

Conclusões muito semelhantes foram obtidas para a aplicação em geopolímeros, Li, Z. et al. (2021) avaliaram diferentes temperaturas de tratamento térmico para um resíduo de carvão para a aplicação como precursor. A Figura 11 mostra os resultados de DRX do resíduo nas temperaturas de tratamento avaliadas. Foi verificado que os picos de difração da caulinita desaparecem por completo a 700 °C, enquanto os do quartzo reduzem gradualmente com o aumento da temperatura, e a 800 °C novos picos cristalinos tendem a se formar. Os resultados de resistência à compressão dos geopolímeros formulados compactuam com os dados da revisão de Zhang e Ling (2020), visto que o resíduo tratado a 700 °C apresentou os maiores valores de resistência à compressão em todos os períodos avaliados.

Figura 11 – Difratoograma de raios X para o resíduo de carvão tratado em diferentes temperaturas



Fonte: Li, Z. et al. (2021)

### 3.2.4.2 Aplicação como material cimentício suplementar

Frías et al. (2012) produziram cimentos binários utilizando diferentes resíduos de carvão, tratados termicamente a 650 °C, em substituições de 10 e 20% em massa sobre o cimento Portland. As substituições não geraram alterações significativas na resistência à compressão aos 7 d, porém aos 28 d, houve quedas de 4,7-8,3% e 9,8-14,9% para as substituições de 10 e 20%, respectivamente. As composições com resíduo também apresentaram maior demanda de água para formação da pasta, em 4,7% a mais para as misturas com 10% de resíduo e 12,1-12,8% para as com 20%. A justificativa apresentada pelos autores

foi a maior finura do resíduo em comparação ao cimento Portland. Apesar da maior demanda de água, não houve mudanças significativas no tempo de pega inicial.

Em uma continuação da pesquisa, realizada por García-Giménez et al. (2018), foi avaliada a durabilidade de uma composição de cimento binário, com 20% de substituição com resíduo de carvão, a até 300 ciclos de gelo-degelo. Nenhuma alteração significativa de comportamento das propriedades de resistência à compressão e módulo de elasticidade foram observadas pela adição do resíduo em relação à composição de referência, ou seja, nenhuma perda de durabilidade foi evidenciada com a substituição do cimento Portland pelo resíduo.

#### 3.2.4.3 Aplicação como agregado em concretos e argamassas

Resíduos de carvão, principalmente os granulares, podem apresentar propriedades semelhantes a agregados utilizados em concretos e argamassas na construção civil, como por exemplo, o cascalho, o que levou vários pesquisadores a estudarem esta aplicação (Gao *et al.*, 2021).

Karimaei et al. (2020) realizaram substituições parciais de agregados graúdos (cascalho) e miúdos (areia) por resíduo de carvão sem tratamento, de faixas granulométricas semelhantes aos agregados, em concretos a base de cimento Portland. Os autores verificaram que as substituições tendem a piorar a trabalhabilidade e a resistência mecânica do concreto, pois o resíduo apresenta maior porosidade e absorção de água em comparação aos agregados convencionais. Quanto maior o teor de substituição, mais significativo é o detrimento das propriedades. A substituição de 25% em massa da areia por resíduo resultou em uma queda na resistência à compressão de cerca de 37 para 28 MPa. Sendo que nenhum efeito adverso foi observado em substituições de até 10% em massa.

A mesma tendência de maior absorção de água do resíduo como agregado, e consequente perda de trabalhabilidade e resistência mecânica do concreto, foi observada por diversos pesquisadores com metodologias semelhantes, que substituíram um agregado convencional por resíduo de carvão (Gao *et al.*, 2021; Karimipour, 2020; Ma *et al.*, 2020; Xiao, Ju e He, 2020).

#### 3.2.4.4 Aplicação como *filler* em misturas asfálticas

Certos minerais argilosos, como os tipicamente encontrados nos resíduos de carvão, tentem a apresentar boa adsorvidade com o ligante betuminoso, fortalecendo a matriz asfáltica,

além de que a estrutura lamelar desses minerais auxilia na restrição do movimento das cadeias macromoleculares do asfalto, aprimorando sua resistência à deformação (Liu *et al.*, 2023).

Amir Modarres e seus colaboradores (Modarres e Ayar, 2014; Modarres e Rahmanzadeh, 2014; Modarres, Rahmanzadeh e Ayar, 2015) realizaram uma série de investigações sobre a influência do uso de resíduo de carvão iraniano nas propriedades de misturas asfálticas. Os autores verificaram que a substituição do *filler* padrão, de calcário, em concretos asfálticos usinados a quente, pelo resíduo de carvão tratado mecânicamente e suas cinzas, após queima a 750 °C, elevaram a estabilidade Marshall do asfalto em 17 e 44%, respectivamente, além de melhorar suas propriedades de resistência à água. Os autores também descobriram que o ligante betuminoso tem capacidade de estabilizar metais pesados presentes no resíduo, como uma forma de encapsulamento, prevenindo a lixiviação para o ambiente.

Li *et al.* (2022) avaliaram as propriedades de regeneração de fraturas em misturas asfálticas a base de *filler* de resíduo de carvão. Foi verificado que, devido às propriedades eletromagnéticas do resíduo, sua adição até um certo ponto tende a aumentar a taxa de aquecimento do asfalto quando submetido a radiação eletromagnética, em comparação ao *filler* de calcário. O melhor aquecimento consegue promover a regeneração de fraturas na matriz, dando maior durabilidade ao asfalto. No entanto, adições excessivas do resíduo resultam em uma má distribuição do material na matriz, causando superaquecimentos localizados que degradam o asfalto.

#### 3.2.4.5 Aplicação como precursor em cimentos geopoliméricos

A elevada concentração de aluminossilicatos nos resíduos de carvão despertou o interesse da comunidade científica para aplicação como precursores para a produção de cimentos geopoliméricos (Cheng *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2022; Huang *et al.*, 2018), porém a aplicação em larga escala é limitada devida à estrutura cristalina altamente estável, de baixa reatividade, que demanda algum tratamento para a aplicação (Zhao *et al.*, 2022; Zhou e Wang, 2007).

Cheng *et al.* (2018) sintetizaram geopolímeros utilizando resíduo de carvão como precursor, tratado termicamente a 700 °C por 2 h e mecanicamente até tamanho de partícula máximo de 100 µm, com mediana em cerca de 20 µm, utilizando solução de NaOH 8-16 M e silicato de sódio como ativadores, com relações A/S na faixa 0,28-0,40. Os geopolímeros obtidos apresentaram resistências à compressão na faixa de 20-70 MPa, aumentando proporcionalmente à molaridade do NaOH e à redução da relação A/S.

Guo et al. (2022) utilizaram precursores a base de resíduo de carvão (40-60 m.%), escória de alto-forno (50-30 m.%) e cinzas volantes (10 m.%) na produção de geopoliméricos. O resíduo de carvão foi tratado mecanicamente por diferentes processos de moagem. Os materiais sólidos apresentavam tamanho de partícula abaixo dos 150  $\mu\text{m}$ , com medianas na faixa de 10-20  $\mu\text{m}$ , e foram ativados com gesso dessulfurizado (5% em massa) e silicato de sódio 1,2-2,0 M, com teor mássico total de  $\text{Na}_2\text{O}$  na faixa 4-6%. Os resultados de resistência à compressão aos 28 d foram na faixa 6,0-11,5 MPa. O principal fator que resultou no detrimento das propriedades mecânicas foi o aumento do teor de resíduo de carvão, os precursores contendo 40, 50 e 60% de resíduo, tiveram resistências nas faixas de 10,2-11,5 MPa, 8,6-10,0 MPa e 5,4-6,6 MPa, respectivamente.

Um ponto possivelmente promissor para a aplicação de resíduos de carvão na síntese de geopolímeros é de que estes resíduos podem apresentar metais pesados como Pb, As, Cu, Zn, Cr e Mn, passíveis de lixiviação (Tang *et al.*, 2018), e a síntese de geopolímeros se demonstrou uma opção viável para imobilizar resíduos com altos teores de metais pesados (Izquierdo *et al.*, 2009). A imobilização ocorre principalmente por três mecanismos: encapsulamento físico, prendendo os íons na estrutura polimérica; adsorção na superfície; ligação química, quando o cátion substitui o metal alcalino utilizado na dissolução para o balanceamento das cargas da estrutura. A eficiência de imobilização pode chegar a 99%, dependendo do metal e da sua concentração na matriz (Li, J. *et al.*, 2021).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Frações residuais de carvão

As amostras das frações residuais de carvão utilizadas neste estudo foram coletadas de modo a representar o rejeito gerado por uma unidade mineradora de uma das seis empresas constituintes do consórcio de fornecedores de CE da Usina Termoelétrica Jorge Lacerda, de Capivari de Baixo.

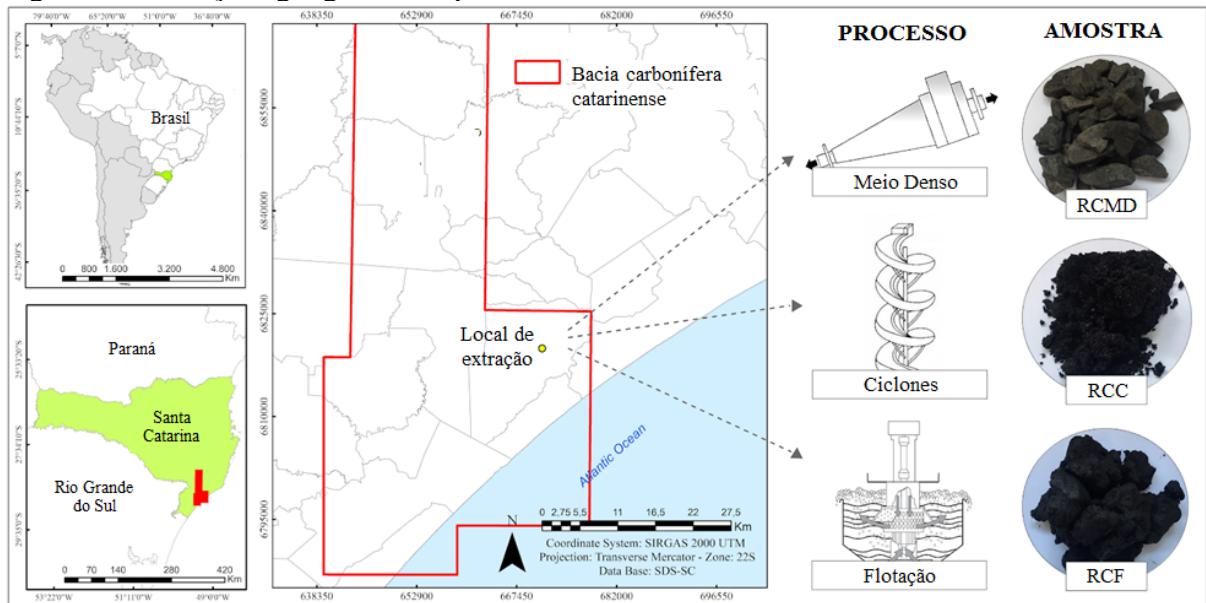
A empresa em específico possui a maior magnitude de produção dentre todas. Sua lavra é realizada em subsolo pelo método de câmaras e pilares na formação geológica Barro Branco. O ROM é transportado até a superfície e processado em uma planta de beneficiamento. Nesta planta, o material passa por britagem, peneiramento e posteriormente por três processos nos quais materiais residuais são separados do ROM, sendo eles: meio denso, ciclone e flotação. Junto ao processo de flotação, também ocorre a filtro-prensagem do resíduo gerado, retirando o excesso de água do processo.

Atualmente, as frações residuais geradas nos três processos são misturadas, formando o rejeito, que é transportado até um aterro sanitário. Para avaliação das características das três frações residuais, amostras foram coletadas nos pontos de saída dos respectivos processamentos. A Figura 12 demonstra as relações geográficas e processuais das amostras coletadas: RCMD (resíduo de carvão do meio denso), RCC (resíduo de carvão dos ciclones) e RCF (resíduo de carvão da flotação).

As amostras foram coletadas e caracterizadas (menção às caracterizações na seção 4.2.1) durante o desenvolvimento do projeto de pesquisa Circular Coal, fomentado pela Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (Fapesc), concessão 2019TR1056, com a participação do autor.

Com base nas caracterizações das amostras, principalmente no tamanho de partículas natural de pó, foi selecionado uma fração residual, que mais corrobora com o objetivo do trabalho, de minimização do processamento da demanda energética, para a aplicação como precursor em cimentos geopoliméricos, a fração RCF, cuja discussão da seleção ocorre na sessão 5.1.

Figura 12 - Relações geográficas e processuais das amostras de resíduo de carvão



Fonte: O autor.

#### 4.1.2 Matérias-primas para produção dos cimentos geopoliméricos

Como precursores sólidos foram utilizados: a fração residual fina de carvão selecionada, proveniente do processo de flotação (RCF), um metacaulim comercial (MK), e as cinzas de RCF (CRCF), obtidas a partir do tratamento térmico do material a 700 °C em um forno mufla por 2 h. Os parâmetros adotados nesse processo de tratamento térmico foram estabelecidos com base na revisão da literatura sobre o tema, abordada na seção 3.2.4.1.

Para a preparação dos ativadores alcalinos foram utilizados: hidróxido de sódio (NaOH) sólido em micro pérolas, com pureza de 97%; solução de silicato de sódio neutro, 36% em massa, com relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 3,15; e água destilada.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Caracterização das frações residuais e precursores

As amostras de frações residuais foram caracterizadas por: granulometria, conforme a metodologia ASTM C33 (ASTM, 2018a); composição química por fluorescência de raios X (FRX; Shimadzu EDX 7000); mineralogia por difração de raios X (DRX; Shimadzu LabX XRD 6100), utilizando um tubo de Cu, na faixa de 4 a 70 ° 2Theta, com taxa de varredura de 2 °/min; massa específica por picnometria de gás hélio (Quantachrome ULTRAPYC 1200e);

e termogravimetria (TG; BRUKER TGA A588) em atmosfera de gás nitrogênio, da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. O material residual da análise passou por um segundo ensaio de TG, em atmosfera de ar sintético, mantendo os demais parâmetros. As diferentes atmosferas, sendo a primeira inerte e a segunda oxidante, foram empregadas para avaliar de forma isolada as reações químicas que caracterizam a amostra.

Adicionalmente, os precursores utilizados nas formulações dos geopolímeros foram caracterizados por: área superficial pelo método de adsorção de gás Brunauer-Emmett-Teller (BET; Quantachrome Nova Station A) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR; BRUKER OPTIK GmbH Tensor II), pelo método ATR, na faixa de comprimento de onda de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.2 Formulações dos cimentos geopoliméricos

Não existe uma norma que define o design padrão de mistura para os cimentos geopoliméricos, devido às peculiaridades de cada ativador e as características químicas e mineralógicas dos precursores (Shehata *et al.*, 2022). Em um simpósio organizado pela ASTM International em junho de 2012, com o tema: sistemas de ligantes geopoliméricos, a organização declarou que quando as especificações para o cimento Portland foram escritas, ligantes “não-Portland” eram incomuns, porém novos ligantes como os geopoliméricos estão sendo cada vez mais pesquisados, explorados e comercializados (Struble *et al.*, 2013).

O método convencional para a formulação dos cimentos geopoliméricos, também empregado neste estudo, se baseia em utilizar as relações molares teóricas dos geopolímeros (Eq. 4 a 7) para balizar a dosagem de cada constituinte (Hosseini *et al.*, 2021; Koshy *et al.*, 2019). Para fins de cálculo das relações molares, foram consideradas as composições químicas dos precursores sólidos obtidas por FRX e dos ativadores fornecidas pelos fabricantes dos produtos, ambas apresentadas na Tabela 3. A composição química das cinzas da amostra RCF foi calculada com base na composição original da amostra corrigindo o valor da perda ao fogo e mantendo as proporções originais dos óxidos.

O ativador NaOH foi utilizado em forma de solução com concentração 10 M. Estudos da literatura apontam que concentrações abaixo de 8 M tendem a apresentar variações mais significativas nas dissolubilidades dos aluminossilicatos (Sagoe-Crentsil e Weng, 2007), enquanto que concentrações entre 8 e 16 M são consideradas ideais para a dissolução do precursor e formulação do geopolímero; concentrações maiores tendem a auxiliar no desenvolvimento da estrutura e das propriedades (Cheng *et al.*, 2018; Kuenzel e Ranjbar, 2019).

No entanto, para todas as composições abordadas neste estudo, concentrações do NaOH acima de 10 M, mantendo as relações molares, exigiriam água adicional ou algum aditivo para obtenção da condição de pasta na mistura; portanto, a concentração de 10 M foi fixada como base.

Tabela 3 - Concentração dos óxidos de interesse (m.%) dos materiais utilizados

Óxidos	NaOH 10 M	Silicato de sódio	RCF	CRCF	MK
SiO <sub>2</sub>	-	27,6	41,1	55,5	54,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	20,1	27,2	44,2
Na <sub>2</sub> O	25,7	8,8	-	-	-
H <sub>2</sub> O	74,3	63,6	-	-	-
Fornecedor	NEON	Quimidrol	-	-	-

Fonte: O autor.

Na definição das composições, inicialmente foram calculados os teores mássicos de cada um dos óxidos de interesse para cada mistura, de acordo com a concentração do óxido em cada um dos seus componentes e sua respectiva fração mássica na mistura. Em seguida as quantidades mássicas dos óxidos foram convertidas em funções molares, de acordo com a respectiva massa molar de cada óxido. Finalmente, as relações molares foram calculadas para cada composição, e ajustes nas composições foram então realizados para adequá-las às relações teóricas.

Em todas as composições foram utilizadas as mesmas proporções de ativadores, de 3:5 de NaOH 10 M para silicato de sódio, e proporções de precursores sólidos para ativadores líquidos, de 3:2, para fins de adequação das relações molares e de obtenção de trabalhabilidade de pasta, para posterior moldagem.

As relações molares Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O/ SiO<sub>2</sub> foram mantidas abaixo do limite inferior estabelecido pelas Eq. 5 e 7, pois em tentativas prévias de formulação das misturas, onde foram testadas maiores concentrações de Na<sub>2</sub>O, não houve o endurecimento dos corpos de prova. Como precursores a base de resíduos industriais possuem parte de seus aluminossilicatos em forma inerte, nem todo o conteúdo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> detectado por FRX é disponível para a reação, portanto, nestes casos, são necessárias menores quantidades de Na<sub>2</sub>O para a reação (Cong e Cheng, 2021).

Nas composições em que não foi obtida inicialmente a condição de pasta, apenas de sólido umedecido, houve adição de água na mínima quantidade necessária para obtenção da

condição de pasta, de forma a manter a relação mássica de ativador/precursor. A Tabela 4 apresenta as composições estudadas e suas respectivas relações molares calculadas.

Foram desenvolvidas quatro composições: uma base/referência, utilizando apenas CRCF como precursor, a fim de testar a solução comumente proposta pela literatura, de que o tratamento térmico a 700 °C adequa as propriedades do resíduo para o uso como precursor; e três composições de blends, utilizando o RCF, sem nenhum tratamento, com o MK, a fim de testar a hipótese da complementação do sistema composicional, em substituições de 10, 25 e 50%. O limite mínimo foi mantido em 10%, pois nos pré-testes realizados, substituições inferiores a este valor não resultaram em corpos sólidos desmoldáveis após a cura, e o limite máximo em 50% pois o objetivo é produzir um material a base de resíduo, com a complementação pelo MK, e não o oposto.

Tabela 4 - Composições dos cimentos geopoliméricos e suas relações molares

Composições (g)				
Componentes	CRCF	RCF-MK10	RCF-MK25	RCF-MK50
RCF	-	540	450	300
MK	-	60	150	300
CRCF	600	-	-	-
NaOH 10 M	150	150	150	150
Silicato de sódio	250	250	250	250
H <sub>2</sub> O adicional	52	-	12	95
Relações				
A/S	0,44	0,37	0,39	0,50
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,18	4,06	3,63	3,13
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,61	0,73	0,63	0,52
Na <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	0,15	0,18	0,17	0,16
H <sub>2</sub> O/ Na <sub>2</sub> O	18,35	15,39	16,08	20,80

Fonte: O autor.

### 4.2.3 Preparação dos corpos de prova

Após a estruturação das composições dos cimentos geopoliméricos a serem estudados, houve a etapa de preparação dos corpos de prova, que ocorreu baseada na metodologia de Novais et al. (2016).

Inicialmente ocorreu a homogeneização dos líquidos (NaOH 10 M, silicato de sódio e água adicional) em um agitador magnético a 60 rpm por 5 min, e a homogeneização dos sólidos, que foram inseridos em um recipiente plástico e manualmente agitados por 5 min, e em seguida, inseridos em um misturador planetário (Mixer KitchenAid Artisan) e novamente misturados, a 60 rpm durante 1 min. Após a homogeneização dos sólidos, os líquidos foram

inseridos no misturador, seguido da agitação a 60 rpm por 10 min. Em seguida, a mistura foi manualmente revolvida com uma espátula e novamente agitada, a 120 rpm por 5 min.

Após a mistura, a pasta geopolimérica foi vertida em moldes cilíndricos de policloreto de vinila (PVC), com 20 mm de diâmetro e 40 mm de comprimento. Os moldes foram fechados com filmes de PVC a fim de evitar perda de água durante a cura inicial.

Os moldes de cada mistura foram divididos igualmente em dois grupos, um a ser curado apenas em condições ambientes, e outro a ser curado termicamente. A cura térmica ocorreu em estufa a 70 °C por um período de 24 h, logo após a moldagem. Após a cura térmica inicial, os moldes foram retirados da estufa e armazenados em condições ambientes pelo restante do período de cura. Após completos 3 dias de cura, os corpos de prova foram desmoldados e armazenados em recipientes herméticos de polietileno por até 28 dias, para manutenção da umidade atmosférica no entorno dos corpos de prova.

As quatro composições, através de duas variações de cura, resultaram em oito formulações de cimentos geopoliméricos, conforme exposto na Tabela 5. Os parâmetros da cura térmica foram estabelecidos com base em trabalhos da literatura que utilizaram condições semelhantes de síntese, para maximização das propriedades mecânicas (Demie *et al.*, 2011; Kuenzel e Ranjbar, 2019). As nomenclaturas das formulações foram estabelecidas conforme a composição do precursor e da condição de cura.

Tabela 5 - Variações composicionais e de cura aplicadas nos cimentos geopoliméricos

Composição do precursor (m.%)	Tipo de cura	Nomenclatura
100% CRCF	Ambiente	CRCF-A
	Térmica	CRCF-T
90% RCF – 10% MK	Ambiente	RCF-MK10-A
	Térmica	RCF-MK10-T
75% RCF – 25% MK	Ambiente	RCF-MK25-A
	Térmica	RCF-MK25-T
50% RCF – 50% MK	Ambiente	RCF-MK50-A
	Térmica	RCF-MK50-T

Fonte: O autor.

#### 4.2.4 Caracterização das propriedades dos cimentos geopoliméricos

A resistência à compressão dos geopolímeros foi mensurada em uma máquina de ensaios mecânicos (Emic DL10000), com taxa de deslocamento de 1 mm/min, aos períodos de

cura de 7 d e 28 d. Seis amostras planas, lixadas manualmente, foram testadas para cada composição e cada período.

A microscopia óptica, por meio de estereoscópio trinocular (BIOPTIKA WF 10X), foi utilizada para analisar as superfícies de ruptura dos corpos de prova testados por resistência à compressão.

As propriedades de massa específica, densidade aparente e porosidade foram determinadas conforme o método ASTM C 373 (ASTM, 2018b). Para a realização destes ensaios, os corpos de prova de cimentos geopoliméricos foram secos em estufa a 100 °C durante 24 h, resfriados até temperatura ambiente em um dessecador a vácuo e pesados para obtenção da massa inicial seca ( $m_i$ ). Em seguida, os corpos de prova foram inseridos em béqueres com água destilada até submersão total do corpo e fervidos sobre uma mesa de aquecimento durante 5 h, com reposições constantes de água para manutenção do estado de submersão. Após a fervura, os corpos de prova foram mantidos submersos em água por mais 24 h. Ao fim do período, foram pesados hidrostáticamente ( $m_h$ ), em seguida retirados os excessos de água de superfície, com a utilização de uma malha de algodão, e pesados novamente para obtenção da massa saturada ( $m_s$ ). Por fim, os corpos de prova foram novamente secos em estufa a 100 °C durante 24 h, resfriados até temperatura ambiente em um dessecador a vácuo e pesados para obtenção da massa final seca ( $m_f$ ). Os parâmetros de densidade aparente ( $D$ ), massa específica ( $\rho$ ) e porosidade aparente ( $P$ ) foram calculados conforme as Equações 8 a 10, respectivamente. Também foi calculada a perda de massa relativa ( $PM$ ) das formulações com a realização do teste, conforme a equação 11, com um indicativo de ligação e durabilidade dos produtos.

$$D = \frac{m_f}{(m_s - m_h)} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\rho = \frac{m_f}{(m_f - m_h)} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$P = \left[ \frac{(m_s - m_f)}{(m_s - m_h)} \right] \times 100\% \quad (\text{Eq. 10})$$

$$PM = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \quad (\text{Eq. 11})$$

Após os períodos de cura, uma fração dos corpos de prova de cada formulação foi separada e moída em um moinho de esferas até tamanho de partícula passante em malha 325 mesh (0,044 mm). Os pós obtidos a partir dos geopolímeros foram caracterizados por FTIR (BRUKER OPTIK GmbH Tensor II), pelo método ATR, na faixa de comprimento de onda de

4000-400  $\text{cm}^{-1}$  e TG (BRUKER TGA A588) em atmosfera de gás nitrogênio, da temperatura ambiente até 1000 °C, com rampa de aquecimento de 5 °C/min.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

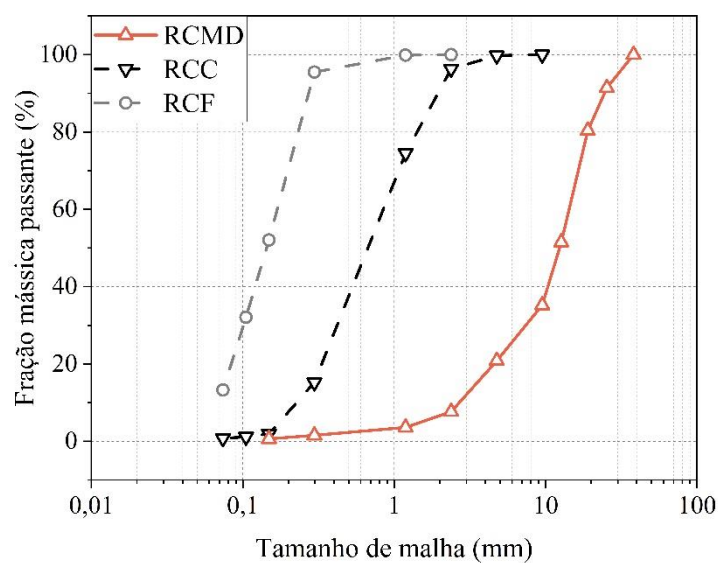
### 5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS RESÍDUOS E PRECURSORES

As características físico-químicas do precursor sólido são fatores de maior impacto na síntese dos geopolímeros e no desenvolvimento das suas propriedades. Os resultados das caracterizações a serem apresentados serviram como base para a discussão dos fenômenos observados nos produtos cimentícios obtidos e para as perspectivas de continuidade da linha de pesquisa.

#### 5.1.1 Tamanho de partícula

As distribuições de tamanho de partícula das frações residuais de carvão estão apresentadas na Figura 13. Foi observado que a fração RCMD possui tamanhos de partículas semelhante à de agregados graúdos utilizados em concretos, como a brita, possuindo a maioria das partículas na faixa de 25,4-4,76 mm, enquanto o RCC também apresentou característica granular, no entanto, mais fina, semelhante a um agregado miúdo, como a areia (Karimaei *et al.*, 2020), possuindo suas partículas concentradas na faixa de 2,38-0,30 mm.

Figura 13 - Distribuição de tamanho de partícula das frações residuais de rejeito de carvão



Fonte: O autor.

A amostra RCF é a única que possui a condição natural de pó, com quase a totalidade das suas partículas abaixo dos 300  $\mu\text{m}$  de diâmetro, e mediana em cerca de 150  $\mu\text{m}$ . Considerando que para a síntese do cimento geopolimérico o precursor sólido necessita estar em forma de pó, com partículas preferencialmente na escala micrométrica (Pradhan *et al.*, 2022), o RCF seria o único material com potencial de ser empregado sem um processo prévio de moagem, e portanto, é a fração que mais corrobora com o propósito do trabalho, de minimização da demanda energética pelo aproveitamento das propriedades intrínsecas do material assim como ele é gerado. Por este motivo, o RCF foi selecionado para a produção dos cimentos geopoliméricos.

No entanto, o RCF não possui uma finura da ordem mais adequada para a aplicação, na faixa de 5-50  $\mu\text{m}$  de diâmetro de partícula (Pradhan *et al.*, 2022; Ranjbar *et al.*, 2020), logo, para o aprimoramento das propriedades do produto, o processamento mecânico poderia ser utilizado para diminuição do tamanho de partícula.

### 5.1.2 Fluorescência da raios X

Na Tabela 6 estão presentes as composições químicas por FRX das frações residuais de carvão e do MK utilizado. Os resultados mostraram a predominância dos óxidos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na composição de todos os resíduos, o que os atribui potencial para a aplicação em cimentos geopoliméricos (Cheng *et al.*, 2018).

Também foram encontradas quantidades significativas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em RCMD e RCC, e  $\text{CaO}$  em RCC. O papel do óxido de ferro nas ligações geopoliméricas ainda não é bem definido, porém sabe-se que o óxido pode contribuir com o desenvolvimento da estrutura e gerar produtos de alta resistência mecânica (Ponomar *et al.*, 2022). Quanto ao  $\text{CaO}$ , sabe-se que quando o óxido está presente em forma ativa, pode formar fases C-S-H e C-A-S-H, contribuindo para o desenvolvimento das propriedades mecânicas (Huang *et al.*, 2018; Yip, Lukey e Van Deventer, 2005).

A partir das evidências e hipóteses da literatura, o RCC também poderia ser um material interessante para a produção de geopolímeros, podendo resultar em uma estrutura mais complexa, devido a sua variedade de óxidos. No entanto, sua aplicação demandaria uma etapa de moagem, visto que o material é gerado na condição de grânulos finos, e o intuito do trabalho é a utilização de uma fração residual (finos) conforme ela é gerada.

Tabela 6 - Composições químicas por FRX e propriedades físicas das frações residuais de carvão e do MK

Composição (%)	RCMD	RCC	RCF	MK	CRCF*
SiO <sub>2</sub>	49,6	36,7	41,1	54,5	55,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,8	16,1	20,1	44,2	27,2
SO <sub>3</sub>	0,6	1,9	0,3	-	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7	11,3	3,1	0,3	4,2
CaO	1,5	7,6	1,0	-	1,3
K <sub>2</sub> O	2,8	2,3	2,0	0,6	2,7
TiO <sub>2</sub>	1,6	1,3	1,0	-	1,4
MgO	-	-	0,4	0,3	0,5
Outros	0,4	0,4	0,2	-	1,8
P.F.**	16,0	22,4	30,8	0,1	4,9

\*Composição química estimada a partir da composição do RCF, ajustando a P.F. e mantendo as demais proporções de óxidos.

\*\*P.F.: Perda ao fogo.

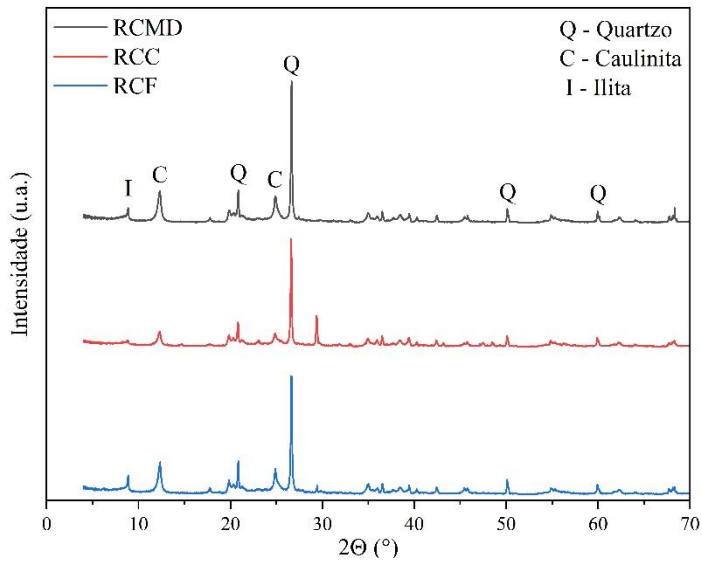
Fonte: O autor.

### 5.1.3 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das frações residuais de carvão estão apresentados na Figura 14. Foi observada a predominância dos minerais quartzo (SiO<sub>2</sub>) e caulinita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O), com traços de ilita {KAl<sub>2</sub>[(AlSi)Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O} (Feng *et al.*, 2023). As amostras RCMD, RCC e RCF apresentaram relações mássicas SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 2,38, 2,28 e 2,04, respectivamente. Os minerais caulinita e ilita possuem proporções molares de Si e Al em 1:1, enquanto o quartzo não possui Al em sua composição, ou seja, maiores proporções destes argilominerais em relação ao quartzo reduziram a relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este fato em conjunto com as intensidades dos picos de difração, aponta que, em termos de tamanho de partícula, quanto mais grosseira é a fração mais ela tende a ser concentrada em quartzo, e quanto mais fina, mais concentrada em argilominerais.

Este fenômeno provavelmente está relacionado ao processamento do ROM no beneficiamento, visto que as rochas extraídas passam por processos de britagem e peneiramento, para seleção granulométrica para o devido processo de beneficiamento. Como o quartzo é um mineral de maior dureza que as argilas (Xiao, Ju e He, 2020), suas partículas serão mais dificilmente quebradas, ficando na fração mais grosseira, enquanto as argilas, na fração mais fina.

Figura 14 - Difratomogramas de raios X das frações residuais de rejeito de carvão



Fonte: O autor

O quartzo é um silicato inerte comumente encontrado em resíduos de mineração e não participa do processo de geopolimerização (Wan, Zhang e Zhang, 2020), sendo mantido na matriz como um *filler* (Kuenzel e Ranjbar, 2019), enquanto os argilominerais caulinita e illita possuem baixa reatividade em meio alcalino. Ambos comumente passam por tratamentos como ativação térmica, fusão alcalina ou lixiviação ácida para o incremento da reatividade (Feng *et al.*, 2023).

Essa combinação mineral faz como que a maioria dos resíduos de mineração, assim como são gerados, possuam baixa reatividade para a geopolimerização e necessitem de alguma intervenção para possibilitar a aplicação (He *et al.*, 2022). O que reforça a abordagem tomada neste estudo, da complementação do sistema composicional como uma nova alternativa.

#### 5.1.4 Termogravimetrias

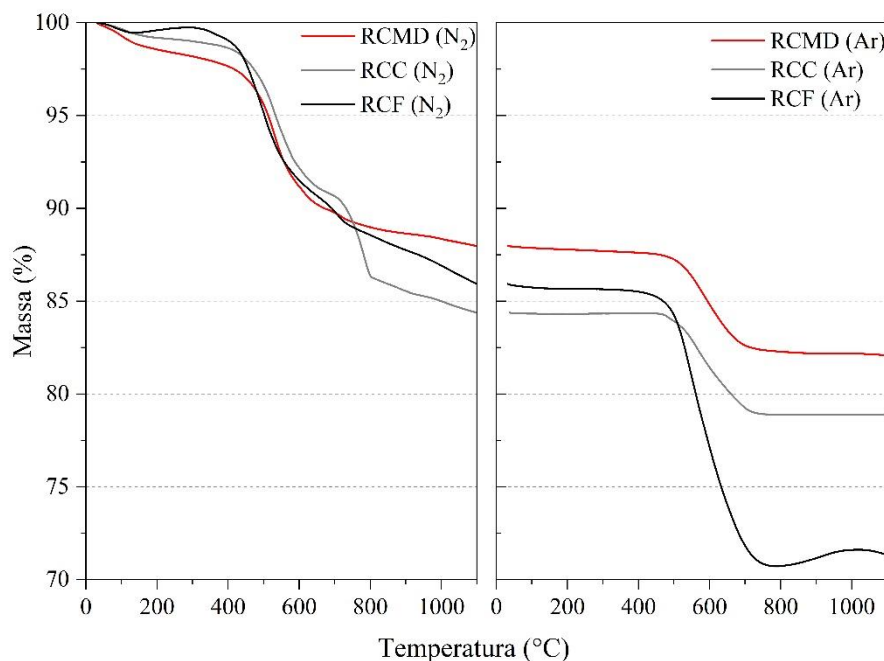
As curvas de TG das frações residuais de carvão estão presentes na Figura 15. Como o ensaio foi dividido em duas etapas, a primeira com atmosfera inerte e a segunda com atmosfera oxidante (na forma de ciclos sucessivos), as reações químicas que caracterizam as amostras puderam ser analisadas de forma mais isolada.

Na primeira etapa, em atmosfera de gás N<sub>2</sub>, ocorre uma variação inicial na massa no intervalo de 100-200 °C, proveniente da remoção da umidade das amostras. A partir de

450 °C ocorre um pico de perda de massa, relacionado à desidroxilação dos argilominerais, principalmente da caulinita, formando a metacaulinita (Zhang e Ling, 2020). As perdas de massa percentuais apresentadas pelas amostras neste intervalo são expostas na Tabela 7.

Foi observado que as frações mais finas tendem a apresentar maior perda de massa no intervalo 400-700 °C, o que corrobora com a observação de que elas são mais concentradas em fases argilosas, visto que uma maior quantidade de argilominerais liberaria uma maior quantidade de hidroxilas durante este intervalo de temperatura.

Figura 15 - Análises térmicas das frações residuais de rejeito de carvão



Fonte: O autor.

Tabela 7 - Variações de massa nos ensaios de TG em intervalos específicos

Intervalo / Atmosfera	RCMD	RCC	RCF
400-700 °C / N <sub>2</sub>	-7,88%	-7,99%	-9,22%
450-800 °C / Ar sintético	-5,25%	-5,43%	-14,50%

Fonte: O autor.

Durante a segunda etapa de análise, em atmosfera de ar sintético, ocorreu apenas um intervalo de perda de massa, na faixa de 450-800 °C, que corresponde à temperatura da decomposição da matéria orgânica e da ignição e combustão do carvão, que fica presente de forma residual nas amostras após o processamento, afinal, nenhum processo de beneficiamento é completamente eficiente (Yuanyuan *et al.*, 2015).

A fração orgânica não faz parte da reação de geopolimerização; caso não seja removida, se mantém de forma residual na matriz geopolimérica (Huang *et al.*, 2018), sendo assim um ponto negativo deste material como precursor, visto que ela não contribui para o desenvolvimento das propriedades almejadas. Considerando que a fração naturalmente fina (RCF) apresentou uma perda de massa considerável na atmosfera oxidativa, de 14,50%, é um indicativo que ela possui uma concentração maior de materiais orgânicos/carbonáceos em relação às demais.

A alternativa de tratamento térmico do material traz outro benefício além da modificação da sua estrutura cristalina, que é a remoção das impurezas orgânicas, tornando-o mais concentrado nos óxidos de interesse (Zhang e Ling, 2020).

### 5.1.5 Propriedades físicas

A Tabela 8 apresenta os resultados das propriedades físicas analisadas para as frações residuais de rejeito de carvão e os precursores sólidos. A massa específica das frações residuais está diretamente ligada à concentração de carvão residual e matéria orgânica presente no material, visto que estes tendem a ser menos densos que o conteúdo mineral presente na rocha (Weiler *et al.*, 2016). Como resultado, RCF apresentou o menor resultado de massa específica, devido ao seu maior teor de perda ao fogo.

Tabela 8 - Propriedades físicas das frações residuais de rejeito de carvão e dos precursores sólidos

	RCMD	RCC	RCF	MK	CRCF
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,54	2,53	2,14	2,71	2,62
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	-	-	3,73	19,06	11,45

Fonte: O autor.

Uma maior área superficial do precursor tende a melhor promover as interações entre as fases líquida e sólida, facilitando o processo de dissolução e hidrólise dos aluminossilicatos (Ranjbar *et al.*, 2020). O tratamento térmico do material RCF resultou em um aumento da área superficial das suas cinzas (CRCF), muito provavelmente devido às alterações morfológicas nas partículas causadas pela desidroxilação das argilas e a remoção do material carbonáceo residual, o que também deve auxiliar em sua reatividade.

No entanto, um excesso de área superficial resulta em uma maior demanda de água para o molhamento das partículas (Hajimohammadi e Van Deventer, 2016), o que poderia aumentar a relação A/S necessária para mistura e resultar em efeitos negativos nas propriedades mecânicas, devido à redução na alcalinidade do meio e aumento da porosidade do produto.

### **5.1.6 Considerações finais quanto às características das frações residuais**

Os resultados de caracterização apresentados demonstraram as individualidades das frações residuais de carvão em termos de tamanho de partícula e características físico-químicas, o que corrobora com a abordagem das frações residuais, com o objetivo de melhor aproveitar as propriedades intrínsecas de cada fração, em oposição à visão convencional, de tratar o rejeito de carvão como uma coisa só.

As frações residuais mais finas em tamanho de partícula se demonstraram de maior caráter argiloso, com maior concentração de argilominerais, principalmente do grupo caulinita, enquanto as frações mais grosseiras tendem a ser mais concentradas em sílica, principalmente da fase quartzo. Essa distinção pode tornar as diferentes frações como mais ou menos interessantes para determinadas aplicações. No caso dos geopolímeros, argilominerais são considerados precursores interessantes para a síntese (Lekshmi, Sudhakumar e Thomas, 2023), enquanto o quartzo é inerte no processo (Kuenzel e Ranjbar, 2019), o que indica que a fração mais fina tende a ser composicionalmente mais atrativa para a aplicação.

De modo geral, as frações residuais apresentaram características que as atribuem potencial para a aplicação em cimentos geopoliméricos. No entanto, esse potencial precisaria ser lapidado para ser convertido em desempenho, visto que a estrutura natural dos aluminossilicatos presentes no material está em forma pouco reativa, e a finura das partículas não é a mais adequada para o processo.

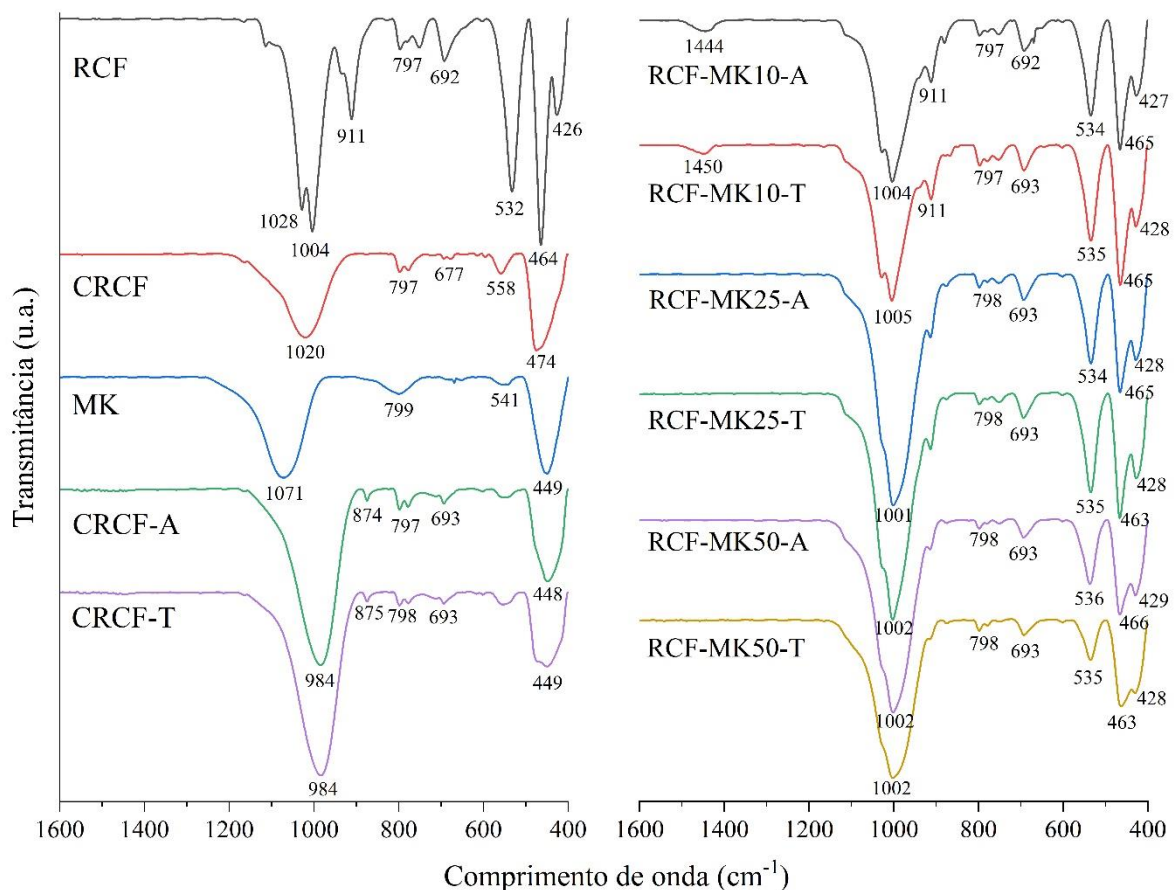
Para o emprego de um precursor formado unicamente de fração(ões) residual(ais) de carvão na síntese de geopolímeros, tratamentos térmico e/ou mecânico seriam necessários para viabilizar a aplicação, tendo em vista as propriedades físico-químicas demandadas pelo precursor no processo e a efetividade dos tratamentos, dos quais foram abordadas nas seções 3.1.4.1 e 3.2.4.1.

## 5.2 PROPRIEDADES DOS CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS

### 5.2.1 Espectroscopia no infravermelho

As bandas de transmitância de FTIR dos precursores e dos cimentos geopoliméricos formulados estão presentes na Figura 16. Para melhor avaliação das transformações nas ligações químicas, foram apresentados apenas os intervalos de comprimento de onda de  $1600\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , visto que as bandas características das ligações de interesse encontram-se nesta faixa (Huang *et al.*, 2018).

Figura 16 - Espectros de transmitância de FTIR dos precursores e cimentos geopoliméricos



Fonte: O autor.

As bandas de transmitância de maior intensidade dos geopolímeros, no intervalo  $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ , correspondem às vibrações de alongamento assimétrico das ligações Si-O-Al e Si-O-Si, características dos geopolímeros (Pradhan, Li e Qian, 2023). O aumento da largura e

da intensidade desta banda indica um maior desenvolvimento das cadeias (Hosseini *et al.*, 2021).

Comparando as formulações elaboradas a partir de RCF com substituições parciais por MK, verificou-se que o aumento da substituição de 10 para 25% resultou em uma maior formação das ligações geopoliméricas, conforme o aumento da intensidade e largura da banda em 1200-900  $\text{cm}^{-1}$ , devido ao MK proporcionar uma maior reatividade ao precursor.

No entanto, ao comparar as substituições de 25 e 50%, o mesmo não ocorreu. O aumento da proporção de MK reduziu a intensidade da banda característica das ligações. As principais justificativas para uma menor formação da estrutura geopolimérica com a substituição por 50% de MK seriam a sua maior relação  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  e menor relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  em comparação às demais.

Como o MK possui uma maior área superficial em relação aos outros precursores, ele demanda mais água para o molhamento, pois suas partículas são naturalmente laminares (Hajimohammadi e Deventer, van, 2016). A água em excesso aumenta a relação  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  e torna o meio menos alcalino, conseqüentemente, as reações de dissolução de hidrólise dos aluminossilicatos são desfavorecidas (Sagoe-Crentsil e Weng, 2007), dificultando o desenvolvimento da estrutura.

E o segundo ponto a considerar, é de que o MK é um material altamente reativo para a geopolimerização, e materiais mais reativos demandam maior quantidade de ativador alcalino (Cong e Cheng, 2021). Considerando que a composição RCF-MK50 apresentou a menor relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 0,52, devido ao MK possuir uma maior concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em sua composição, em relação ao RCF, possivelmente a base de ativador utilizado não tenha sido suficiente para a demanda do precursor, sendo assim necessária uma maior dosagem.

O uso de quantidades elevadas de ativador não é interessante no ponto de vista de uma aplicação prática, pois os ativadores alcalinos são os constituintes financeiramente mais custosos do geopolímero, e os resíduos industriais acabam entrando no processo de síntese como materiais alternativos menos reativos que as matérias primas primárias, como o MK; no entanto, que demandam menos ativador, tornando o produto mais viável para o mercado (Cong e Cheng, 2021; McLellan *et al.*, 2011).

Ao comparar os pares de mesma composição e curas diferentes, verificou-se que as formulações que passaram pela cura térmica apresentaram bandas características nesta região, de 1200-900  $\text{cm}^{-1}$ , semelhantes aos seus pares sem a cura térmica, porém, com menor intensidade e largura. Isto indica que a cura térmica poderia ter resultado em um efeito oposto ao seu propósito, de promover energia adicional para o maior desenvolvimento das reações da

geopolimerização. Esta observação é avaliada mais profundamente em conjunto com as análises de TG das formulações de geopolímeros.

O deslocamento da banda nesta região para uma frequência mais baixa indica uma maior incorporação de tetraedros de alumínio no processo de geopolimerização (Cheng *et al.*, 2018); no entanto, o pico desta banda característica nas formulações contendo RCF e MK provavelmente está deslocado para região 1004-1001  $\text{cm}^{-1}$ , devido à interferência da banda das ligações Si-O da caulinita residual (1004  $\text{cm}^{-1}$ ); logo, esta observação não pode ser usada como indicativo de alteração na ligação.

As bandas características das ligações químicas da estrutura mineral do RCF puderam ser observadas no espectro de FTIR: os picos nas regiões de 790 e 690  $\text{cm}^{-1}$  estão associados às ligações Si-O dos cristais de quartzo (Hosseini *et al.*, 2021); quanto à caulinita, suas bandas estiveram presentes em alta intensidade, com picos nas regiões de 1030 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , relacionados às vibrações das ligações curvadas Si-O, 910  $\text{cm}^{-1}$ , características das vibrações de flexão das ligações Al-OH, 530  $\text{cm}^{-1}$ , das vibrações compostas das ligações Si-O-Al<sup>VI</sup>, e 460  $\text{cm}^{-1}$  e 430  $\text{cm}^{-1}$ , das vibrações de flexão das ligações Si-O (Gao *et al.*, 2020).

A intensidade das bandas das ligações das estruturas cristalinas foi reduzida com o tratamento térmico (CRCF), o que corrobora com os dados da literatura que apontam que o tratamento promove a quebra da estrutura (Zhang e Ling, 2020). A nova banda formada em CRCF, também presente em MK, na faixa 470-450  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde às ligações Si-O no plano, dos tetraedros SiO<sub>4</sub>, que normalmente estão associados à silicatos amorfos (Hosseini *et al.*, 2021). Estas bandas em CRCF muito provavelmente estão relacionadas às ligações dos silicatos gerados a partir da ruptura das ligações das estruturas cristalinas.

Em todas os espectros das amostras de geopolímeros formuladas as bandas características das ligações do quartzo (790 e 690  $\text{cm}^{-1}$ ) foram mantidas, pois, devido à estabilidade da sua estrutura, os silicatos do quartzo não são dissolvidos, apenas mantidos como *filler* na matriz geopolimérica (Wan, Zhang e Zhang, 2020). Quanto às bandas características da caulinita, a grande maioria também foi mantida nas formulações com precursores a base de RCF e MK.

Como a caulinita também possui uma baixa reatividade, ela acaba se mantendo de forma residual no produto (Feng *et al.*, 2023). Quanto às suas bandas características nas regiões de 1030 e 910  $\text{cm}^{-1}$ , ambas acabaram sendo mescladas com a banda das ligações geopoliméricas (1200-900  $\text{cm}^{-1}$ ), ficando menos aparentes na composição de maior formação destas ligações (RCF-MK25) e na de menor concentração de RCF no precursor (RCF-MK50).

As bandas com picos em 1450-1440  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento assimétrico das ligações O-C-O dos grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  (Pradhan, Li e Qian, 2023). Em caso de excesso de sódio na composição e/ou falta de aluminossilicatos reativos, o sódio livre tende a reagir com o  $\text{CO}_2$  atmosférico, formando carbonatos (Hosseini *et al.*, 2021).

A formação da banda característica dos carbonatos apenas em RCF-MK10, e não nas demais composições, indica que o precursor resultante do blend neste teor de 10% de substituição de RCF por MK, não possuiu reatividade suficiente com o ativador para a formação da fase geopolimérica, pois o sódio utilizado na ativação não ficou devidamente ligado à estrutura, ao contrário das demais composições.

### 5.2.2 Termogravimetria

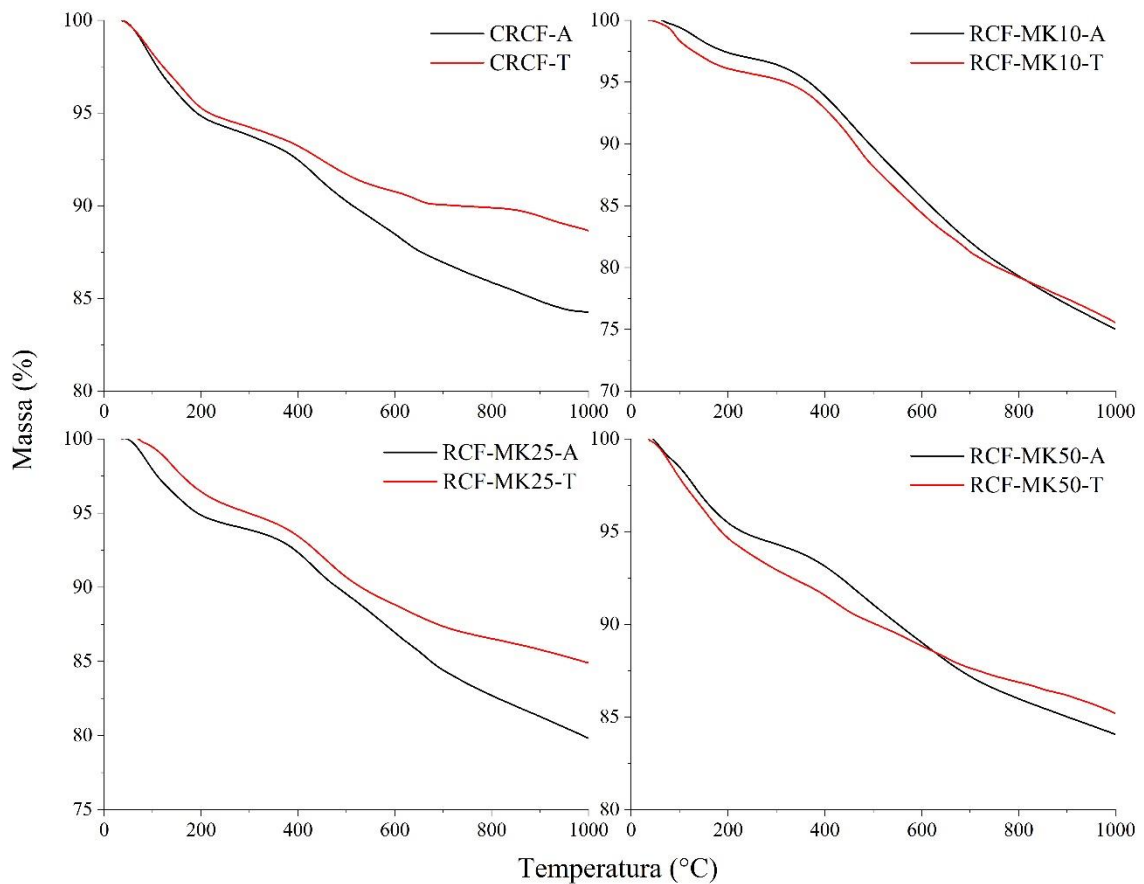
A Figura 17 apresenta as curvas de TG dos cimentos geopoliméricos em atmosfera de nitrogênio. Devido à ausência de atmosfera oxidante, toda a perda de massa ocorre devido à evaporação d'água e desidroxilação das fases presentes.

Sabe-se que a quantidade de água quimicamente ligada à estrutura geopolimérica é diretamente proporcional ou desenvolvimento da sua estrutura (Cheng *et al.*, 2018); no entanto, devido à fase caulinita ainda estar presente de forma residual nas composições onde foi empregado o RCF como precursor, sua desidroxilação oculta a real quantidade de água quimicamente ligada a estrutura geopolimérica.

Como as composições diferem entre si na proporção de RCF, a comparação entre diferentes composições se torna inválida. Entretanto, para os mesmos pares composicionais, que variaram apenas entre condições de cura, a interferência da transformação da caulinita é minimizada.

Durante o período de até 200 °C, ocorre a perda de água livre e fracamente ligada, a partir dos 200 °C inicia a perda da água quimicamente ligada da estrutura geopolimérica (Gultekin e Ramyar, 2022), e após os 400 °C a desidroxilação da caulinita residual do precursor RCF (Zhang e Ling, 2020).

Figura 17 – Curvas de TG dos cimentos geopoliméricos



Fonte: O autor.

Para todas as composições geopoliméricas analisadas, os pares que passaram por cura ambiente apresentaram maior perda de massa no intervalo 200-1000 °C, indicando maior quantidade de água ligada, o que corrobora com as observações realizadas sobre os espectros de FTIR (Figura 16), em que com a cura em condições ambientes, houve um maior desenvolvimento das ligações geopoliméricas, pela maior largura e intensidade da banda característica em 1200-900  $\text{cm}^{-1}$ .

As principais justificativas para o fenômeno observado seriam de que: o excesso de temperatura poderia ter resultado na contração e quebra da estrutura inicial dos géis, agindo opostamente à policondensação, que é responsável pelo desenvolvimento da estrutura geopolimérica (Khale e Chaudhary, 2007); e a evaporação excessiva da água no intervalo de cura térmica poderia ter deixado o meio pobre em moléculas de água livre para o período posterior de cura. Como a água é essencial tanto para a ocorrência das reações de dissolução e hidrólise (Eq. 1 e 2), quanto para a formação da estrutura (Cheng *et al.*, 2018), o período

posterior à cura térmica acabaria sendo menos eficiente no desenvolvimento das reações (Graytee, Sanjayan e Nazari, 2018).

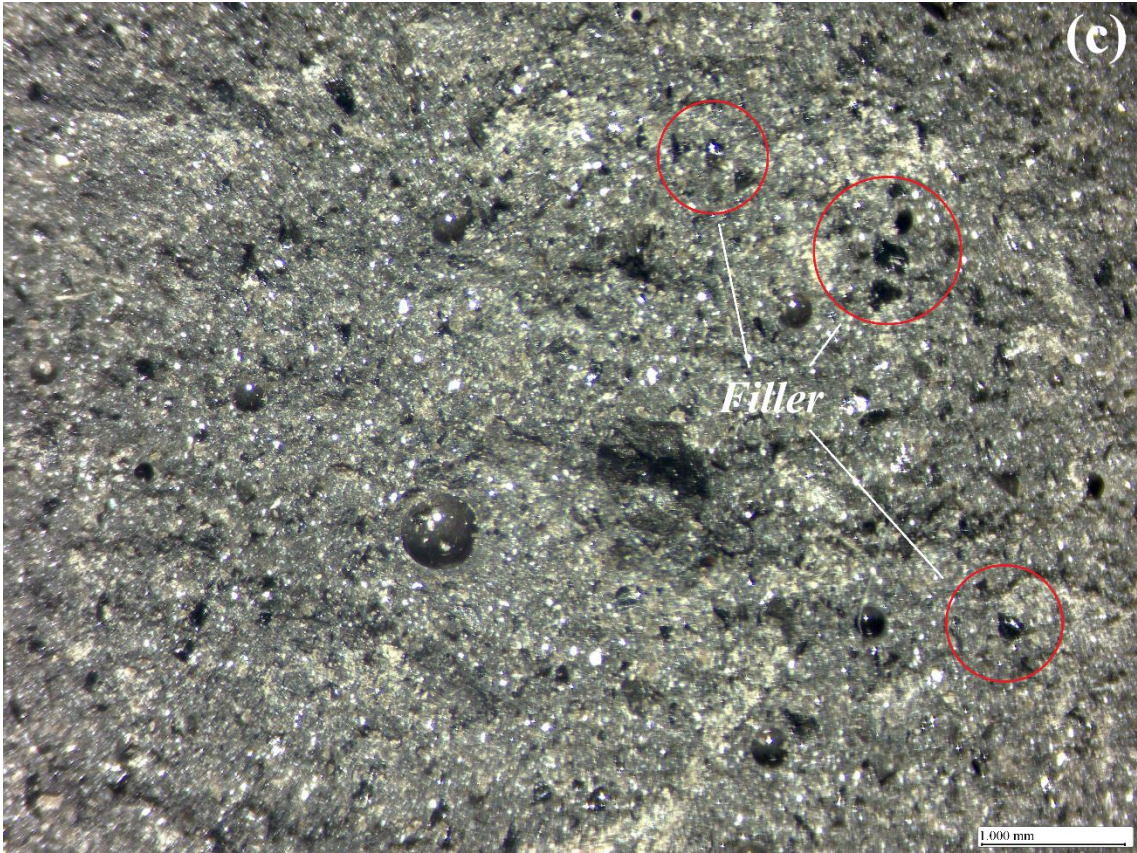
### 5.2.3 Microscopia óptica

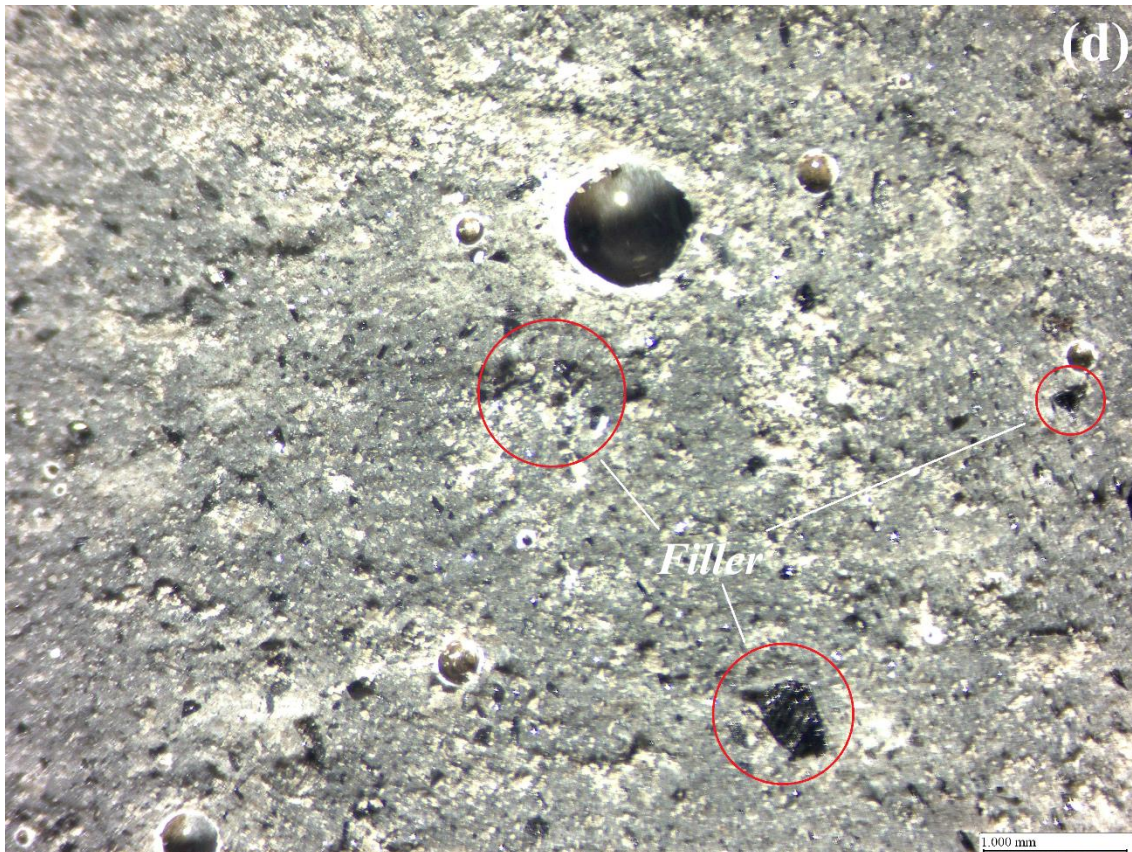
As imagens de microscopia óptica da superfície de ruptura após os testes de resistência à compressão aos 28 d, das formulações que passaram por cura ambiente, estão presentes na Figura 18. Foi verificado que nas composições onde o RCF foi empregado como precursor, houve uma concentração maior de partículas não reagidas, atuando apenas como *filler* na matriz.

As partículas de *filler* muito provavelmente são provenientes dos conteúdos carbonáceos e cristalinos residuais, provenientes do RCF, e de partículas relativamente grandes cujos interiores não tiveram interação com o ativador. Conforme foi verificado no espectro de FTIR dos cimentos geopoliméricos (Figura 16), grande parte das bandas características das ligações das fases cristalinas de RCF foram mantidas no produto.

Figura 18 – Imagens de microscopia óptica de corpos de prova de CRCF-A (a), RCF-MK10-A (b), RCF-MK25-A (c) e RCF-MK50-A (d)







Fonte: O autor.

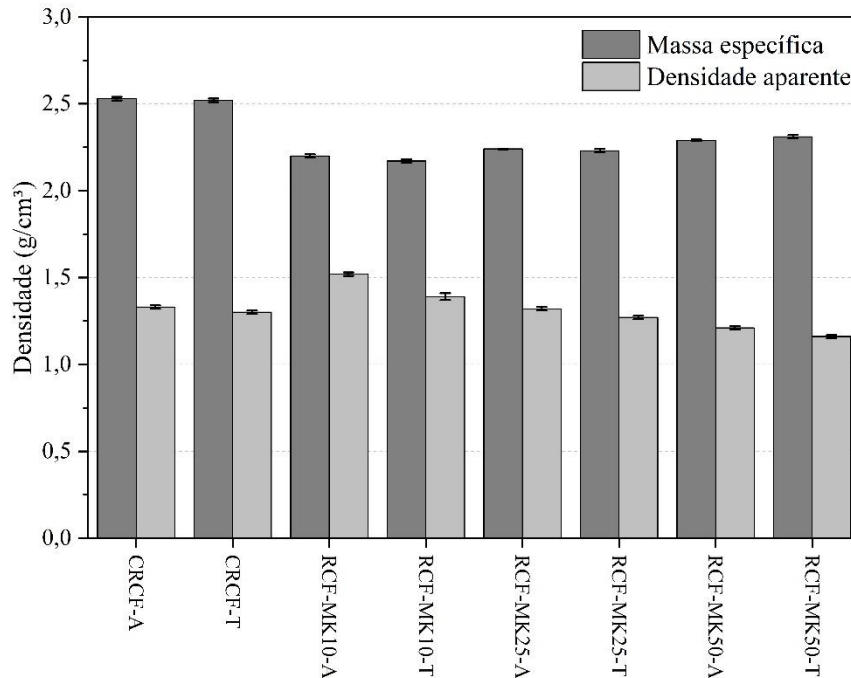
Para a composição a base de CRCF, como o precursor possui menos material inerte, devido aos efeitos do tratamento, quebrando a estrutura cristalina da caulinita e removendo a matéria orgânica, sua matriz como um todo acaba possuindo uma fração reativa maior, portanto, sua superfície acaba ficando mais uniforme, e com menos partículas visualmente não reagidas.

#### 5.2.4 Massa específica, densidade aparente, porosidade e perda de massa em água

Os resultados obtidos nos testes de massa específica e densidade aparente são apresentados na Figura 19. Geopolímeros com ligações mais desenvolvidas tendem a possuir estruturas mais densas (Wazien *et al.*, 2016); no entanto, os resultados das massas específicas não se correlacionam com o desenvolvimento das bandas de FTIR características dos geopolímeros.

A comparação dos resultados de diferentes composições mostra que estes estão mais ligados às massas específicas originais dos precursores utilizados, no caso RCF ( $2,14 \text{ g/cm}^3$ ), CRCF ( $2,62 \text{ g/cm}^3$ ) e MK ( $2,71 \text{ g/cm}^3$ ), pois as formulações mais concentradas no precursor mais leve (RCF) apresentaram menores massas específicas finais, e vice-versa.

Figura 19 - Resultados dos testes de massa específica e densidade aparente dos cimentos geopoliméricos



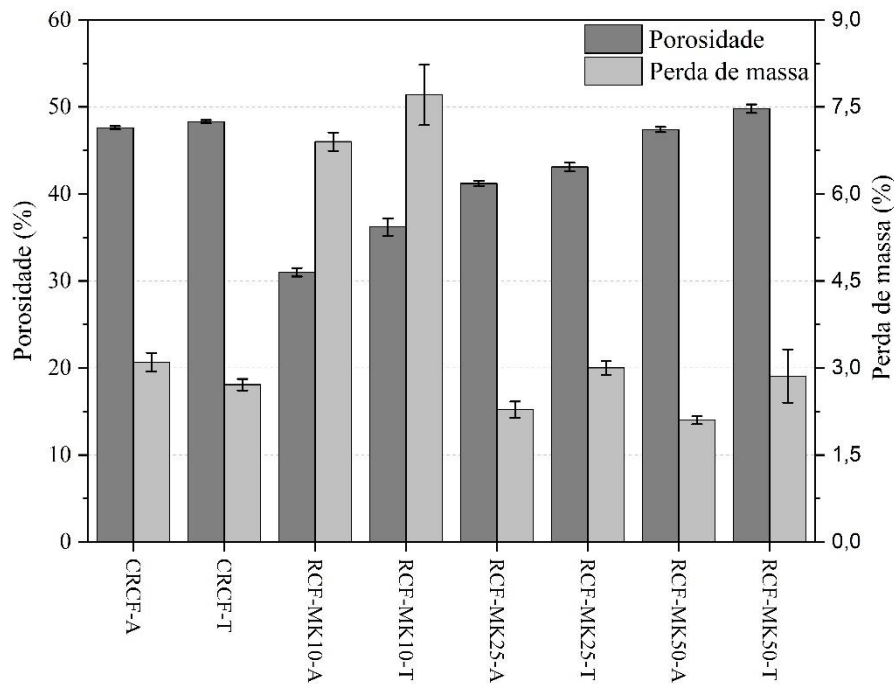
Fonte: O autor.

Com base nos resultados de densidade aparente, foram calculadas as porosidades dos cimentos geopoliméricos, expostos na Figura 20. Junto a estes dados, são apresentadas as perdas de massa dos corpos de prova ao passarem pela preparação dos ensaios de densidade e porosidade, que inclui um processo de submersão em água fervente durante 5 h, e 24 h em água à temperatura ambiente.

Geopolímeros com ligações adequadas possuem boa estabilidade em meio aquoso, enquanto aqueles que não geopolimerizaram adequadamente tendem a apresentar trincas e perda de matéria quando submersos em água (Pu *et al.*, 2022). Portanto, a estabilidade mássica dos corpos de prova durante este teste foi adotada como um indicativo de geopolimerização e da força de ligação dos geopolímeros formados.

Quanto aos resultados de porosidade, as formulações que passaram por cura térmica se demonstraram mais porosas e com menor densidade aparente em relação aos seus pares de mesma composição, que passaram apenas por cura a temperatura ambiente. Este fenômeno está ligado à evaporação acelerada da água durante o período em temperatura elevada, que resulta em uma maior geração de poros na matriz (Ponomar *et al.*, 2022);

Figura 20 - Resultados dos cálculos de porosidade aparente dos cimentos geopoliméricos e perdas de massa em água



Fonte: O autor.

A predisposição no desenvolvimento de porosidade nas formulações seguiu a mesma tendência da relação A/S nas composições, visto que os resultados de porosidade seguiram na ordem: RCF-MK10 ( $A/S = 0,37$ ) < RCF-MK25 ( $A/S = 0,39$ ) < CRCF ( $A/S = 0,44$ ) < RCF-MK50 ( $A/S = 0,50$ ). Ou seja, o desenvolvimento dos poros muito provavelmente está associado ao excesso de água não ligada que evaporou durante a cura.

Estes excessos de água foram necessários para a obtenção da trabalhabilidade de pasta nas misturas, visto que os precursores utilizados possuem diferentes áreas superficiais: RCF ( $3,73 \text{ m}^2/\text{g}$ ), CRCF ( $11,45 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e MK ( $19,04 \text{ m}^2/\text{g}$ ), afinal, as formulações com precursores de maior área superficial demandam maior quantidade de líquido para que ocorra o molhamento das partículas (Hajimohammadi e Van Deventer, 2016).

Quanto aos resultados de perda de massa no processo em água, as formulações apresentaram resultados próximos, na ordem de 2-3%, demonstrando forças de ligação semelhantes, com exceção da composição RCF-MK10, que obteve valores de  $6,90\% \pm 0,16\%$  (RCF-MK10-A) e  $7,71\% \pm 0,52\%$  (RCF-MK10-T).

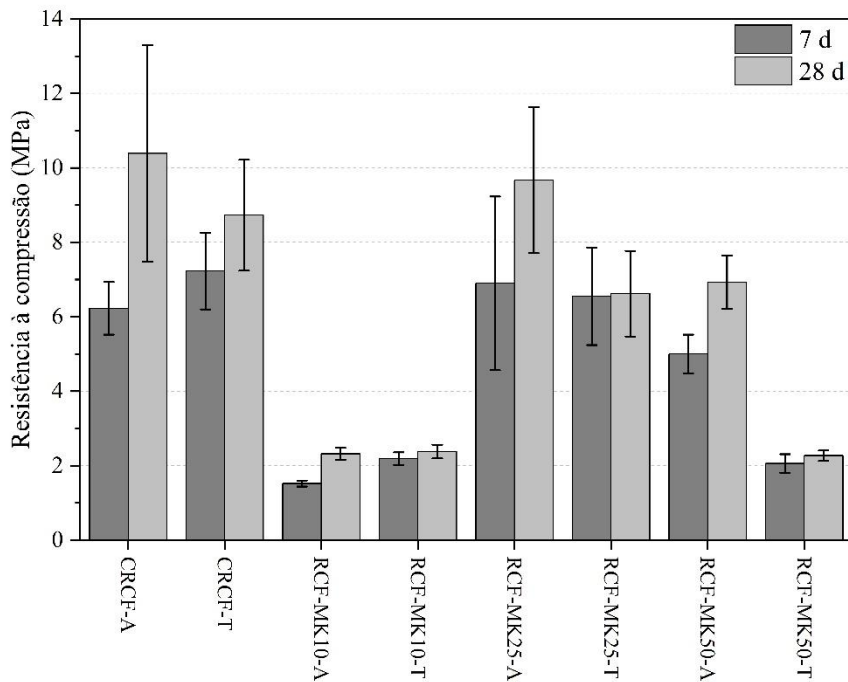
A perda de massa discrepante das demais se deu principalmente pela liberação de eflorescências, proveniente da carbonatação do sódio não ligado à matriz, conforme detectado na análise de FTIR (Figura 16) pelas bandas em  $1450\text{-}1440 \text{ cm}^{-1}$ , e da perda de frações do

material. Esta perda acentuada corrobora com a menor intensidade de banda característica dos geopolímeros ( $1200-900\text{ cm}^{-1}$ ) da análise de FTIR desta composição, demonstrando a má ligação geopolimérica ocorrida para esta composição, indicando que a substituição do RCF pelo MK na proporção de 10% não foi suficiente para proporcionar aluminossilicatos reativos.

### 5.2.5 Resistência à compressão

A resistência à compressão é a principal característica estudada pela maioria dos pesquisadores para avaliar a aplicabilidade de materiais para a indústria de construção civil. Diferentes aplicações como materiais estruturais ou argamassas de revestimento demandam níveis específicos de resistência. Além de que a resistência à compressão é um grande indicativo do desenvolvimento da estrutura geopolimérica, visto que estruturas com ligações mais bem desenvolvidas apresentam maiores níveis de resistência (Mabroum *et al.*, 2020). Os resultados de resistência à compressão obtidos para as formulações de cimentos geopoliméricos estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Resistências à compressão dos corpos de prova de cimentos geopoliméricos (descritos na Tabela 5)



Fonte: O autor.

O tratamento térmico da fração residual de rejeitos de carvão a 700 °C, solução comumente apresentada pela literatura, resultou na maior resistência à compressão aos 28 d, de  $10,39 \pm 2,91$  MPa, para CRCF-A. No entanto, a composição RCF-MK25-A, com substituição mássica de 25% do RCF por MK, apresentou  $9,67 \pm 1,96$  MPa de resistência, uma redução média de apenas 6,9%, demonstrando que a solução proposta neste estudo, de complementação do sistema composicional por meio de blendagem com MK, pode alcançar resultados finais, em termos mecânicos, semelhantes ao tratamento térmico, porém, sem a demanda adicional de energia e a liberação de gases tóxicos associadas à combustão do resíduo.

Para o menor período de cura analisado, os 7 d, RCF-MK25-A apresentou uma resistência acima de CRCF-A, com  $6,90 \pm 2,33$  MPa e  $6,23 \pm 0,71$  MPa, respectivamente, o que indica que a complementação com MK é uma alternativa possivelmente superior ao tratamento térmico para um desenvolvimento inicial das propriedades mecânicas, para aplicações que demandem menos tempo de cura.

A comparação dos resultados de resistência à compressão das diferentes formulações, com seus espectros de FTIR (Figura 16), mostra que há uma correlação entre as magnitudes das resistências e as intensidades das bandas características das ligações geopoliméricas ( $1200-900\text{ cm}^{-1}$ ), indicando que o desenvolvimento da propriedade está associado ao da estrutura.

Como nos espectros de FTIR das formulações a base de RCF e de MK, as bandas das ligações geopoliméricas estão sobrepostas com as bandas de vibração das ligações Si-O da caulinita residual, na região de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , a comparação destas com as formulações de CRCF acabam sendo inválidas neste quesito.

Dentre as três substituições de RCF por MK avaliadas, em 10, 25 e 50%, os resultados evidenciaram que uma maior substituição não resulta necessariamente em melhores propriedades mecânicas. Para a composição RCF-MK10, suas formulações apresentaram resistência abaixo de 2,5 MPa nos períodos de cura analisados. Este fato, em conjunto com as observações feitas sobre as análises de FTIR (seção 5.2.1) e de perda de massa (seção 5.2.4), demonstram que a substituição do RCF por MK na proporção de 10% não foi suficiente para atribuir uma reatividade adequada ao precursor, impossibilitando sua aplicação.

A composição RCF-MK25 apresentou propriedades ótimas dentre as três substituições, sendo superior à RCF-MK50. De acordo com os resultados de FTIR, a substituição de RCF por MK em 25% teria resultado em uma melhor formação das ligações geopoliméricas em comparação a substituição de 50%. Pois, conforme mencionado na seção 5.2.1, RCF-MK50 apresentou a maior relação  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ , que reduz a alcalinidade do meio e

dificulta a geopolimerização (Sagoe-Crentsil e Weng, 2007), e a menor relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que auxiliaria na estabilização das cargas dos íons de Al e formação da estrutura (Beersaerts *et al.*, 2021).

Além destes pontos, a composição RCF-MK50 também possui a menor relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que tende a ser diretamente proporcional ao desenvolvimento das propriedades mecânicas, visto que as ligações Si-O dos geopolímeros são mais fortes que às ligações Al-O (Singh *et al.*, 2015). Como o MK apresenta uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  naturalmente inferior ao RCF, o aumento da substituição acaba por reduzir esta relação no produto.

De um modo geral, a cura térmica dos cimentos geopoliméricos não desempenhou conforme o esperado, visto que esta prática vem como uma alternativa para acelerar as reações químicas dos precursores menos reativos, aprimorando as propriedades mecânicas e tornando-os mais viáveis para a aplicação (Tian *et al.*, 2020). No entanto, na maioria dos casos, as formulações que passaram por cura térmica apresentaram resistências abaixo de seus pares de mesma composição que foram curados em condições ambientes.

Dois principais mecanismos estariam atuando nessa queda de resistência pela cura térmica: a menor formação da estrutura geopolimérica, conforme demonstrada nas análises de FTIR, pela menor intensidade da banda das ligações geopoliméricas ( $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ), e de TG, pela menor quantidade de água quimicamente ligada; e a maior porosidade nas formulações, visto que materiais mais porosos tendem a apresentar menores níveis de resistência (Provis, Palomo e Shi, 2015).

### 5.2.6 Possíveis aplicações e perspectivas futuras

As formulações de maior desempenho em termos mecânicos, CRCF-A e RCF-MK25-A, apresentaram resistências à compressão aos 28 d de  $10,39 \pm 2,91$  MPa e  $9,67 \pm 1,96$  MPa, respectivamente. Ambas poderiam ser empregadas como produtos cimentícios em aplicações onde não há necessidade de elevada resistência mecânica, como por exemplo: construção de bases de estradas (Koshy *et al.*, 2019), estabilização do solo (Zhang *et al.*, 2015), argamassas de revestimento (Buruberry, Seabra e Labrincha, 2015) e rejuntas (Guo *et al.*, 2022).

Apesar destas formulações terem apresentado resistências mecânicas satisfatórias para determinadas aplicações, em termos absolutos, elas ainda não são consideradas de alta resistência. A Tabela 9 traz um comparativo da propriedade de resistência à compressão das formulações obtidas neste estudo, com dados da literatura de cimentos geopoliméricos sintetizados a partir de precursores semelhantes, e suas condições de síntese reportadas pelos

autores, bem como os diâmetros mediano ( $d_{50}$ ) e máximo ( $d_{100}$ ) de partículas, quando informados.

Tabela 9 - Comparativo das propriedades de resistência à compressão de diferentes cimentos geopoliméricos

Referência	Condições de síntese reportadas	Resistências à compressão aos 28 d
O autor	Fração residual fina de carvão: com tratamento térmico a 700 °C; sem tratamento e com substituições de 10, 25 e 50% por MK	2-10 MPa
Vargas et al. (2011)	Resíduo de carvão tratado mecanicamente ( $d_{100} < 44 \mu\text{m}$ ) e termicamente a 800 °C por 3h, relações Na/Al em 0,8-1,2	47-62 MPa
Gultekin e Ramyar (2022)	Cinzas volante ( $d_{50} = 25,6 \mu\text{m}$ ) e argila queimada ( $d_{50} = 13,2 \mu\text{m}$ ), com concentrações de $\text{Na}_2\text{O}$ em 4, 8 e 12%	1-66 MPa
Cheng et al. (2018)	Resíduo de carvão tratado mecanicamente ( $d_{100} < 100 \mu\text{m}$ ) e termicamente a 700 °C por 2h, ativado com NaOH 8-16 M e relação A/S 0,28-0,40	20-70 MPa
Huang et al. (2018)	Resíduo de carvão tratado mecanicamente, com área superficial de 400 $\text{m}^2/\text{kg}$ , e termicamente a 700 °C, com substituições de 20-50% por escória de alto-forno e 2,5-20% por cal	20-60 MPa
Li, Z. et al. (2021)	Resíduo de carvão tratado mecanicamente ( $d_{50} = 9-17 \mu\text{m}$ ) e termicamente a 600-900 °C, com substituição de 50% por escória de alto-forno	17-26 MPa
Tian et al. (2020)	Resíduo de mineração de cobre tratado mecanicamente ( $d_{50} = 8,7 \mu\text{m}$ ), com substituição de 10% por cinzas volante	10-37 MPa
Guo et al. (2022)	Resíduo de carvão tratado mecanicamente ( $d_{50} = 8 \mu\text{m}$ ), com substituições de 10% por cinzas volante e 30-50% por escória de alto-forno	5-11 MPa

Para o aumento da resistência à compressão dos cimentos geopoliméricos a base da fração residual fina de rejeito de carvão, e conseqüentemente da sua gama de aplicabilidades, como de materiais de construção específicos que demandam valores superiores a 25 MPa (ABNT, 1991), outras intervenções podem ser futuramente avaliadas, principalmente o tratamento mecânico por moagem. Visto que o  $d_{50}$  do RCF é de cerca de 150  $\mu\text{m}$ , acima dos tamanhos de partículas medianos reportados na literatura para geopolímeros de maior resistência, na faixa 5-25  $\mu\text{m}$ , conforme a Tabela 9.

Além do tratamento mecânico, outras intervenções para a obtenção de ganhos nas propriedades mecânicas, que não envolveriam a queima do resíduo, também poderiam ser

futuramente avaliadas. Como um tratamento químico, para a remoção das fases não reativas (Ranjbar *et al.*, 2020), a utilização de um aditivo, para auxiliar na trabalhabilidade das misturas e reduzir a relação A/S (Cheng *et al.*, 2018), e a adição de cálcio ativo, para a formação de cimentos binários (Huang *et al.*, 2018).

## 6 CONCLUSÃO

A síntese de cimentos geopoliméricos é considerada uma promissora rota de valorização para resíduos de carvão. Neste contexto, uma nova abordagem foi desenvolvida visando o melhor aproveitamento das características do resíduo conforme ele é gerado. Por meio da perspectiva de uso de frações residuais seletivas de rejeito de carvão, obteve-se um material naturalmente fino para a aplicação, proveniente de um processo de flotação, sem a demanda de tratamento mecânico.

As características das frações residuais de rejeito carvão demonstram potencial para a aplicação, em razão dos elevados teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . No entanto, a estrutura natural destes óxidos possui baixa reatividade, devido à predominância de fases cristalinas como quartzo, caulinita e ilita, que demandam alguma intervenção para a aplicação como precursor para geopolímeros.

Cimentos geopoliméricos foram sintetizados utilizando duas rotas para incremento da reatividade do precursor, o tratamento térmico convencional, e uma solução alternativa, a complementação do sistema composicional por meio da blendagem com metacaulim (MK). A substituição de 25% em massa do resíduo por este material de alta reatividade resultou em um geopolímero com desenvolvimento estrutural e propriedades mecânicas semelhantes às aquelas obtidas com o resíduo termicamente tratado, demonstrando que a solução proposta pode ser uma alternativa viável, com menor demanda por energia e sem os impactos ambientais associados à queima do resíduo.

A substituição do resíduo pelo MK demonstrou comportamento semelhante a uma curva em “U” invertido, onde a substituição de 10% em massa se demonstrou ineficiente, devido à falta de aluminossilicatos reativos, a de 50%, excessiva, pela maior demanda de água de mistura e de álcalis para a reação, e a de 25%, ideal para o desenvolvimento da estrutura e das propriedades mecânicas, dentro das bases composicionais empregadas.

Os produtos cimentícios obtidos a partir das cinzas do resíduo e da substituição em 25% em massa por MK apresentaram propriedades mecânicas satisfatórias para determinadas aplicações, no entanto, ainda há espaço para pesquisas futuras avaliarem novas rotas processuais e desenvolverem abordagens multidisciplinares visando a redução das barreiras da circularidade mineral para o setor carbonífero, como questões de segurança e toxicidade do produto, e viabilidade econômica da aplicação.

## REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 5732 - Cimento Portland Comun.** Rio de Janeiro - BR: [s.n.].
- ACHARYA, B. S.; KHAREL, G. Acid mine drainage from coal mining in the United States – An overview. **Journal of Hydrology**, v. 588, p. 125061, 2020.
- ACORDI, J. *et al.* Waste valorization of coal mining waste from a circular economy perspective: A Brazilian case study based on environmental and physicochemical features. **Resources Policy**, v. 80, 1 jan. 2023.
- AKINYEMI, B. A.; ALABA, P. A.; RASHEDI, A. **Selected performance of alkali-activated mine tailings as cementitious composites: A review** **Journal of Building Engineering** Elsevier Ltd, , 1 jun. 2022.
- ANDREOLA, A. **Avaliação dos atributos químicos de um solo construído pós-mineração de carvão no município de Lauro Müller, SC.** Lages, SC - Brasil: Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), 2001.
- ASTM. **C33/C33M - 18: Standard Specification for Concrete Aggregates.** West Conshohocken, PA. United States: [s.n.].
- ASTM. **C373 - 18: Standard Test Methods for Determination of Water Absorption and Associated Properties by Vacuum Method for Pressed Ceramic Tiles and Glass Tiles and Boil Method for Extruded Ceramic Tiles and Non-tile Fired Ceramic Whiteware Products.** West Conshohocken, PA. United States: [s.n.].
- BEERSAERTS, G. *et al.* Rheology of an alkali-activated Fe-rich slag suspension: Identifying the impact of the activator chemistry and slag particle interactions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 561, p. 120747, 2021.
- BIAN, Z. *et al.* **The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes** **Science** American Association for the Advancement of Science, , 10 ago. 2012.
- BURUBERRI, L. H.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 252–260, 2015.
- CHENG, Y. *et al.* Preparation and characterization of coal gangue geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 187, p. 318–326, 2018.
- CHHAIBA, S. *et al.* Characterization and hydration of cements and pastes obtained from raw mix containing Moroccan oil shale and coal waste as a raw material. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 539–549, 2018.
- CONG, P.; CHENG, Y. **Advances in geopolymer materials: A comprehensive review** **Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)** Chang'an University, , 1 jun. 2021.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. **Journal of thermal analysis**, v. 37, n. 8, p. 1633–1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer Cement. A review. **Geopolymer Institute**, p. 1–11, 1 jan. 2013.

DEMIE, S. *et al.* **Effects of curing temperature and superplasticizer on workability and compressive strength of self-compacting geopolymer concrete** 2011 National Postgraduate Conference. **Anais...** 2011

DIAMANTE ENERGIA. **Relatório de emissões atmosféricas e qualidade do ar: Complexo termoeletrico Jorge Lacerda**. Capivari de Baixo, Santa Catarina - BR: [s.n.].

FENG, M. *et al.* Recent progress in synthesis of zeolite from natural clay. **Applied Clay Science**, v. 243, p. 107087, 2023.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements☆. **Fuel**, v. 82, n. 18, p. 2259–2265, 2003.

FRÍAS, M. *et al.* Effect of activated coal mining wastes on the properties of blended cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 5, p. 678–683, 2012.

GAO, H. *et al.* A bifunctional hierarchical porous kaolinite geopolymer with good performance in thermal and sound insulation. **Construction and Building Materials**, v. 251, p. 118888, 2020.

GAO, S. *et al.* Utilization of coal gangue as coarse aggregates in structural concrete. **Construction and Building Materials**, v. 268, p. 121212, 2021.

GARCÍA-GIMÉNEZ, R. *et al.* Freeze-thaw effect on the durability of binary cements containing activated coal-mining waste. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 140–149, 2018.

GRAYTEE, A.; SANJAYAN, J. G.; NAZARI, A. Development of a high strength fly ash-based geopolymer in short time by using microwave curing. **Ceramics International**, v. 44, n. 7, p. 8216–8222, 2018.

GROPPO, J. 1 - An introduction to the nature of coal. *Em*: ROBL, T.; OBERLINK, A.; JONES, R. (Eds.). . **Coal Combustion Products (CCP's)**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2017. p. 3–20.

GULTEKIN, A.; RAMYAR, K. Effect of curing type on microstructure and compressive strength of geopolymer mortars. **Ceramics International**, v. 48, n. 11, p. 16156–16172, 2022.

GUO, L. *et al.* Preparation of coal gangue-slag-fly ash geopolymer grouting materials. **Construction and Building Materials**, v. 328, p. 126997, 2022.

HAJIMOHAMMADI, A.; DEVENTER, J. S. J. VAN. Dissolution behaviour of source materials for synthesis of geopolymer binders: A kinetic approach. **International Journal of Mineral Processing**, v. 153, p. 80–86, 2016.

HE, J. *et al.* Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, p. 108–118, 2013.

HE, X. *et al.* **Mine tailings-based geopolymers: A comprehensive review** **Ceramics International** Elsevier Ltd, , 1 set. 2022.

HOSSEINI, S. *et al.* Mechanochemically activated bottom ash-fly ash geopolymer. **Cement and Concrete Composites**, v. 118, p. 103976, 2021.

HUANG, G. *et al.* Improving strength of calcinated coal gangue geopolymer mortars via increasing calcium content. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 760–768, 2018.

IZQUIERDO, M. *et al.* Coal fly ash-slag-based geopolymers: Microstructure and metal leaching. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 561–566, 2009.

KALINKIN, A. M. *et al.* Geopolymerization behavior of Cu–Ni slag mechanically activated in air and in CO<sub>2</sub> atmosphere. **International Journal of Mineral Processing**, v. 112–113, p. 101–106, 2012.

KARIMAEI, M. *et al.* Mechanical performance of green concrete produced with untreated coal waste aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 233, p. 117264, 2020.

KARIMIPOUR, A. Effect of untreated coal waste as fine and coarse aggregates replacement on the properties of steel and polypropylene fibres reinforced concrete. **Mechanics of Materials**, v. 150, p. 103592, 2020.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 3, p. 729–746, 2007.

KINNUNEN, P. *et al.* A review of circular economy strategies for mine tailings. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 8, 1 jun. 2022.

KINNUNEN, P. H.-M.; KAKSONEN, A. H. Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization. **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 153–160, 2019.

KIVENTERÄ, J. *et al.* Mine tailings as a raw material in alkali activation: A review. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 27, n. 8, p. 1009–1020, 2020.

KOSHY, N. *et al.* Synthesis and characterization of geopolymers derived from coal gangue, fly ash and red mud. **Construction and Building Materials**, v. 206, p. 287–296, 2019.

KOTARSKA, I.; MIZERA, B.; STEFANEK, P. **Mining Waste in the Circular Economy - Idea Versus Reality** E3S Web of Conferences. **Anais...EDP Sciences**, 26 jun. 2018

KUENZEL, C.; RANJBAR, N. Dissolution mechanism of fly ash to quantify the reactive aluminosilicates in geopolymerisation. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 150, p. 104421, 2019.

- KUMAR, S.; KUMAR, R. Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. **Ceramics International**, v. 37, n. 2, p. 533–541, 2011.
- LÈBRE, E.; CORDER, G.; GOLEV, A. The Role of the Mining Industry in a Circular Economy - A Framework for Resource Management at the Mine Site Level. **Journal of Industrial Ecology**, v. 21, 15 maio 2017.
- LEKSHMI, S.; SUDHAKUMAR, J.; THOMAS, S. Application of clay in geopolymer system: A state-of-the-art review. **Materials Today: Proceedings**, 2023.
- LEMOUGNA, P. N. *et al.* Study on the development of inorganic polymers from red mud and slag system: Application in mortar and lightweight materials. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 486–495, 2017.
- LI, D. *et al.* The influence of alkalinity on activation and microstructure of fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 6, p. 881–886, 2000.
- LI, J. *et al.* Prospective application of coal gangue as filler in fracture-healing behavior of asphalt mixture. **Journal of Cleaner Production**, v. 373, p. 133738, 2022.
- LI, J. *et al.* Alkaline-thermal activated electrolytic manganese residue-based geopolymers for efficient immobilization of heavy metals. **Construction and Building Materials**, v. 298, p. 123853, 2021.
- LI, Z. *et al.* Effect of particle size and thermal activation on the coal gangue based geopolymer. **Materials Chemistry and Physics**, v. 267, p. 124657, 2021.
- LIU, S. *et al.* Performance enhancement of modified asphalt via coal gangue with microstructure control. **Construction and Building Materials**, v. 367, p. 130287, 2023.
- LIZCANO, M. *et al.* Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 6, p. 2607–2616, 2012.
- LOTTERMOSER, B. G. **Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts**. 3. ed. Berlin: Springer, 2010.
- MA, H. *et al.* Study on compressive strength and durability of alkali-activated coal gangue-slag concrete and its mechanism. **Powder Technology**, v. 368, p. 112–124, 2020.
- MABROUM, S. *et al.* **Mine wastes based geopolymers: A critical review** **Cleaner Engineering and Technology** Elsevier Ltd, , 1 dez. 2020.
- MARAGKOS, I.; GIANNOPOULOU, I. P.; PANIAS, D. Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 2, p. 196–203, 2009.
- MARJANOVIĆ, N. *et al.* Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation. **Construction and Building Materials**, v. 57, p. 151–162, 2014.

MCLELLAN, B. C. *et al.* Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 9, p. 1080–1090, 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Carvão nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Porto Alegre, RS - Brasil: [s.n.].

MODARRES, A.; AYAR, P. Coal waste application in recycled asphalt mixtures with bitumen emulsion. **Journal of Cleaner Production**, v. 83, p. 263–272, 2014.

MODARRES, A.; RAHMANZADEH, M. Application of coal waste powder as filler in hot mix asphalt. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 476–483, 2014.

MODARRES, A.; RAHMANZADEH, M.; AYAR, P. Effect of coal waste powder in hot mix asphalt compared to conventional fillers: mix mechanical properties and environmental impacts. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 262–268, 2015.

NATH, P.; SARKER, P. K. Use of OPC to improve setting and early strength properties of low calcium fly ash geopolymer concrete cured at room temperature. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 205–214, 2015.

NEMATOLLAHI, B. *et al.* **Hardened Properties of 3D Printable ‘One-Part’ Geopolymer for Construction Applications** (T. Wangler & R. J. Flatt, Eds.) First RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication – Digital Concrete 2018. **Anais...** Cham: Springer International Publishing, 2019

NOVAIS, R. M. *et al.* Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers. **Waste Management**, v. 52, p. 245–255, 2016.

OH, J. E. *et al.* The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 189–196, 2010.

PONOMAR, V. *et al.* **An overview of the utilisation of Fe-rich residues in alkali-activated binders: Mechanical properties and state of iron** **Journal of Cleaner Production** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2022.

PRADHAN, P. *et al.* **Factors affecting production and properties of self-compacting geopolymer concrete – A review** **Construction and Building Materials** Elsevier Ltd, , 15 ago. 2022.

PRADHAN, S.; LI, Z.; QIAN, S. A thermo-mechano-chemical activation technique to use quartz rich marine clay for one-part geopolymer preparation. **Cement and Concrete Composites**, v. 140, p. 105057, 2023.

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 110–125, 2015.

PU, S. *et al.* Water resistance of fly ash phosphoric acid-based geopolymer. **Developments in the Built Environment**, v. 12, p. 100093, 2022.

- PUDASAINEE, D.; KURIAN, V.; GUPTA, R. 2 - Coal: Past, Present, and Future Sustainable Use. *Em: LETCHER, T. M. (Ed.). . Future Energy (Third Edition)*. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 21–48.
- RANJBAR, N. *et al.* Hardening evolution of geopolymers from setting to equilibrium: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 114, p. 103729, 2020.
- RAO, S. R. **Surface chemistry of froth flotation: Volume 1: Fundamentals**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013.
- ROCHA, T. DA S. *et al.* Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>). **Construction and Building Materials**, v. 178, p. 453–461, 2018.
- SAGOE-CRENTSIL, K.; WENG, L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 3007–3014, 2007.
- SANDE, J. VAN DE *et al.* Upcycling of non-ferrous metallurgy slags: Identifying the most reactive slag for inorganic polymer construction materials. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 154, p. 104627, 2020.
- SHEHATA, N. *et al.* **Geopolymer concrete as green building materials: Recent applications, sustainable development and circular economy potentials** *Science of the Total Environment* Elsevier B.V., , 25 ago. 2022.
- SIECESC. **Carvão Mineral - Dados Estatísticos - Ano 2022**. [s.l: s.n.].
- SILVA, M. G. *et al.* Impact of greenhouse gases on surface coal mining in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 193, p. 206–216, 2018.
- SIMON, S. *et al.* The fate of iron during the alkali-activation of synthetic (CaO-)FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> slags: An Fe K-edge XANES study. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 5, p. 2107–2118, 1 maio 2018.
- SINGH, B. *et al.* Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 78–90, 2015.
- SKARIAH THOMAS, B. *et al.* **Geopolymer concrete incorporating recycled aggregates: A comprehensive review** *Cleaner Materials* Elsevier Ltd, , 1 mar. 2022.
- STRUBLE, L. J. *et al.* **Geopolymer Binder Systems**. [s.l.] ASTM International, 2013.
- SWADDLE, T. W. Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 219–221, p. 665–686, 2001.
- TANG, Q. *et al.* Characterization of heavy metals in coal gangue-reclaimed soils from a coal mining area. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 186, p. 1–11, 2018.
- TAYEBI-KHORAMI, M. *et al.* **Re-thinking mining waste through an integrative approach led by circular economy aspirations** *Minerals* MDPI AG, , 1 maio 2019.

- TIAN, X. *et al.* Effects of curing temperature on the compressive strength and microstructure of copper tailing-based geopolymers. **Chemosphere**, v. 253, p. 126754, 2020.
- UNIS AHMED, H. *et al.* **Geopolymer concrete as a cleaner construction material: An overview on materials and structural performances** *Cleaner Materials* Elsevier Ltd, , 1 set. 2022.
- VARGAS, A. S. DE *et al.* The effects of Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 6, p. 653–660, 2011.
- WAN, Q.; ZHANG, Y.; ZHANG, R. Using mechanical activation of quartz to enhance the compressive strength of metakaolin based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 111, p. 103635, 2020.
- WANG, H.; LI, H.; YAN, F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 268, n. 1, p. 1–6, 2005.
- WAZIEN, A. Z. W. *et al.* Strength and Density of Geopolymer Mortar Cured at Ambient Temperature for Use as Repair Material. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 133, n. 1, p. 012042, 2016.
- WEILER, J. *et al.* Processamento de rejeitos de carvão e redução do impacto ambiental. **AUGMDOMUS**, v. 6, p. 80–94, 2016.
- WILLS, B. A.; FINCH, J. A. **Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery**. 8. ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2016.
- XIAO, M.; JU, F.; HE, Z. Research on shotcrete in mine using non-activated waste coal gangue aggregate. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, p. 120810, 2020.
- XIE, Z.; XI, Y. Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 9, p. 1245–1249, 2001.
- XU, H.; DEVENTER, J. S. J. VAN. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, n. 3, p. 247–266, 2000.
- YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; DEVENTER, J. S. J. VAN. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 9, p. 1688–1697, 2005.
- YUANYUAN, Z. *et al.* Investigation of combustion characteristics and kinetics of coal gangue with different feedstock properties by thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, v. 614, p. 137–148, 2015.
- ZHANG, J.-B. *et al.* Acid activation for pre-desilicated high-alumina fly ash. **Fuel Processing Technology**, v. 151, p. 64–71, 2016.

ZHANG, M. *et al.* Calcium-free geopolymer as a stabilizer for sulfate-rich soils. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 199–207, 2015.

ZHANG, Y.; LING, T.-C. Reactivity activation of waste coal gangue and its impact on the properties of cement-based materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 234, p. 117424, 2020.

ZHAO, Y. *et al.* Eco-friendly treatment of coal gangue for its utilization as supplementary cementitious materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 285, p. 124834, 2021.

ZHAO, Y. *et al.* Toward understanding the activation and hydration mechanisms of composite activated coal gangue geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 318, p. 125999, 2022.

ZHOU, M.; WANG, Z. Analysis of coal gangue used to produce green materials. **Science Technology Engineering**, v. 7, n. 7, p. 1443–1445, 2007.

ZOCHE, J. J. *et al.* Technosols in coal mining areas: Viability of combined use of agro-industry waste and synthetic gypsum in the restoration of areas degraded. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 13, p. 100618, 2023.