

CONTENÇÃO DE EFLUENTES TÓXICOS EM GEOPOLÍMEROS SINTETIZADOS COM CINZAS PESADAS E METACAULIM

Rozineide A. Antunes Boca Santa¹(roosebs@gmail.com.br), Patrícia B. Prates¹(patybp3@gmail.com), Camila Gonçalves¹ (camila_tricollor@hotmail.com), Cassio Leoni¹ (cassio-leoni@hotmail.com), Cíntia Soares¹(cintia.soares@ufsc.br), Humberto G. Riella¹ (humberto.riella@ufsc.br)

¹ Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – UFSC, Brasil

RESUMO

Os efluentes contaminados com elementos tóxicos são potencialmente perigosos e podem causar sérios problemas à saúde. Os metais pesados, por exemplo, podem estar presentes em águas residuárias provindas de processos industriais e a eliminação é muitas vezes difícil de ser realizada, pois os tratamentos podem ser caros e ineficientes. Algumas técnicas têm sido utilizadas para minimizar os impactos ambientais causados por esses elementos e entre elas pode-se citar a contenção dos metais pesados através da solidificação em matrizes de cimento. No entanto, para que não haja lixiviação dos metais para o meio ambiente, é importante que a matriz do cimento seja resistente. Neste contexto, o objetivo principal deste estudo foi a síntese de geopolímeros para contenção de metais pesados presentes em efluentes contaminados. Os geopolímeros são formados através de reações químicas que se processam entre aluminossilicatos e reagentes alcalinos. Para síntese das amostras utilizou-se cinzas pesadas e metacaulim (CP/M) nas proporções de 2:1 em massa. Os reagentes utilizados foram 8 e 12 M de NaOH e KOH em composição com Na_2SiO_3 nas proporções de 2:1 em volume. Após a caracterização da matéria-prima e das amostras, pelas técnicas de FRX, DRX e MEV, observou-se a configuração do sistema. Os geopolímeros apresentaram estruturas densas e bem formadas. Através dos resultados das análises realizadas no extrato lixiviado e solubilizado, avaliados pela técnica de ICP-MS, verificou-se o potencial do material para contenção de efluentes tóxicos, considerando que houve alta redução dos metais pesados.

Palavras-chave: Efluentes tóxicos, contenção, geopolímeros.

CONTAINMENT OF TOXIC EFFLUENT IN GEOPOLYMERS SYNTHESIZED WITH BOTTOM ASH AND METAKAOLIN

ABSTRACT

Effluent contaminated with toxic elements are potentially dangerous and can cause serious health problems. Heavy metals, for instance, may be present in wastewater from industrial processes whose disposal is often difficult to perform because treatments can be expensive and inefficient. Some techniques have been used to minimize the environmental impacts caused by these elements, among which is the containment of heavy metals by solidification in cement matrices. However, in order to avoid the leaching of the metals into the environment, it is important that the cement matrix be resistant. In this context, the main objective of this study was the synthesis of geopolymers for the retention of heavy metals present in contaminated effluents. Geopolymers are formed through chemical reactions that occur between aluminosilicates and alkaline reagents. For the synthesis of the samples, bottom ash and metakaolin (CP / M) were used, in the proportions of 2: 1 by mass. The reagents used were 8 and 12 M NaOH and KOH in composition with Na_2SiO_3 , in the proportions of 2: 1 by volume. After the characterization of the raw material and the samples by the XRD, FTIR and MEV techniques, the configuration of the system was observed, since the geopolymers presented dense and well-formed structures. The results of the analysis of the leached and solubilized extract, evaluated by the ICP-MS technique, confirmed the potential of the material to contain toxic waste, considering that there was a high reduction of the heavy metals.

Keywords: Toxic effluent, containment, geopolymer.

1. INTRODUÇÃO

A educação ambiental nas últimas décadas tem sido uma alternativa para atender as necessidades de melhorias na gestão de resíduos, bem como auxiliar no direcionamento para uma sociedade ambientalmente sustentável. Os impactos provocados pelo crescimento do setor industrial têm incentivado uma série de pesquisas em nível mundial, com o objetivo de preservar os recursos naturais em prol da sobrevivência na Terra. A poluição da água, as extrações de matérias-primas, a deposição de rejeitos no solo, a emissão de gases tóxicos, entre outros, tem causado danos muitas vezes irreversíveis nos ecossistemas.

Portanto, visando contribuir com as pesquisas que envolvem a sustentabilidade ambiental, este trabalho teve, como um dos principais objetivos, transformar resíduos industriais em matéria-prima de qualidade e utilizar o material produzido como barreira para manter alguns efluentes potencialmente tóxicos imobilizados. Neste sentido, três importantes itens foram abordados, entre eles: a cinza pesada provinda da queima do carvão mineral, a ciência que envolve a produção de geopolímeros e a contenção de metais pesados provindos de efluentes industriais.

Os geopolímeros, segundo Davidovits (2008), podem ser considerados como um novo material, uma nova pasta, um novo cimento, apesar de sua tecnologia ser estudada há alguns anos. Assim, alguns cientistas o elegem como um cimento do futuro (PALOMO et al., 1999; ROY, 1999; KOMNITSAS, 2011; SHI, PALOMO et al., 2014, BOCA SANTA, 2016). Esses materiais são conhecidos por diferentes denominações, entre elas cerâmicas alcalinas, cimentos ativados alcalinamente, hidrocerâmicas, polímero inorgânico, geopolímeros, entre outros. O pesquisador Davidovits durante algum tempo realizou estudos para obter um material com propriedades superiores aos cimentos comuns e, após concluir algumas pesquisas, denominou-os de geopolímeros devido à semelhança com materiais geológicos (BUCHWALD et al., 2005) e por formar ligações entre silício-oxigênio-alumínio (Si-O-Al) resultando nos polissialatos. Segundo Duxson et al. (2007), a denominação mais condizente é “polímeros inorgânicos”.

A polimerização ocorre através de uma rápida reação química em condições fortemente alcalinas. Os polissialatos formam anéis de polímeros entre Si^{4+} e Al^{3+} coordenados com oxigênio, variando seu estado de amorfo e semi-cristalino. Os geopolímeros são resistentes ao ácido e ao fogo, possuem propriedades zeolíticas e são de grande utilidade para contenção de resíduos tóxicos (DAVIDOVITS, 2002). A matéria-prima, fonte de aluminossilicato para produção de geopolímeros, pode ser adquirida de reservas naturais ou de resíduos industriais (XU e VAN DEVENTER, 2003). A natureza tem fornecido ao homem uma infinidade de elementos fundamentais para a sobrevivência, entre eles os combustíveis fósseis. Um combustível fóssil que tem sido utilizado em grandes proporções no Brasil e no mundo é o carvão mineral. No Brasil, a região Sul é onde está situada a maior concentração de jazidas. As maiores reservas estão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. O Paraná possui jazidas menores, seguido pelo estado de São Paulo, situado na região Sudeste. A idade geológica do carvão mineral brasileiro oscila entre 230 e 280 milhões de anos. No ranking mundial, em termos de reservas, o Brasil ocupa o décimo lugar. O carvão mineral abastece cerca de 1,5% da energia elétrica no Brasil (ANNEL, 2014).

A combustão do carvão mineral em termoelétricas tem trazido grandes benefícios para a sociedade. Porém, a queima do carvão pode também aumentar a poluição ambiental devido a extração, o beneficiamento e aos resíduos finais gerados após a queima. O carvão mineral, além da parte orgânica, possui uma alta porcentagem de materiais inorgânicos que permanecem nas cinzas. Assim, as cinzas residuais podem ser reutilizadas como subproduto na obtenção de vários materiais.

As cinzas são classificadas em cinzas leves e cinzas pesadas. As cinzas leves são capturadas em precipitadores e as cinzas pesadas se depositam no fundo das fornalhas e suas partículas são carregadas e depositadas em lagoas de decantação. As cinzas são fontes ricas de sílica e alumina, substratos essenciais para produção de materiais geopoliméricos. As partículas das cinzas pesadas são maiores e seu formato não é homogêneo. Porém, após a moagem, as cinzas pesadas se transformam em material pozolânico altamente reativo (CHINDAPRASIRT et al., 2009).

A geração de resíduos industriais tem crescido ao longo dos anos. Alguns são passíveis de tratamento e outros necessitam de cuidados especiais e de imobilização para não serem dispostos em ambientes impróprios e não causarem danos à saúde. Entre eles pode-se citar a contaminação causada pelos metais pesados gerados em diversos processos industriais. Assim, visando auxiliar na preservação do meio ambiente e no crescimento com sustentabilidade, este trabalho foi realizado priorizando a utilização de resíduos industriais como matéria-prima sólida para produção de geopolímeros. A principal fonte de aluminossilicato para a síntese das amostras geopoliméricas foi a cinza pesada provinda da queima do carvão mineral. Os ativadores testados para a ativação alcalina dos materiais geopoliméricos foram hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3).

2. OBJETIVO

O objetivo geral desta pesquisa foi a solidificação/imobilização de efluentes contaminados com metais pesados em matrizes de geopolímeros produzidas utilizando como matéria-prima principal as cinzas pesadas da queima do carvão mineral.

3. METODOLOGIA

A cinza pesada utilizada para a síntese das amostras foi cedida pela empresa ENGIE Brasil, geradora de energia elétrica a partir da queima do carvão mineral, situada na região Sul do Brasil. Como fonte de aluminossilicato utilizou-se também caulim industrial, fornecido pela empresa Colorminas – Colorifício e Mineração, com sede em Içara/SC. Os reagentes utilizados para ativação foram hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), ambos da marca Synth, os quais foram preparados em composição com silicato de sódio (Na_2SiO_3), cedido pelo Manchester Química do Brasil. O efluente contaminado com resíduos de metais pesados foi obtido de uma empresa de decapagem de placas de circuito impresso com sede no Brasil. As cinzas pesadas foram obtidas úmidas e com partículas não uniformes. Para a síntese de materiais geopoliméricos é fundamental que a cinza seja seca e moída. Assim, as cinzas foram submetidas à secagem por 24 h a 100 °C e, em seguida, foram moídas em moinhos de bolas durante 48 h.

O processo de geração da cinza pesada favorece a formação de cristais na microestrutura, por isso a parte amorfa é reduzida. Para aumentar a concentração de material amorfo foi realizada uma mistura de 2:1 em massa entre a cinza pesada e metacaulim (CP/M). O metacaulim foi obtido a partir da calcinação do caulim a 850 °C por 2 h.

Após a dissolução dos reagentes alcalinos foi realizado o resfriamento por 24 h em temperatura ambiente. Para este estudo foi utilizado NaOH e KOH, ambos nas concentrações de 8 e 12 M. As quatro soluções foram compostas de NaOH/ Na_2SiO_3 e KOH/ Na_2SiO_3 nas proporções de 2:1 em volume. Para cada 100 g da mistura entre a CP/M foi utilizado 50 ml da mistura de cada solução reagente.

O silicato de sódio e o efluente contaminado com metais pesados foram utilizados de acordo com as características originais dos materiais. A proporção de efluente testada foi de 5 ml para cada 100 g de cimento geopolimérico.

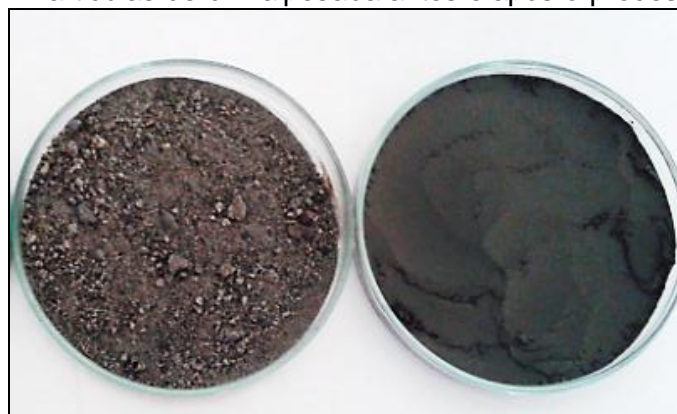
A CP/M foi previamente misturada até homogeneização dos materiais para facilitar a completa ativação das partículas. Em seguida foram adicionadas as proporções pré-determinadas dos reagentes. O material permaneceu em agitação por aproximadamente 5 min. Após este período foram adicionadas as proporções de efluente contaminado com metais pesados para os testes de imobilização na matriz dos geopolímeros. O material foi agitado por mais 5 min. Para a cura, os geopolímeros foram acondicionados em porta-amostras não metálicos para não haver contaminação. Após 28 dias de cura em temperatura ambiente, os materiais foram preparados para a realização de lixívia e solubilidade de acordo a metodologia descrita pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) - NBR 10005 e 10006.

A CP/M e as amostras geopoliméricas foram caracterizadas pelas técnicas de fluorescência de raio X (FRX) realizada em um Espectrômetro da Marca Philips, modelo – PW 2400, por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), no Laboratório de Análises do SENAI de Criciúma - SC. A difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro da marca Philips, modelo X'pert, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e 30 mA. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um sistema MEV-EDS da marca Phillips XL30 – UFSC/LCM e da marca JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) – UFSC. Para avaliar a concentração dos metais no efluente, no extrato lixiviado e solubilizado foi utilizada a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) em um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), marca Perkin Elmer, modelo Nexlon 300D, Shelton, USA.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta uma imagem da cinza pesada antes e após o processo de secagem e moagem. A cinza possui diversos tamanhos de partículas. Após a moagem, as partículas foram peneiradas com tela de 45 mesh (354 μm). A cinza pesada apresentou 13% de umidade. A análise de FRX indicou a presença de altas proporções de SiO_2 e de Al_2O_3 , sendo 57,3% de SiO_2 na CP e 47,37% no caulim e 23,7% de Al_2O_3 na CP e 37,99% no caulim. A razão molar entre os dois elementos presentes nos materiais e nas proporções de 2:1 em massa foi de 3,3.

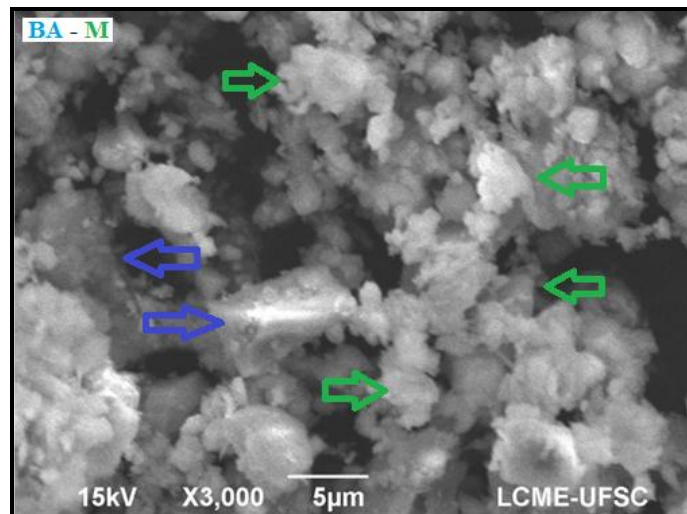
Figura 1. Partículas de cinza pesada antes e após o processamento



Fonte: a autora (2017).

Na Figura 2, referente a micrografia da amostra CP/M, é possível visualizar as diferenças microestruturais entre a cinza pesada e o metacaulim. A cinza pesada possui partículas porosas e irregulares (CHINDAPRASIRT et al., 2009). Na microestrutura do metacaulim pode-se observar que as placas lamelares foram desordenadas após o tratamento térmico, indicando que ocorreu perda de água através da desidroxilação do caulim.

Figura 2. Micrografia obtida pela técnica de MEV da mistura entre CP/M



Fonte: a autora (2016)

As características das amostras geopoliméricas podem ser visualizadas na Figura 3. As amostras apresentam coloração escura e com regiões lisas e brilhantes, indicando que houve a formação de polímeros inorgânicos (geopolímeros). Estes materiais são maquináveis e podem ser reproduzidos conforme os moldes, permitem polimento para aumentar o brilho, podem ser fundidos e danos estruturais podem ser reparados (DAVIDOVITS, 1991).

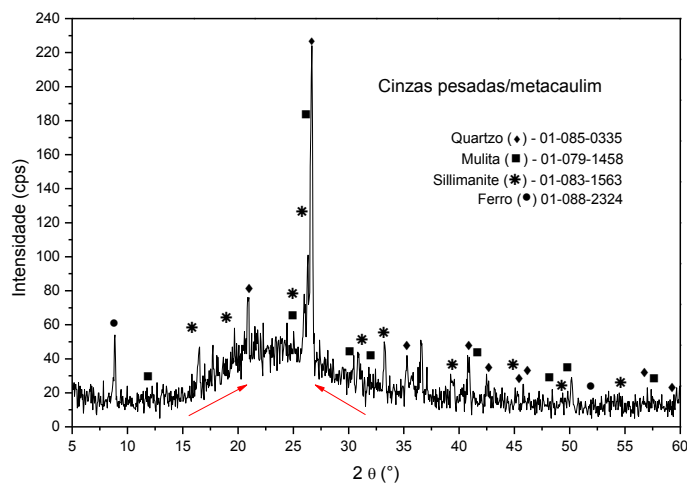
Figura 3. Geopolímeros sintetizadas com CP/M e com a adição de efluente contaminado



Fonte: a autora (2016)

A análise de DRX (Figura 4) realizada na mistura entre CP/M apresentou um extenso halo (região demarcada pelas flechas) logo abaixo dos picos cristalinos, indicando a presença de material amorfo. Os aluminossilicatos, durante a queima, ficam em grande parte num estado amorfo (TEIXEIRA PINTO, 2004), favorecendo a extensão da geopolimerização durante a síntese.

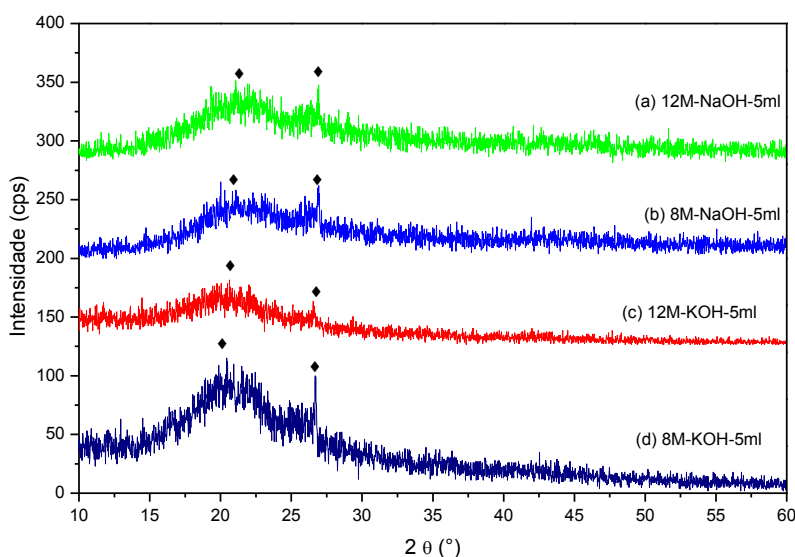
Figura 4. Difratoograma obtido a partir da análise de DRX da CP/M



Fonte: a autora (2016)

Os difratogramas da Figura 5 são referentes às amostras de geopolímeros sintetizados com 8 M e 12 M de NaOH e com 8 M e 12 M de KOH na mistura com Na_2SiO_3 . Todas as amostras apresentaram diferenças estruturais quando comparadas com o difratograma do material de origem (CP/M). A maioria dos picos cristalinos foi alterado e uma nova estrutura se formou. O pico referente ao quartzo (Fig. 4) foi deslocado para comprimentos de ondas maiores. As mudanças estruturais registradas na região entre $2\theta = 20^\circ$ a 35° são características da formação estrutural dos materiais geopoliméricos (PANIAS et al. 2006, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2005). Na Figura 5 (a, b, c) os resultados foram semelhantes. No entanto, com 8 M de KOH ocorreu uma maior extensão da fase gel, indicada pelas alterações e tamanho do halo amorfo observado no difratograma da Figura 5 (d). Conforme relatado por Zhang et al. (2008), as amostras que receberam 0,5% de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ apresentam morfologias semelhantes as amostras não contaminadas, ou seja, na proporção testada o chumbo parece não ser prejudicial a formação da estrutura final do material.

Figura 5. DRX das amostras de geopolímeros

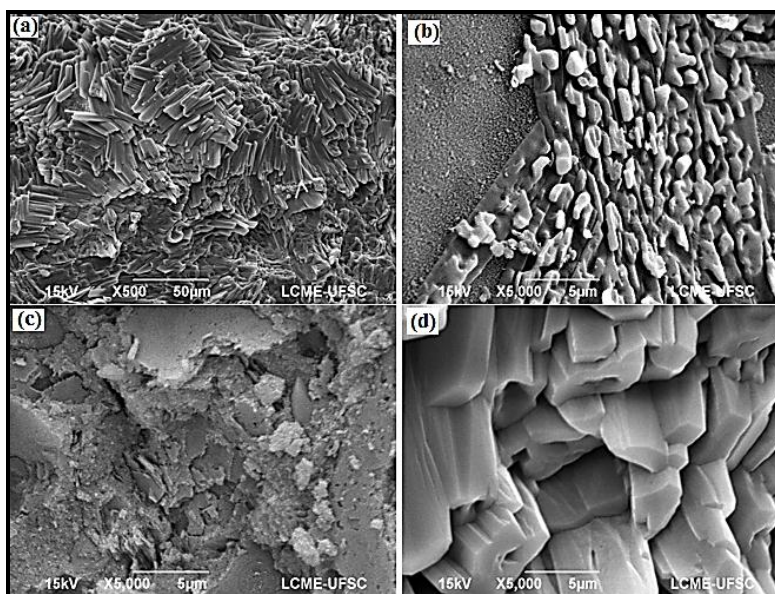


Fonte: a autora (2016)

A Figura 6 (a) é referente a amostra ativada com 12 M de NaOH, a (b) com 8 M de NaOH e a (c) e (d) com 12 e 8 M de KOH, respectivamente. Conforme pode-se observar, a amostra que apresentou microestrutura mais compacta e homogênea foi a amostra sintetizada com 8 M de KOH. Os resultados obtidos com adição de 5 ml de efluentes, contendo diferentes proporções de metais pesados para imobilização em amostras de geopolímeros, estão de acordo com os resultados obtidos nos estudos de Boca Santa (2016).

O crescimento de estruturas cristalinas nas amostras pode estar relacionado com as proporções de água. A influência da água em sistemas geopoliméricos tem sido discutida por diversos pesquisadores, sendo que alguns defendem que pequenas proporções de água podem dificultar a trabalhabilidade do sistema devido ao aumento da viscosidade (THAKUR et al., 2009) e outros indicam que a água em maior quantidade pode formar cristais, diminuir a área de superfície específica e a resistência dos materiais (OLIVIA et al., 2008). Os metais pesados inseridos nas amostras durante a síntese podem também ter afetado a reação e desencadeado a formação de outros materiais, ou ainda, ter substituído os íons Na^+ e K^+ na estabilização dos anéis de polímeros formados durante a reação. Assim, com a passagem da água formada e evaporada durante o processo, o Na^+ e K^+ são arrastados para a superfície e, ao entrar em contato com atmosfera de CO_2 , ocorre a carbonatação em alguns pontos da superfície da amostra (BOCA SANTA, 2012).

Figura 6. Microscopia de varredura das amostras de geopolímeros sintetizadas com: (a) 8 M de NaOH; (b) 12 M de NaOH; (c) 8 M de KOH e (d) 12 M de KOH



Fonte: a autora (2016)

A melhor amostra obtida nos ensaios (CP/M – 8M -KOH) foi submetida a ensaios de lixívia e solubilidade. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos através da análise de ICP-MS realizado no resíduo provindo da indústria de decapagem de placas de circuito impresso (a), no extrato lixiviado (b) e no extrato solubilizado (d) da amostra sintetizada com CP/M ativada com 8 mols/L de KOH e com a adição de 5 ml da solução do efluente contaminado com metais pesados. Os valores permitidos pela NBR 10004/2004 para os metais presentes no extrato lixiviado e solubilizado estão descritos em (c) e (e), respectivamente. De acordo com os resultados, observa-se que o processo de contenção dos metais pesados em matrizes de geopolímeros sintetizadas com CP/M e com 8 M de KOH foi muito eficiente, pois houve alta redução dos valores antes e após o processo de solidificação/imobilização em matrizes geopoliméricas. Os mecanismos pelos quais os metais ficam retidos na estrutura ainda é tema de muitos estudos. As dúvidas

normalmente são centradas na possibilidade de encapsulamento, onde os metais são envolvidos pelo gel na microestrutura (fenômeno físico) ou atuando como um reagente e participando do processo de geopolimerização (reação química). Phair et al. (2004) concluíram, após realizarem testes adicionando Pb e Cu na matriz dos geopolímeros, que os metais não são somente encapsulados na estrutura geopolimérica, mas também são responsáveis pela formação de novas fases no material, formada entre os elementos Cu-Al-Si, por exemplo. Outra observação citada pelos autores foi a concentração do cátion alcalino presente e o tamanho dos íons envolvidos.

Tabela 1. Dados determinados pela técnica de ICP-MS

Metais	Resíduo (mg/L)	Extrato lixiviado (mg/L)	Limite máximo permitido NBR-10004	Extrato solubilizado (mg/L)	Limite máximo permitido NBR-10004
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Pb	12619,91 ± 20,78	0,011 ± 0,00007	1,0	0,0013 ± 0,00001	0,01
Cu	347,51 ± 3,97	0,024 ± 0,00032	5,0	0,019 ± 0,00012	2,0
Cr	2,60 ± 0,05	0,006 ± 0,00007	2,0	0,0082 ± 0,0003	0,05
Al	6,04 ± 0,88	1,21 ± 0,038	-	1,92 ± 0,048	0,2
Fe	4,20 ± 0,03	0,026 ± 0,0046	-	0,02 ± 0,0022	0,3

Fonte: a autora (2017).

4. CONCLUSÃO

Os testes realizados com a solidificação/imobilização do efluente contaminado com diferentes elementos e concentrações de íons metálicos indicaram que o material geopolimérico possui propriedades favoráveis ao processo. É importante observar também que os geopolímeros foram produzidos a partir de altas proporções de cinzas pesadas, aproximadamente 70% dos sólidos, ou seja, o processo pode ser considerado ambientalmente sustentável pois pode-se considerar que foram imobilizados dois resíduos industriais: as cinzas pesadas e os metais presentes no efluente. Além disto, houve economia de materiais naturais, baixo gasto energético e baixa emissão de CO₂, visto que para produzir os cimentos geopoliméricos os sólidos não necessitam passar pelo processo de clinquerização. Segundo o resultado das análises, a melhor amostra obtida foi a sintetizada com 8 M de KOH.

Agradecimentos. Os autores agradecem ao LCME (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica) pela realização das análises de MEV, a ENGIE, a CAPES pelo incentivo financeiro e a UFSC como unidade mantenedora e pelo apoio a pesquisa.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - (ANEL). Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap9.pdf>. Acesso em: 18 outubro de 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). ABNT NBR 10004:2004. Resíduos sólidos – Classificação. Disponível em:

<<http://analiticaqmc.paginas.ufsc.br/files/2013/07/residuos-nbr10004.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). ABNT NBR 10005:2004. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Disponível em: <<http://wp.ufpel.edu.br/residuos/files/2014/04/ABNT-NBR-10005-Lixiviacao-de-Residuos.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). ABNT NBR 10006:2004. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Disponível em: <<http://www.ecosystem.com.br/wp-content/uploads/2014/03/NBR-10006.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2015.

BOCA SANTA, R.A.A. Desenvolvimento de Geopolímeros Apartir de Cinzas Pesadas Oriundas da Queima do Carvão Mineral e Metacaulim Sintetizado A partir de Resíduo da Indústria de Papel. Florianópolis, 135p., 2012. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

BOCA SANTA, R.A.A. Síntese de geopolímeros a partir de cinzas pesadas e metacaulim para avaliação das propriedades de solidificação/imobilização de resíduos tóxicos. Florianópolis, 189p., 2016. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M. Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools. Proceedings of the 2nd Int. Synposiun of Non-tradition Cement and Concrete, ed. by Bilek and Kersner, p.25-35, 2005.

CHINDAPRASIRT P., CHAI J., RATTANASAK U., Comparative Study on the Characteristics of Fly Ash and Bottom ash Geopolymers. Minerals Engineering, v. 29, 2009.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M. Geopolymer: Ultra-high Temperature Tooling material for the Manufacture of Advanced Composites. Geopolymer Tooling Material, v. 2, p. 1939-1949, 1991.

DAVIDOVITS J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. Keynote Conference on Geopolymer Conference Melbourne, Australia, 2002.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer Chemistry e Aplicacion. Institute Geopolymere, 2 ed., Cap. 1, p. 9, 2008.

DUXSON, P. et al. Geopolymer Technology: the Current State of the Art. ADVANCES IN GEOPOLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY, Springer Science+Business, 2007.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder: Effect of the Activator. Cement And Concrete Research, Madrid, n. , p.1204-1209, 2005.

KOMNITSAS, K. A., Potential of Geopolymer Technology Towards Green Buildings. International Conference on Green Buildings and Sustainable Cities. Procedia Engineering, v. 21, p. 1023 – 1032, 2011.

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H. Water Penetrability of Low Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete. Conference on Constitution and Building Technol International, 2008.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.; BLANCO, M. Alkali-Activated Fly Ashes a Cement for the Future. Cement and Concrete, Elsevier Science Ltd, p. 1323-1329, 1999.

PALOMO, A., KRIVENKO, P., GARCIA-LODEIRO, I., KAVALEROBA, E., MALTEVA, O., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. A Review on Alkaline Activation: New Analytical Perspectives, v. 64, N. 315, Mater. Construcc., 2014.

PHAIR, J.W.; DEVENTER, J.S.J.; SNITH, J.D. Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based “geopolymers”, v.19, Issue 3, p. 423–434, 2004

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P. Development of Inorganic Polymeric Materials Based on Fired Coal Fly Ash. Acta Metallurgica Slovaca, v. 12, p. 321 - 327, 2006.

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

TEIXEIRA PINTO, A., Novos Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina. Construção Magazine. Tese de Doutorado da Universidade de Minho, Portugal 2004. Disponível em: <http://home.utad.pt/~ibentes/index_files/Novos%20Materiais.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2015.

THAKUR, R. N.; GHOSH, S. Effect of Mix Composition on Compressive Strength and Microstructure of Fly Ash Based Geopolymer Composites. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. Asian Research Publishing Network (ARPN), v. 4, NO. 4, 2009.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J. The Effect of Alkali Metals on the Formation of Geopolymeric Gels from Alkali-feldspars. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 216, p. 27-44, 2003.

ZHANG, J., PROVIS, J., FENG, D., VAN DEVENTER, S.J. Geopolymers for Immobilization of Cr6+, Cd2+, and Pb2+. Journal of Hazardous Materials, v. 157, p. 587–598, 2008.