



**Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais**



**Dissertação de Mestrado**

**Vinícius Meirelles Mendonça**

**ADIÇÃO DE GRAFENO A ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS DESENVOLVIDAS  
A PARTIR DE RESÍDUO DA MINERAÇÃO DO FELDSPATO POTÁSSICO**

**Belo Horizonte**

**Fevereiro de 2020**

**Vinicius Meirelles Mendonça**

**ADIÇÃO DE GRAFENO A ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS DESENVOLVIDAS  
A PARTIR DE RESÍDUO DA MINERAÇÃO DO FELDSPATO POTÁSSICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Reciclagem como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Renato de Góes Padula

Coorientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

**Belo Horizonte**

**Fevereiro de 2020**

Mendonça, Vinicius Meirelles.  
M539a Adição de grafeno a argamassas geopoliméricas desenvolvidas a partir de resíduo de mineração do potássico / Vinicius Meirelles Mendonça. – 2020.  
85 f. : il.  
Orientador: Flávio Renato de Góes Padula  
Coorientador: Sidney Nicodemos da Silva

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2020.  
Bibliografia.

1. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.). 2. Resíduos industriais. 3. Grafeno. I. Paula, Flávio Renato de Góes. II. Silva, Sidney Nicodemos da. III. Título.

CDD: 628.44

Ficha elaborada pela Biblioteca - Campus I – CEFET-MG  
Bibliotecário: Wagner Oliveira Braga CRB6 - 3261



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*  
*“ADIÇÃO DE GRAFENO A ARGAMASSAS*  
*GEOPOLIMÉRICAS DESENVOLVIDAS A PARTIR DE*  
*RESÍDUO DA MINERAÇÃO DO FELDSPATO*  
*POTÁSSICO”*

Autor: Vinicius Meirelles Mendonça

Orientador: Prof. Dr. Flávio Renato de Góes Padula

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Flávio Renato de Góes Padula (ORIENTADOR)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva (COORIENTADOR)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof.ª Dr.ª Ivete Peixoto Pinheiro  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Fernando Augusto Sales  
COTEMIG

Belo Horizonte, 17 de Fevereiro de 2020.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação-base da mistura para geopolimerização.....	44
Tabela 2 - Concentração dos óxidos presentes no quartzito, em porcentagem .....	54
Tabela 3 - Concentração dos óxidos presentes no resíduo amarelo, em porcentagem.....	55
Tabela 4 - Concentração dos óxidos presentes no resíduo cinza, em porcentagem .....	55
Tabela 5 - Concentração dos óxidos presentes no resíduo misto, em porcentagem.....	55
Tabela 6 - Valores de tamanho de partículas do resíduo amarelo .....	56
Tabela 7 - Valores de tamanho de partículas do resíduo cinza .....	56
Tabela 8 - Dados de DRX de amostra de Grafeno.....	62
Tabela 9 - Valores de tamanho de nanocristalito para amostra de grafeno .....	64
Tabela 10 - Valores de tensão máxima obtidos para cada amostra em ensaio de compressão..	66

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mineral anual no Brasil em US\$ bilhões .....	17
Figura 2 - Difratoograma de raios X do SILIFACE Q.....	21
Figura 3 - Difratoograma de raios X do GEOPOLYMITE ®.....	22
Figura 4 - Rede tridimensional desordenada do geopolímero com íons metálicos incorporados .....	23
Figura 5 - Reações de geopolimerização dos polissialatos.....	24
Figura 6 - Representação da Estrutura de Grafeno.....	33
Figura 7 - Seção transversal de um pavimento flexível.....	38
Figura 8 - Resíduo cinza antes da secagem .....	43
Figura 9 - Resíduo cinza após secagem a 120°C em forno mufla .....	43
Figura 10 - Molde empregado na confecção dos corpos de prova.....	45
Figura 11 - Esquema utilizado na prensagem dos corpos de prova.....	45
Figura 12 - Forno mufla utilizado para a cura dos corpos de prova.....	46
Figura 13 - Corpo de prova 0.1G.....	46
Figura 14 - Corpo de prova 0.3G.....	47
Figura 15 - Corpo de prova 0.5G.....	47
Figura 16 - Equipamento EDX-720 utilizado na análise de Fluorescência de Raios X.....	48
Figura 17 - Equipamento CILAS 1190 utilizado na análise de Granulometria.....	48
Figura 18 - Difratoômetro XRD 6000 empregado na análise de Difração de Raios X.....	49
Figura 19 - MEV Tescan® modelo Vega 3 com detector EDS.....	49
Figura 20 - Equipamento DTA 60 utilizado nas análises de Termogravimetria.....	50
Figura 21 - Equipamento Renishaw® modelo InVIA utilizado para análise de Espectroscopia Raman.....	51
Figura 22 - Máquina universal de ensaios Instron Emic® DL3000N.....	52
Figura 23 - Difratoograma do resíduo cinza com identificação das fases.....	57
Figura 24 - Mapeamento químico da amostra de resíduo cinza por EDS.....	58
Figura 25 - Mapeamento químico de partícula dura em amostra de resíduo cinza por EDS.....	59
Figura 26 - Resultado de análise termogravimétrica para o grafeno.....	60
Figura 27 - Difratoograma comparativo de grafeno e grafite.....	61
Figura 28 - Zoom no pico principal (I <sub>100</sub> ) de difratograma comparativo de grafeno e grafite..	62
Figura 29 - Difratoogramas esperados para materiais gráfiticos.....	63

Figura 30 - Espectro RAMAN para amostra de grafeno.....	64
Figura 31 - Imagens MEV para amostra de Grafeno.....	65
Figura 32 - Variação da Resistência à Compressão em função da concentração de grafeno....	67
Figura 33 - Difratoograma da amostra 0G.....	68
Figura 34 - Difratoograma da amostra 0.1G.....	69
Figura 35 - Difratoograma da amostra 0.3G.....	70
Figura 36 - Difratoograma da amostra 0.5G.....	70
Figura 37 - Imagens MEV de amostra 0G.....	71
Figura 38 - Imagens MEV de amostra 0.1G.....	72
Figura 39 - Imagens MEV de amostra 0.3G.....	72
Figura 40 - Imagens MEV de amostra 0.5G.....	73
Figura 41 - Mecanismo de bloqueio de trinca por particulado em amostra 0.5G.....	73

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	11
<b>2 OBJETIVOS</b>	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	16
3.1 Resíduo de Mineração	16
3.1.1 Mineração do Feldspato	19
3.2 Geopolímeros	20
3.2.1 Emprego de resíduos industriais na produção de geopolímeros	26
3.2.2 Efeito de ativadores, aditivos e da água na composição de geopolímeros	29
3.2.3 Influência da granulometria e da cura no processo de geopolimerização	31
3.2 Grafeno	32
3.3.1 Grafeno como reforço em compósitos geopoliméricos	36
3.4 Pavimentos	37
3.4.1 Estruturas auxiliares de pavimentação	39
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	41
4.1 Descrição Geral do Trabalho	41
4.2 Matérias-primas	41
4.3 Preparação dos corpos-de-prova de geopolímeros	42
4.4 Caracterização dos precursores para geopolimerização	47
4.5 Caracterização do Grafeno	50
4.6 Caracterização dos Corpos de Prova de Geopolímero	52
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	54
5.1 Caracterização dos precursores para geopolimerização	54
5.1.1 Fluorescência de Raios X	54
5.1.2 Granulometria por Difração a Laser	56
5.1.3 Difração de Raios X	57
5.1.4 Espectroscopia por Dispersão de Energia	57
5.2 Caracterização do Grafeno	60
5.2.1 Termogravimetria	60
5.2.2 Difração de Raios X	61
5.2.3 Espectroscopia RAMAN	63

5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	65
5.3	Caracterização dos Corpos de Prova de Geopolímeros .....	66
5.3.1	Ensaio de Resistência à Compressão.....	66
5.3.2	Difração de Raios X .....	68
5.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>74</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>75</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>76</b>

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar a oportunidade de vir a esse mundo e evoluir com a experiência humana.

Aos meus pais Heloísa e Elder e à minha irmã Carolina, meu eterno agradecimento por me apoiarem tanto em momentos de alegria quanto de dificuldade e por muitas vezes abdicarem de seus interesses pessoais para me fortalecerem em minhas inspirações e objetivos. Sem eles, meu crescimento profissional e acadêmico não seria possível.

À minha namorada Marcella, por seu carinho, parceria, conselhos e por devotar uma grande porção do seu tempo me ajudando com tarefas pessoais diversas para que eu tivesse tempo livre para dedicar-me a essa dissertação.

Aos meus orientadores Dr Flávio Renato de Góes Padula e Dr Sidney Nicodemos da Silva pela paciência, dedicação ao me auxiliarem na execução deste trabalho e por me inspirarem ao se configurarem como exemplos de cientistas e profissionais para mim.

Aos funcionários da Phoster Tecnologia de Aglomerações que me auxiliaram na execução de ensaios com dicas e sugestões para a realização do trabalho. Em especial, ao diretor Lupércio Tarcísio de Oliveira, meu mestre, guru e professor em assuntos profissionais e assuntos da vida.

Aos colegas do mestrado, técnicos e demais funcionários do CEFET-MG pela ajuda na realização de ensaios e testes. Em especial, ao amigo Plínio Fernandes, que ofereceu apoio imprescindível no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus amigos, que me oferecem momentos de respiro e de recarga das baterias entre os períodos intensos de dedicação à vida acadêmica e profissional.

Finalmente, agradeço a todos aqueles que me apoiaram no momento de enfermidade que me assolou durante parte do período de execução deste trabalho. Familiares, profissionais da saúde, amigos e minha cadelinha Chica, por todo amparo que possibilitou minha cura e me motivou a dar continuidade ao trabalho, finalizando-o com êxito.

## RESUMO

As organizações contemporâneas demonstram um interesse crescente na reutilização de resíduos sólidos oriundos de processos industriais com a intenção de reduzir impactos ambientais e minimizar gastos. Em paralelo, os materiais geopoliméricos produzidos a partir de rejeitos vêm ganhando destaque em estudos que o colocam como possível substituto de materiais de construção convencionais. Este trabalho teve por finalidade avaliar a potencialidade do uso de resíduo da mineração de feldspato potássico como matéria-prima para a síntese de materiais geopoliméricos com possível aplicação como estruturas auxiliares de pavimentação. Ademais, alinhando-se com as tendências tecnológicas mais recentes, avaliou-se a adição de grafeno como um reforço nanoestruturado para o geopolímero. Inicialmente foram estudados três tipos diferentes de resíduos da extração do feldspato: resíduo cinza, resíduo amarelo e resíduo misto. Os mesmos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (EDX), análise do tamanho de partículas por granulometria a laser, e Espectroscopia por dispersão de energia (EDS). A partir desses ensaios preliminares, o resíduo cinza se mostrou mais promissor para a geopolimerização e foi utilizado para a confecção de corpos de prova geopoliméricos. O grafeno empregado foi caracterizado com o objetivo de averiguar sua qualidade e seu potencial como reforço estrutural para o geopolímero, utilizando as técnicas: análise termogravimétrica (TGA), Difração de Raios X (DRX), espectroscopia RAMAN e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Posteriormente, corpos de prova foram confeccionados com quatro proporções de grafeno e caracterizados por Resistência à Compressão, Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram utilizadas as seguintes proporções em massa: amostra referência (0G), amostra com 0,1% de grafeno (0.1G); 0,3% de grafeno (0.3G) e 0,5% de grafeno (0.5G). O DRX comprovou a ocorrência de geopolimerização do resíduo por meio do surgimento de uma fase pseudo-zeolítica nos corpos de prova e também pela queda da intensidade do pico principal, que mostra a formação da fase gel. A adição de grafeno no material promoveu elevações em sua resistência à compressão. A concentração de 0,5% proporcionou 65% de aumento em relação à amostra referência. Conclui-se, portanto, que com os valores de resistência mecânica alcançados, o resíduo estudado pode ser aplicado como argamassa em estruturas auxiliares de pavimentação por meio da técnica de geopolimerização e que o grafeno pode ser utilizado para promover elevações na resistência mecânica do material produzido.

Palavras-chave: Reaproveitamento (sobras, refugos, etc), Resíduos Industriais, Grafeno.

## ABSTRACT

Contemporary organizations are showing a growing interest in reusing solid waste from industrial processes to reduce environmental impacts and minimize costs. In parallel, geopolymeric materials produced from tailings have been gaining prominence in studies that place it as a possible substitute for conventional building materials. This study aimed to evaluate the potential use of k-feldspar mining waste as a raw material for the synthesis of geopolymeric materials with possible applications in paving. In addition, in line with the latest technological trends, the addition of graphene as a nanostructured reinforcement for the geopolymer was evaluated. Initially, the following three different types of k-feldspar extraction residues were studied: gray residue, yellow residue and mixed residue. They were characterized by X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (EDX), laser particle size analysis, and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The most promising residue for geopolymerization, the gray residue, was used to make geopolymeric specimens. The graphene used was characterized in order to ascertain its quality and potential as a structural reinforcement for the geopolymer, using the techniques: thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (DRX), RAMAN spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM). Subsequently, specimens were made with four proportions of graphene and characterized by Compression Resistance, X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The following mass proportions were used: reference sample (0G), sample with 0.1% graphene (0.1G); 0.3% graphene (0.3G) and 0.5% graphene (0.5G). The DRX confirmed the occurrence of geopolymerization of the residue through the appearance of a pseudo-zeolitic phase in the specimens and also by the drop in the intensity of the main peak, which shows the formation of the gel phase. The addition of graphene to the material increased its compressive strength. The 0.5% concentration provided a 65% increase over the reference sample. It is concluded, therefore, that with the achieved mechanical resistance values, the studied residue can be applied as mortar in auxiliary paving structures using the geopolymerization technique and that graphene can be used to promote increases in the mechanical resistance of the material produced.

Keywords: Reuse (leftovers, refuse, etc.), Industrial Waste, Graphene.

## INTRODUÇÃO

A responsabilidade social e a sustentabilidade têm se tornado preocupações constantes no atual cenário geopolítico mundial. Desse modo, as organizações estão desenvolvendo medidas para avaliação do desempenho ambiental e investindo em práticas sustentáveis, com o intuito de aumentar os ganhos a médio ou longo prazo (GOMES, 2017).

Como salientado por Savi, Filho e Savi (2006), o setor industrial é um dos maiores responsáveis pela degradação ambiental, devido à questão de que os processos industriais emitem no meio ambiente grande quantidade de resíduos e, frequentemente, sem o devido tratamento.

A indústria de mineração apresenta papel de destaque dentro deste cenário, e segundo Araújo et.al (2012) configura-se como um setor indispensável para a economia do país, sendo o alicerce da cadeia produtiva, uma vez que os produtos gerados pelas atuações mineradoras estão presentes no dia a dia da sociedade de maneira expressiva e substancial. No entanto, com exceção da sua relevância, a mineração tem capacidade de propiciar numerosos impactos ambientais negativos.

Down e Stocks (1977) já observava os efeitos não desejados decorrentes da mineração, tais como alterações ambientais, conflitos de uso do solo, depreciação de imóveis circunvizinhos, geração de áreas degradadas, transtornos ao tráfego urbano, entre outros.

Para IBRAM (2013) no Brasil, os principais problemas oriundos desta atividade podem ser englobados em quatro categorias: poluição da água, poluição do ar, poluição sonora, e subsidência do terreno.

Ademais, a geração de resíduos dos processos de mineração tem sido responsável por inúmeros impactos ambientais, tornando-se alvo de estudos com o intuito de realizar um reaproveitamento desse material (GOMES, 2017). Destaca-se que no período de 1996 a 2005, a geração de rejeitos de mineração passou de 202 milhões de toneladas para 290 milhões de toneladas em 2005, um aumento de 1,4 vezes. Em percentuais, os minérios que mais contribuíram para a geração de rejeito foram o ferro (35,08%), o ouro (13,82%), o titânio (12,55%) e o fosfato (11,33%). Ao todo, estas substâncias somam mais de 70% da massa total de rejeitos gerada ao longo desses 10 anos (SILVA; VIANA; CAVALCANTE, 2011).

Enquanto isso, a necessidade de redução do consumo de energia e de emissão de CO<sub>2</sub> é uma exigência constante na indústria de cimento Portland, forçando a melhoria na eficiência dos processos de fabricação, assim como o aproveitamento de resíduos e subprodutos de outras indústrias. Os cimentos geopoliméricos surgem como uma nova classe de materiais de alto

desempenho para aplicações estruturais como aglomerante mineral capaz de substituir total ou parcialmente o cimento Portland (TURNER; COLLINS, 2013).

O concreto é o material de construção mais comumente utilizado, tratando-se do segundo maior bem de consumo do mundo, atrás apenas da água. Tradicionalmente, o concreto é produzido utilizando-se o cimento Portland como ligante, que se trata de um produto de intenso consumo energético e um grande responsável pela emissão de CO<sub>2</sub>. Devido ao aumento da demanda deste material, estima-se que, em um futuro breve, aproximadamente 10% das emissões antropogênicas globais corresponderão à produção de cimento. Desse modo, diversos estudos estão propondo estratégias de mitigação na indústria cimenteira (HABERT et al., 2011).

As emissões de CO<sub>2</sub> (principal gás de efeito estufa – GEE) advindas da produção de cimento ocorrem devido ao consumo de combustíveis fósseis e à decomposição química do calcário durante o processo de formação do clínquer, principal componente do cimento Portland. Tal reação pode ocorrer em temperaturas de até 1400°C. A descarbonetação do calcário, responsável por fornecer o cálcio necessário para formar silicatos e aluminatos no clínquer, libera aproximadamente 0,53 toneladas de CO<sub>2</sub> por tonelada de clínquer (DAMTOFT et al., 2008).

Devido às suas baixas emissões de CO<sub>2</sub>, os geopolímeros estão gerando interesse em todo o mundo, em comparação com o cimento Portland. Eles apresentam diversas vantagens como ligantes, já que proporcionam uma resistência mecânica de até 100 MPa, melhor resistência química a sulfatos e ácidos, baixa contração, alta resistência à compressão nos primeiros estágios de cura e resistência a temperaturas elevadas (MEHTA; SIDDIQUE, 2016); assim como baixa permeabilidade (SINGH et al., 2015).

Em geral, geopolímeros são polímeros inorgânicos formados pela reação de aluminossilicatos com soluções concentradas de hidróxidos alcalinos ou silicatos alcalinos, seguida de processo de cura à temperatura ambiente ou a temperaturas de no máximo 100°C (YUN-MING et al., 2016).

Segundo Mehta e Siddique (2016), as cinzas volantes são os materiais mais utilizados como precursores para a formação de geopolímeros. Contudo, diversas outras matérias-primas vêm sendo empregadas. A caolinita foi a mais utilizada nos primeiros estágios de desenvolvimento de geopolímeros. Posteriormente, outros materiais passaram a ser mais estudados como: argilas calcinadas, silicatos naturais e artificiais (zeólitas, pó puro de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–2SiO<sub>2</sub>, minerais contendo magnésio), casca de arroz, metacaolim, resíduos industriais (cinzas de fornos de cimento, escória, microsíllica, rejeito de barragens de minério de ferro, resíduo de vidro, rejeitos da mineração do cobre), entre outros (YUN-MING et al., 2016).

O grafeno, por sua vez, é um alótropo do carbono formado pelo arranjo dos átomos em uma estrutura hexagonal bidimensional conhecida na literatura por *honeycomb*, justamente por lembrar favos de mel. O isolamento e caracterização do grafeno rendeu a Andre Geim e Konstantin Novoselov o Prêmio Nobel de Física de 2010 por conduzirem “experimentos inovadores com respeito ao material bidimensional Grafeno” (NOVOSELOV, 2004). O processo de isolamento do Grafeno é aparentemente simples e se dá através de uma esfoliação mecânica do grafite (NOVOSELOV, 2004). No artigo que rendeu o Nobel, Geim e Novoselov conduziram a esfoliação com uma fita adesiva e um cristal de grafite (GEIM, 2007).

Acredita-se que o grafeno abrirá uma nova era na ciência dos materiais devido as suas excelentes propriedades. Dentre elas, podemos citar: pequena espessura (espessura de um átomo de carbono), baixa densidade (uma folha hipotética de grafeno de  $1\text{m}^2$  pesaria 0.77mg), transparência ótica (absorve apenas 0, 023 da intensidade luminosa incidente), altíssima resistência (uma folha de grafeno comparada com uma hipotética de aço de mesma espessura seria 100 vezes mais resistente), condutividade elétrica (ligeiramente superior a do cobre) e condutividade térmica (conduz calor 10 vezes melhor que o cobre) (NOVOSELOV, 2004).

Nanomateriais como o grafeno podem ser combinados a uma miríade de outros materiais, podendo dar origem a híbridos com propriedades completamente novas, não necessariamente encontradas em seus componentes originais, e com propriedades superiores a materiais compósitos que usam partículas micrométricas como fase de reforço (FIEDLER et al., 2006).

Nos últimos anos, a utilização de nanocompósitos atraiu bastante interesse científico e tecnológico, pois a presença de nanoreforços em pequenas quantidades contribuem para melhorias substanciais nas propriedades físico-químicas da matriz, além de promover redução do peso final e criar novas aplicações para os materiais reforçados. As propriedades finais do nanocompósito estão fortemente relacionadas à natureza química do nanomaterial, dispersão do nanoreforço na matriz, além de outros parâmetros, como por exemplo, tamanho e forma do reforço, orientação e concentração na matriz (KIM et al., 2010).

Deste modo, o presente trabalho busca investigar a utilização do resíduo da mineração de feldspato potássico como potencial matéria-prima para a fabricação de materiais geopoliméricos. Além disso, estudou-se o efeito da adição de grafeno no geopolímero formado.

Pelas normas vigentes da ABNT e do DNIT todos materiais utilizados na execução de estruturas auxiliares em projetos de pavimentação, tais como: meios-fios, guias de concreto, ou quaisquer outros dispositivos de drenagem da plataforma rodoviária deverá ser dosado racional e experimentalmente para uma resistência característica à compressão mínima ( $f_{ck}$ ) min., aos

28 dias de 15MPa satisfazendo também se possível requisitos de sustentabilidade impostos por acordo internacionais multilaterais (Acordo de Paris de limitação de emissão de GEE).

A meta desta pesquisa foi desenvolver estudos com resíduos da mineração do feldspato potássico buscando sua potencial utilização na obtenção de argamassa ou concretos geopoliméricos com ou sem a adição de grafeno para fabricação de dispositivos de drenagem pluvial ou sinalizações da plataforma rodoviária em projetos de pavimentação. A identificação de novos tipos de ecomateriais alternativos para atender os grandes volumes demandados pelos diversos segmentos da engenharia civil com o mínimo impacto ambiental, satisfatório nível de resistência mecânica, durabilidade e baixo custo que assegurem resultados satisfatórios e ou competitividade em relação custo-benefício de materiais tradicionais, tendo sido um desafio na atualidade para pesquisadores ao redor do mundo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Investigar o potencial uso de resíduo da mineração do feldspato potássico como matéria-prima para a fabricação de materiais geopoliméricos, com foco em uma possível aplicação em futuros projetos de pavimentação urbana, ou seja, identificação de novos tipos de ecomateriais alternativos com a adição de grafeno para elevação da resistência mecânica que assegurem os melhores resultados, sem frustrar o caráter competitivo para a sua execução.

### 2.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar físico-quimicamente diferentes 3 tipos de resíduos da mineração do feldspato potássico (resíduo cinza, resíduo amarelo e resíduo misto) e determinar qual resíduo é aparentemente mais adequado para o processo de geopolimerização;
- b) Caracterizar o grafeno (Phosther) a fim de averiguar se o mesmo se trata de produto de qualidade aceitável para ser utilizado como reforço no desenvolvimento do novo ecomaterial para futuros projetos de pavimentação urbana;
- c) Desenvolver formulações de argamassas (microconcretos) geopoliméricas com e sem a adição de grafeno;
- d) Processar corpos de prova geopoliméricos para avaliações do comportamento mecânico com 3 diferentes concentrações de grafeno, além da amostra referência (0G), amostra com 0,1% de grafeno (0.1G); 0,3% de grafeno (0.3G) e 0,5% de grafeno (0.5G);
- e) Avaliar microestruturas das amostras e comparar o desempenho mecânico das amostras referência (0G) e as amostras com 0,1 a 0,5% de grafeno, identificando o melhor traço.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Resíduo de Mineração

A problemática do volume de resíduos sólidos está ligada à produção industrial de bens de consumo e intimamente ligado ao crescimento populacional e, no mundo todo, os problemas decorrentes são semelhantes (SANT'ANA FILHO, 2013).

O exponencial crescimento da população mundial implica no aumento do uso das reservas do planeta, da reserva de produção de bens e também da geração de lixo. Tanto nos países industrializados, quanto nos países em desenvolvimento, aumenta, ano após ano, a quantidade de resíduos e de produtos que se tornam lixo, e apenas em países como Japão e a Alemanha conseguiu-se diminuir a quantidade de lixo por habitante (NEVIN et al., 2015)

Trabalhos apontam o aumento do volume de lixo sem tratamento, no Brasil, e a elevação de seu teor tóxico. Esta situação tem sido comparada a uma bomba relógio, que poderá explodir, a qualquer momento. Os resíduos sólidos têm recebido tratamento de segunda categoria e ainda não existe vocação e uma consciência política dos governantes, parlamentares e demais autoridades, efetivamente comprometida com a implementação de políticas preventivas e corretivas (SANT'ANA FILHO, 2013).

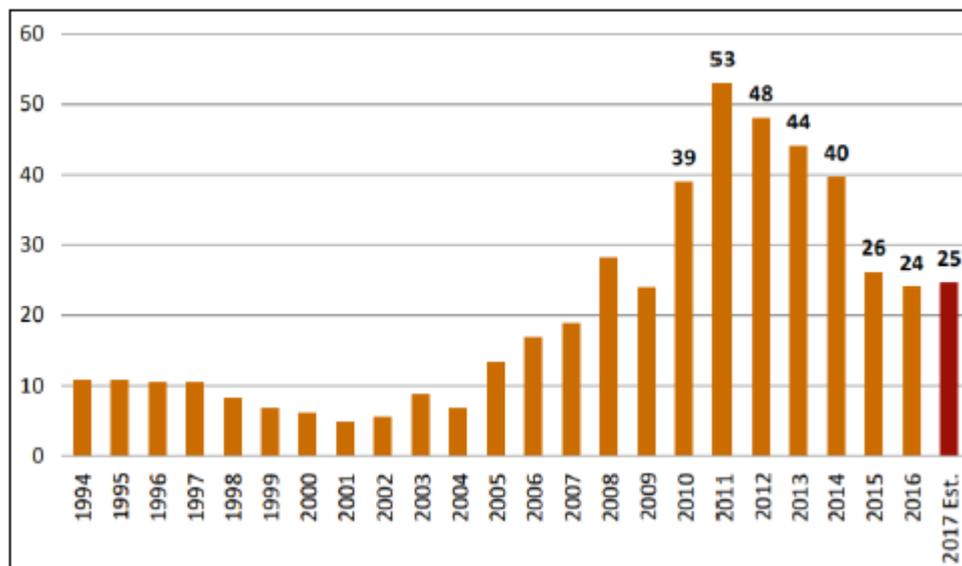
Uma porção significativa do montante de resíduo gerado anualmente em escala mundial, é proveniente de atividade mineradora. Segundo definição do IBRAM (2016), a mineração compreende um conjunto de atividades destinadas a pesquisar, descobrir, mensurar, extrair, tratar ou beneficiar e transformar recursos minerais de forma a torná-los benefícios econômicos e sociais. Por sua relevância, os regimes de exploração e de aproveitamento dos “recursos minerais, inclusive os do subsolo”, sempre mereceram tratamento diferenciado na legislação brasileira (IBRAM, 2016). Como indústria, a mineração se diferencia de outros setores produtivos nos seguintes quesitos:

- por ser a provedora de insumos que são a base das cadeias produtivas dos mesmos;
- pelas particularidades no dimensionamento da geração dos resíduos para cada tipologia mineral; e,
- principalmente, pelas conotações diferenciadas e particularidades muito específicas e distintas daquelas dos resíduos sólidos gerados nos outros segmentos.

O Brasil é um país de proporções continentais e apresenta uma diversidade geológica marcante. Ele figura em posição de destaque no cenário mundial devido à sua grande quantidade de reservas e sua produção mineral, que se trata de uma das maiores do mundo. A mineração é um dos pilares que sustenta a economia brasileira (IBRAM, 2015). A produção

mineral de 2016 foi de US\$ 24 bilhões, representando um decréscimo de 7,6% se comparado ao ano de 2015, como evidenciado na Figura 1. Embora em termos monetários tenha ocorrido uma queda, observa-se que a produção das empresas de mineração permaneceu estáveis. O que ocorreu na verdade foi uma variação do preço internacional das principais commodities ao longo de 2016. (IBRAM, 2017).

Figura 1- Produção mineral anual no Brasil em US\$ bilhões (1994 a 2017).



Fonte: IBRAM, 2017.

Conforme dados do DNPM (Departamento Nacional da Produção Mineral), 10.841 minas, de diferentes tipos e portes, estão cadastradas no órgão. Onde, 98,1% representam produtos para a construção civil (britas, areias, cascalhos, argilas), além de água mineral. Cerca de apenas 1,4% do total de minas representam commodities minerais de grande e médio porte, em outras palavras, de considerável relevância internacional. A classificação quanto ao tamanho da mina usa como critério a sua produção bruta. Define-se três categorias: grande porte (acima de 1 milhão t/ano); médio porte (entre 1 milhão t/ano e 100 mil t/ano) e pequeno porte entre (100 mil t/ano e 10 mil t/ano) (KALKREUTH et al., 2016).

Um aumento acentuado da demanda de insumos minerais com o advento da revolução Industrial e a introdução de tecnologias à vapor, proporcionou um grande crescimento nas quantidades produzidas pelos processos de exploração e aproveitamento de substâncias minerais (IBRAM, 2016).

Como consequência, no mesmo período, a geração de rejeitos também cresceu demasiadamente e, sendo assim, surgiu a necessidade de removê-los das áreas de produção,

deslocando-os, geralmente, para locais próximos a cursos d'água. Para a correta disposição e contenção dos mesmos, tornou-se necessária a construção de barramentos e diques de contenção (IBRAM, 2016).

Estas barragens ou diques podem ser de solo natural ou ser construídos com os próprios rejeitos, sendo nomeadas, neste caso, como barragens de contenção alteadas com rejeitos e as de solo natural como barragens convencionais. Em muitos casos, os rejeitos são transportados para a área de disposição apresentando um alto teor de água (10% a 25% de sólidos). Na disposição dos rejeitos, além dos aspectos intrínsecos da construção e da segurança, necessita-se que o reservatório formado para conter o material seja estanque de modo a impedir a infiltração de efluentes danosos à qualidade das águas como soluções contendo cianetos, metais pesados ou com pH muito ácido. Nestes casos, a investigação geológico-geotécnica é de grande importância, podendo ser necessária a impermeabilização dos solos (IBRAM, 2016).

Para Borges (2008) o conhecimento dos rejeitos favorece a viabilização de seu posterior aproveitamento como subproduto, seja na própria usina, ou, principalmente em outro segmento industrial. Viabilizando-se seu reuso, o impacto ambiental é minimizado e cria-se receita, onde antes havia apenas despesas. A gestão de resíduos é de extrema importância para uma mineradora, além de minimizar os danos causados ao meio ambiente, o reaproveitamento desses rejeitos, seja na própria planta de beneficiamento da empresa, ou na sua comercialização em outro setor, proporciona um retorno econômico. Ao longo dos anos, a indústria civil vem aproveitando, sempre em quantidades e frequências cada vez maiores, os descartes da mineração como fonte de materiais alternativos, o que pode reduzir preços, além do consumo de matérias primas e de energia.

Segundo Gomes (2017), ainda que as aplicações industriais para os resíduos da mineração dependam das características dos depósitos minerais correspondentes, as aplicações mais costumeiras são:

- Finos de ferro: Siderúrgicas e recentes aplicações na indústria civil.
- Resíduos finos de rochas ornamentais: Argamassas, cerâmicas vermelhas (tijolos, telhas), vidro, tintas, manilhas, corretivos de solos, entre outros.
- Resíduos grossos de rochas ornamentais: Fábricas de cimento, brita e areia artificial, artesanatos, seixos ornamentais, bijuterias, muros de contenção de taludes, pavimentação, filetes para muros etc.

### 3.1.1 Mineração do Feldspato

Os feldspatos são silicatos de alumínio apresentando diferentes teores de cálcio, potássio, sódio e bário (raramente). Sua ocorrência é em rochas graníticas e são os principais minerais dos pegmatitos, encontrando-se associados a outros tipos de minerais (DNPM, 2014). Divide-se os feldspatos em três grupos: feldspatos potássicos (ortoclásio, microclina, sanidina, adulária), feldspato de bário (celsiana) e o feldspato calco-sódico (plagioclásio, este por sua vez é formado pela associação da albita, um feldspato sódico, com a anortita, que é um feldspato cálcico) (SEGEMAR, 2000).

A presença de grandes cristais, pureza e abundância dos pegmatitos fazem com que eles sejam a principal fonte de feldspato. Na Província da Borborema, nos Estados do Rio Grande do Norte e Paraíba, e na Província Oeste, no Estado de Minas Gerais, encontram-se os principais depósitos de pegmatitos do Brasil. Essas províncias fornecem feldspatos potássicos e algum feldspato sódico para as indústrias cerâmicas (MOTA, et al., 2002).

Os métodos de exploração e lavra dos pegmatitos nas principais regiões produtoras do país são ainda pouco desenvolvidos tecnologicamente, fato este muitas vezes associado ao baixo preço alcançado pelos bens minerais de feldspato e quartzo, que inviabiliza a aplicação de sistemas de suporte mecânico para estabilização das escavações (LIMA, 2002).

Como visto, os pegmatitos podem ser zonados. Os feldspatos lavrados terão valores econômicos diversificados de acordo com a zona que se encontram. A extração das três zonas principais deste pegmatito implica numa lavra total. As operações unitárias, de perfuração e desmonte, de carregamento e transporte, deverão ser realizadas com finalidade de não contaminar, sempre que possível, os produtos de características e valores comerciais diversos (LIMA, 2002).

O beneficiamento de feldspato geralmente envolve flotação reversa de quartzo e separação magnética para remover os minerais acessórios tais como mica, granada, ilmenita e quartzo. No caso de depósitos de pegmatitos e de areia feldspática, o quartzo ocorre como coproduto. Em algumas aplicações, a presença da sílica é vantajosa, no entanto, em outras requer um feldspato bastante puro e moído (LUZ e COELHO, 2005).

Ainda segundo o autor acima, a lavra é seletiva, constando das seguintes operações: perfuração e desmonte realizados com explosivos, catação e carregamento manuais, transporte para o pátio, muitas vezes com guinchos e carros de mão, estocagem de cada produto produzido em pilhas com granulometria distintas, de até 400 mm. O feldspato é transportado para o abastecimento das plantas de beneficiamento locais, onde são colocados no mercado nacional

ou internacional. O feldspato também é vendido diretamente da mina em forma bruta para as Regiões Sul e Sudeste do País (LUZ e COELHO, 2005).

O processo de beneficiamento é realizado através de um circuito de britagem, sendo a britagem primária composta por um britador de mandíbulas e a britagem secundária por um britador cônico trabalhando em circuito fechado, produzindo-se um feldspato com uma granulometria que seja adequada a alimentação da moagem ou que pode ser vendido diretamente para determinados seguimentos que consomem o feldspato a granel. O circuito de moagem é composto por moinhos de bolas que produzem o feldspato com granulometria variando de 30 a 325 malhas, sendo o produto ensacado e estocado (LUZ e COELHO, 2005).

### 3.2 Geopolímeros

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

Desse modo, Davidovits empregou tais condições para gerar uma nova classe de minerais ligantes, os geopolímeros, que apresentam estruturas e propriedades similares aos cerâmicos. Entretanto os geopolímeros se diferenciam dos materiais cerâmicos no que diz respeito às temperaturas de síntese, que são muito menores que as empregadas para cerâmicas tradicionais.

Assim como na síntese dos plásticos poliméricos, a reação de geopolimerização consiste em uma policondensação a baixas temperaturas. Apesar das semelhanças com os cerâmicos, os geopolímeros são polímeros inorgânicos com estruturas tridimensionais de aluminossilicatos reticulados contendo íons metálicos alcalinos. A razão entre silício e alumínio, assim como outros fatores, determina se o material produzida será amorfo ou cristalino. A designação química destes materiais é polissialato, onde sialato é uma abreviação para silício-oxo-aluminato (MELLO, 2011).

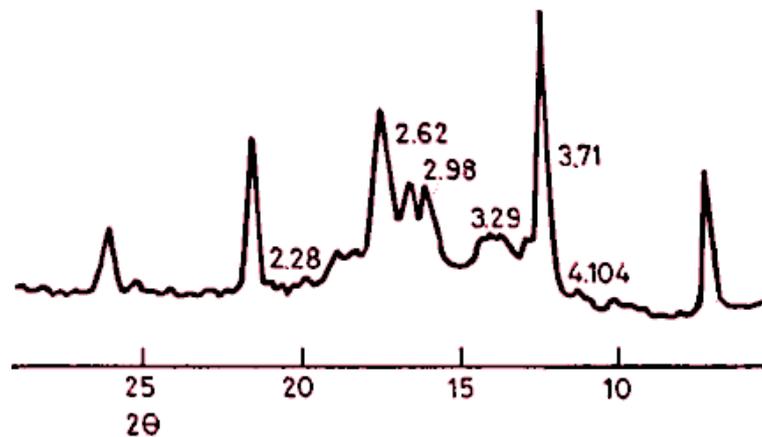
Os geopolímeros da primeira geração eram provindos do processo conhecido como SILIFACE. Foram feitos a partir de misturas de polialuminossilicatos tridimensionais naturais (argilas, micas, mulita, e todos os que contenham em sua composição silício, alumínio e oxigênio) ou sintéticos, polissialatos ou sílica, com caulinita. Foram formados polímeros em

bloco com propriedades interessantes, como resistência a altas temperaturas. O primeiro geopolímero patenteado por esse processo foi o SILIFACE Q. Uma mistura de caulinita, quartzo e NaOH prensados a frio produziu um disco, que posteriormente foi prensado a quente (150°C) a 1,5 MPa por sete minutos e resultou num produto cristalino (DAVIDOVITS, 1988b).

Por outro lado, a reação química a temperatura ambiente de óxidos de aluminossilicatos, como por exemplo, a caulinita calcinada ( $\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3$ ) com silicatos, resultaram no ligante GEOPOLYMITE ®. As ligações poliméricas do tipo -Si-O-Al-O-Si- nesses geopolímeros geravam polissiloxossilatos de potássio, K-PSS, ou de sódio e potássio, (Na,K) PSS, com estrutura amorfa observada em difração de raios X (DAVIDOVITS, 1988c; 1991).

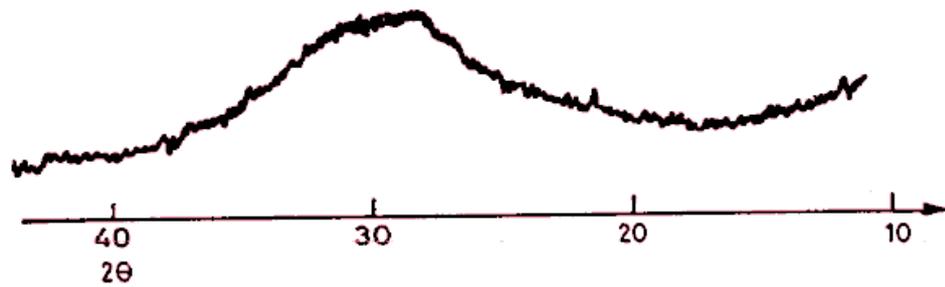
Assim, os compostos geopoliméricos que foram desenvolvidos para aplicações industriais eram cristalinos ou amorfos. Polissilatos (-Si-O-Al-O-)n e polissiloxossilatos (-Si-O-Al-O-Si-O-)n com fases cristalinas bem definidas resultavam de condições hidrotérmicas, como os geopolímeros provindos do SILIFACE Q, o que pode ser notado no difratograma da Figura 2. Enquanto que o endurecimento à temperatura ambiente induziu à formação de geopolímeros amorfos aos raios X, como os ligantes do tipo GEOPOLYMITE ®, como pode ser visto na Figura 3.

Figura 2 - Difratograma de raios X do SILIFACE Q.



Fonte: DAVIDOVITS, 1991.

Figura 3 - Difratoograma de raios X do GEOPOLYMITE ®.



Fonte: DAVIDOVITS, 1991.

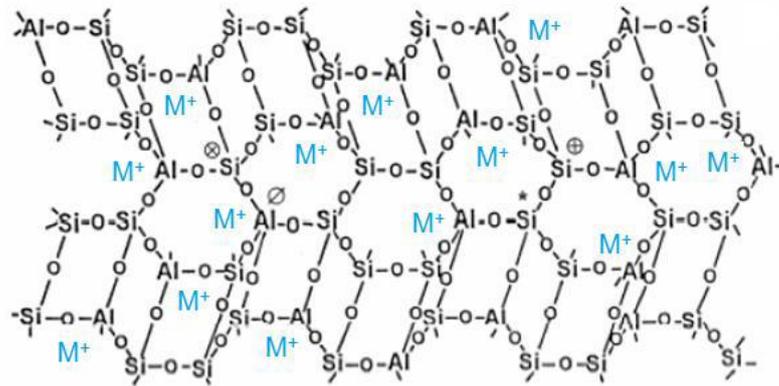
Os difratogramas de raios X dos geopolímeros sintetizados a temperatura ambiente se caracterizam por um halo difuso em torno de  $2\theta = 27-29^\circ$ , como mostrado na Figura 3, independente dos precursores utilizados (DAVIDOVITS, 1988c e 1991). O halo difuso no difratograma de materiais amorfos indica a preferência dos átomos por uma distância média, com tendência de ordenamento somente no sentido de que os átomos estão próximos uns dos outros, é uma característica dos sólidos amorfos, que possuem uma estrutura praticamente ausente de periodicidade (CULLITY, 1976). Davidovits (1988a; 1988c; 1991) sugeriu que a distância interplanar entre  $2\theta = 27-29^\circ$  ou  $d = 3,8-3,5 \text{ \AA}$  correspondia a uma semelhança estrutural entre os geopolímeros e as zeólitas. Assim, para o Na,K-PSS, K-PSS e Na,K,Ca-PSS seus correspondentes zeolíticos eram a filipsita, leucita, e analcima, respectivamente.

Estudos observaram ligações –Si-O-Al- entre o Al e Si através de tetraedros de silicato ( $\text{SiO}_4$ ) e aluminato ( $\text{AlO}_4$ )- desordenados dentro das cadeias, ligados pelo compartilhamento dos quatro oxigênios. Íons positivos de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}_2^+$ ,  $\text{Ba}_2^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ou cátions, estavam presentes nas cavidades da rede para neutralizar a carga negativa devido à substituição do silício pelo alumínio. A Figura 4 ilustra o ordenamento a curto alcance desses materiais, mostrando a incorporação de íons na rede (DAVIDOVITS, 1991). A fórmula empírica para estes materiais é apresentada pela equação 1:



Onde  $z$  é 1, 2 ou 3,  $M$  é um cátion (K, Na, e outros),  $n$  é o grau de policondensação, e  $w$  possui um valor em torno de 7 (DAVIDOVITS, 1988a; 1988c; 1991; 1994).

Figura 4 - Rede tridimensional desordenada do geopolímero com íons metálicos incorporados.



Fonte: DAVIDOVITS, 1991.

A reação de geopolimerização proposta por esse autor está ilustrada na Figura 5. Foi considerada exotérmica e resultado da policondensação de monômeros hipotéticos, os ortossilatos e ortossiloxossilatos, formados pela fonte sólida de aluminossilicato no meio alcalino. Foi assumido que estas sínteses eram governadas pelos oligômeros que forneciam as unidades estruturais tridimensionais da macromolécula. Para uma cura estável, a evaporação da água deve ser evitada, ou pode ocorrer formação de trincas. A água continua presente dentro da estrutura tridimensional após a formação do polissilato, fazendo parte do geopolímero (DAVIDOVITS, 1988a).

Os materiais geopoliméricos têm em comum algumas propriedades consideradas únicas como: alta resistência inicial, durabilidade, elevada resistência a ataques químicos de ácidos e sulfatos, habilidade de imobilizar compostos tóxicos e radioativos, baixas porosidade e permeabilidade, e resistência a altas temperaturas. Ao reunir essas propriedades especiais com seus benefícios para o meio ambiente, como baixo consumo de energia e baixa emissão de gás carbônico na sua produção, estes polímeros inorgânicos tornam-se materiais estratégicos para o desenvolvimento sustentável e uma interessante alternativa ao cimento Portland (DAVIDOVITS 1988a; 1988b; 1988c; 1991; 1994; MEHTA e SIDDIQUE, 2016).



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

Como a energia de ativação para formar uma ligação Al-O-Si é menor do que para formar uma ligação Si-O-Si, a polimerização entre os complexos de Al e Si é preferencial do que entre os complexos Si. Esse processo de difusão libera água (consumida durante a lixiviação), e chama-se de polimerização. Esta água marca presença nos poros do gel e ajuda a formar a estrutura bifásica do geopolímero, que consiste de água e gel (DUXSON et.al., 2005b; DUXSON et.al., 2007; XU, 2002; XU et.al., 2002a; LLOYD, 2009).

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

Acredita-se que os três maiores fatores que afetam a síntese das zeólitas, que são temperatura, pH e cátions, também afetam a geopolimerização. Maiores temperaturas, pH e tamanho atômico do cátion metálico alcalino estimulam a etapa de condensação, promovendo assim a geopolimerização ao estágio final. A solidificação do geopolímero difere das etapas de secagem e de endurecimento da zeólita, em que não ocorre reação química, apenas evaporação de água. Por outro lado, no geopolímero, ainda pode ocorrer lixiviação e difusão entre as superfícies das partículas e a fase gel (DUXSON et.al., 2005b).

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

### 3.2.1 Emprego de resíduos industriais na produção de geopolímeros

Muitas pesquisas estão sendo realizadas acerca da incorporação de resíduos como precursores para aglomerantes ativados alcalinamente. Até o momento, os materiais residuais mais empregados nas pesquisas são a cinza volante e a escória. No entanto, precursores como a cinza volante e a escória tendem a serem limitados, considerando a tendência de redução das cinzas volantes devido ao uso de fontes de energia alternativa com menor emissão de CO<sub>2</sub> e a dependência da geração da escória da extração de minérios (PACHECO-TORGAL et al., 2015). Diante deste fato, a busca por novos precursores para a formação de aglomerantes ativados alcalinamente se torna de grande importância. São encontrados na literatura o uso de diversos tipos de resíduos como, por exemplo, cinza de fundo da combustão do carvão, resíduos de mineração, resíduos cerâmicos, resíduos de demolição, resíduos da agroindústria e resíduos de origem química ou industrial.

Topçu, Toprak e Uygunoğlu (2014) investigaram a durabilidade e as características microestruturais de concreto geopolimérico formado à base de cinzas de fundo oriundo da combustão de carvão. Segundo os autores os resultados mostraram que as cinzas são adequadas e viáveis para produzir um concreto sem cimento, durável e que a máxima resistência à compressão (25,83 MPa) é obtida para uma porcentagem em peso de Na<sub>2</sub>O e SiO<sub>2</sub> igual a 12 e 8, respectivamente. Além disso, a relação ótima de átomos Si/Al e Si/Na para uma microestrutura compacta foi entre 3,5 e 4 para a primeira relação e próxima de 0,5 para a última.

De forma similar, Xie e Ozbakkaloglu (2015) avaliaram a produção de concreto geopolimérico composto por sistemas simples e sistemas binários formados cinza volante e cinza de fundo da combustão de carvão. Os autores notaram um maior grau de geopolimerização em relação aos concretos geopoliméricos compostos por cinza de fundo do que para os concretos geopoliméricos composto por cinza volante. Para os sistemas composto pela mistura de cinza volante e cinza de fundo, as propriedades como trabalhabilidade, homogeneidade e densidade microestrutural, assim como, para a resistência à compressão, resistência à flexão e módulo de elasticidade foram bem mais avaliadas para os sistemas com uma maior relação cinza volante/cinza de fundo. Esse comportamento está relacionado à maior geopolimerização da cinza volante.

Logesh, Kumar e Revathi (2016) também avaliaram o uso da cinza de fundo, no entanto, na formação de argamassas geopoliméricas. Os autores estudaram a formação de sistemas binários compostos por metacaulim e cinza de fundo oriundo da combustão de carvão. De acordo com os resultados obtidos pelo os autores, uma máxima resistência à compressão de 76

MPa aproximadamente foi obtida para uma ativação com solução alcalina de silicato de sódio e NaOH (relação igual a 2) e numa proporção de 50% de cada material, com uma relação água/aglomerante igual a 0,5.

Acerca do resíduo de mineração, Ahmari e Zhang (2012) constataram a viabilidade de aplicação deste resíduo na produção de tijolos formados a partir de uma matriz geopolimérica, desde que sob as condições adequadas em relação à concentração de NaOH, teor de água inicial, pressão de formação e temperatura de cura. Em relação à durabilidade e o potencial da matriz geopolimérica para imobilização desses resíduos, Ahmari e Zhang (2013) apresentaram resultados que mostram que apesar das amostras geopoliméricas com incorporação do resíduo de mineração perderem resistência em ambientes ácidos, a perda de massa e a absorção de água foram em menor grau quando comparados com uma matriz aglomerante à base de cimento Portland. Este comportamento está relacionado à dissolução dos géis geopoliméricos. Além disso, os metais pesados foram eficientemente imobilizados na matriz geopolimérica, o que significa que os metais pesados presentes no resíduo de mineração foram incorporados na rede geopolimérica. A fim de melhorar a durabilidade dos tijolos de matriz geopolimérica com incorporação de resíduos de mineração, Ahmari e Zhang (2013b) empregaram na matriz um resíduo em pó com origem na indústria do cimento. Os resultados mostraram uma melhora na durabilidade dos tijolos, no entanto, a absorção de água foi maior devido à presença do Ca presente no novo resíduo adicionado.

Em relação aos resíduos cerâmicos, os resultados obtidos por Sun et al. (2013) mostraram que os resíduos cerâmicos são promissores para produção de geopolímeros quando estes são ricos em sílica e alumino e são fáceis de moer. Os autores obtiveram uma matriz geopolimérica com uma resistência máxima de 71,1 MPa e de favorável estabilidade térmica exibindo uma resistência à compressão de 75,6 MPa após uma exposição térmica à 1000°C. Reig et al. (2015) apresentam um estudo acerca da aplicação de resíduos cerâmicos na confecção de geopolímeros. Neste caso, os autores avaliaram o comportamento de pastas e argamassas geopolimérica à base de resíduos de tijolos de cerâmica vermelha. As amostras curadas 7 dias à 65°C apresentaram resistências à compressão próximas de 30 MPa. Além disso, esses valores foram melhorados por uma otimização do tipo e da concentração do ativador alcalino, obtendo uma resistência à compressão máxima de 50 MPa.

Estudos direcionados para o emprego de resíduos de demolição também são bastantes correntes nas pesquisas de geopolímeros. Segundo Payá et al. (2012), o emprego de resíduos de demolição na produção de geopolímeros é uma alternativa viável, principalmente aqueles que apresentam em sua composição fases hidratadas e carbonatadas do cimento Portland, uma

vez que, a carbonatação promove em partes a transformação destas fases em fases amorfas. Em vista disso, a destinação destes materiais como matéria-prima para ativação alcalina com adição de hidróxido e silicato de sódio possibilita a produção de geopolímeros com resistências mecânicas na ordem de 14 MPa quando curados a 65 °C durante 3 dias (PAYÁ et al., 2012).

Vásquez et al. (2016) usaram como precursores o resíduo de demolição, o metacaulim e o cimento Portland para produzir geopolímeros híbridos e binários. No caso de geopolímeros simples com 100% de resíduo de demolição, a máxima resistência à compressão obtida foi de 25 MPa e para geopolímeros híbridos compostos por resíduo de demolição mais cimento Portland (30% em peso, em relação ao resíduo de demolição) a máxima resistência obtida foi de 33 MPa com 28 dias de cura em temperatura ambiente. A resistência à compressão foi significativamente maior para sistemas binários compostos pelo resíduo de demolição e metacaulim (10% em peso, em relação ao resíduo de demolição) cuja a resistência obtida foi de 46,4 MPa aos 28 dias em temperatura ambiente. Os autores, concluíram que ao adicionar metacaulim e cimento Portland no sistema mais fases cristalinas presentes no resíduo de demolição de concreto foram dissolvidas, contribuindo com a reação de geopolimerização e, portanto, melhorando as propriedades dos geopolímeros.

No estudo realizado por Kommitsas et al. (2015) foi feita uma comparação entre o grau de geopolimerização de resíduos de demolição de concretos e resíduos cerâmicos como telhas e tijolos. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que os resíduos de telhas e tijolos foram mais geopolimerizados em relação aos resíduos de concreto, alcançando resistências à compressão de 49,5 Mpa; 57,8 MPa e 13 MPa, respectivamente. Esse comportamento se deve ao fato de os resíduos de telhas e tijolos apresentarem um maior teor de silício e alumínio e um menor teor de óxido de cálcio.

Muitos resíduos de origem da agroindústria são empregados como matéria para aglomerantes ativados alcalinamente, mas a cinza da casca de arroz é a mais estudada como um precursor de geopolímeros (PAYÁ et al., 2015). Segundo He et al. (2013) a produção de geopolímeros à base de cinza de casca de arroz e resíduo de refinaria são alternativas de significantes impactos ambientais e econômicos para a construção, já que os geopolímeros à base desses dois matérias, de acordo com os resultados obtidos pela pesquisa dos próprios autores, podem alcançar resistência à compressão de até 20,5 MPa, sendo, portanto, comparáveis aos produtos à base de cimento Portland.

De maneira similar, Nimwinya et al. (2016) avaliaram a viabilidade de produção de um geopolímero binário a partir de dois resíduos: a cinza da casca de arroz e o lodo do tratamento de água calcinado. Segundo os autores, para uma relação ótima  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 4,9 e 5,9 em

condições de cura à temperatura ambiente e à 60°C, os geopolímeros apresentaram a resistência à compressão mínima exigida para o cimento Portland de 19 MPa. Os autores concluíram, portanto, que esses dois resíduos que seriam, normalmente, descartados em um aterro podem ser usados adequadamente e de maneira sustentável para a produção de geopolímeros. Assim como a cinza da casca de arroz, outros autores apresentam resultados semelhantes para a produção de geopolímeros com a utilização de diversos resíduos agroindustriais (MOHD SALAHUDDIN; NORKHAIRUNNISA; MUSTAPHA, 2015; CASTALDELLI et al., 2016; NOOR-UL-AMIN et al., 2016).

Já em relação aos resíduos de origem química ou da indústria petroquímica, Tashima et al. (2012) apresentaram resultados acerca da utilização de resíduo de catalisador de petróleo no qual mostram a viabilidade da produção de geopolímero à base deste resíduo. Segundo os autores as argamassas geopoliméricas à base do resíduo quando curadas à 65°C em apenas 3 dias exibem uma resistência à compressão próxima de 68 MPa. Com a finalidade de otimizar as propriedades mecânicas e microestruturais desta matriz geopolimérica, Tashima et al. (2013) verificaram que a relação massa de água/massa de resíduo igual a 0,4 proporciona à matriz uma resistência à compressão de 80 MPa. Acerca da viabilidade do uso deste resíduo como precursor para geopolímeros, Rodríguez et al. (2013), de acordo com análises nas características estruturais de pastas geopoliméricas à base de resíduo de catalisador de petróleo, afirmam também a viabilidade do uso deste resíduo como um precursor para a produção de matrizes ativadas alcalinamente.

### 3.2.2 Efeito de ativadores, aditivos e da água na composição de geopolímeros

A ativação alcalina é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (amorfas, parcialmente amorfas ou metaestáveis) em um compactado material cimentício (PALOMO et al., 1999). Ao entrar em contato com uma solução alcalina as espécies de aluminossilicatos dissolvem-se, pois ocorre a lixiviação de  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$ , para que haja êxito nesse processo a concentração do ativador deve ser elevada (RATTANAASAK et al., 2014).

O ativador ideal é aquele que está na concentração suficiente para que ocorra balanceamento das cargas de  $Si^{4+}$  e  $Al^{3+}$  nos tetraedros (a carga negativa sobre o grupo  $AlO_4^-$  é responsável pelo balanceamento de carga  $Na^+$  e/ou  $K^+$ ). O excesso de ativador pode formar carbonato de sódio em contato com o ar (KOMMITSAS et al., 2007). O próprio pesquisador acredita que o tamanho do cátion também interfere no sistema; quanto maior o tamanho do cátion maior a formação de oligômeros. O cátion de  $Na^+$ , é menor que o cátion de  $K^+$ , o que se

pode concluir é que o  $K^+$  produz maior grau de condensação. No entanto, nos estudos de DUXSON et al., (2006), o mesmo descreve que não foi observado qualquer mudança ao trocar de cátion e concorda que o  $K^+$ , por ser maior, tem tendência de formar mais oligômeros; em contrapartida, o  $Na^+$ , por ser menor, é capaz de migrar através da rede do gel úmido.

A microsílca é um aditivo que pode ser incorporado em geopolímeros. Ela é um subproduto oriundo das indústrias de produção de silício metálico ou de ligas de ferro-silício a partir de quartzo de elevada pureza e carvão em fornos elétricos a arco voltaico. Pelo aquecimento das matérias-primas utilizadas na produção desses materiais, ocorrem reações químicas e se tem como uma das consequências a produção de vapor de  $SiO$  como uma “fumaça” de sílica. Essa “fumaça” oxida e condensa, em zonas de baixa temperatura, partículas esféricas extremamente pequenas de sílica amorfa. Essas partículas são removidas por filtração dos gases de exaustão em filtros manga, com diâmetro médio da ordem de  $0,1 \mu m$  e superfície específica da ordem de  $20.000 m^2 /kg$  a  $25.000 m^2 /kg$  (KOMMITSAS et al., 2007).

A incorporação de microsílca na formação de geopolímero mantém a razão de  $Si/Al$  nas sínteses e também acelera a reação de geopolimerização dos silicoaluminatos com solução alcalina. (WAN, et al. 2017). A reação da microsílca nas condições de ativação alcalina pode incorporar uma maior concentração de  $Si$  nos géis. Isto, pode ser evidenciado devido as propriedades ultrafinas das microsílicas, e por isso, elas vão se apresentar mais reativas, devido ser mais finas em comparação aos aluminossilicatos mais comuns (YANG, 2014).

Durante a síntese dos geopolímeros, a água desempenha importante papel, participando da dissolução, da hidrólise e nas reações de policondensação, fornecendo o meio adequado para a dissolução de aluminossilicatos e transferência de vários íons, além da hidrólise do  $Al^{3+}$  e de compostos de  $Si^{4+}$ . A alta proporção de líquido / sólido poderia acelerar a etapa da dissolução das matérias-primas e a hidrólise de  $Si^{4+}$  e  $Al^{3+}$ , mas pode dificultar a etapa da policondensação (ZHIHUA et al., 2013). No processo de geopolimerização, a água confere plasticidade à mistura e é essencial para o processo de dissolução dos compostos, além de ser o meio onde acontece a policondensação. No entanto, o excesso de água interfere na reação de geopolimerização, dificultando o seu processo de cura, e também na resistência mecânica.

Por outro lado, quando o teor de água é elevado, existe a tendência de formação de cristais maiores, diminuindo a área de superfície específica, levando a diminuição na resistência do material sintetizado (OLIVIA; SARKER; NIKRAZ, 2014).

### 3.2.3 Influência da granulometria e da cura no processo de geopolimerização

A influência da granulometria é de fundamental importância para extensão da dissolução de aluminossilicato (KOMMITSAS et al., 2007). Se as partículas forem grandes, como a reação de geopolimerização é um processo relativamente rápido, ao receberem a solução ativadora imediatamente começa ocorrer dissolução da fase amorfa, precipitação e posteriormente reorganização de uma nova estrutura inorgânica, em seguida o endurecimento. Com o endurecimento na interface entre as partículas, o líquido da solução não consegue penetrar nas partículas menores que estão inseridas dentro das partículas maiores, deixando assim as mesmas aprisionadas e sem reagirem, participando da reação apenas como um “filler”. Dentro desse contexto o material perde resistência, pois parte da matéria-prima disponível não irá participar da reação. Se a matéria-prima estiver com partículas menores em sua maioria, aumenta a área de contato para que ocorra a geopolimerização e, conseqüentemente, a resistência do material (SANTA, et al.,2013)

A distribuição granulométrica influenciará principalmente no empacotamento e na distribuição das partículas que irão reagir com os ativadores ou servirão de material particulado que preencherá vazios intersticiais. Mesmo o material pozolânico que não reagiu pode ter a função de filler (KOMMITSAS et al., 2007).

A temperatura de cura é outro fator importante para ser analisado no processo de geopolimerização. Para Hardjito et al. (2007), a cura acelerada aumenta a resistência mecânica, isso porque a energia necessária para dissolução de cinzas é um processo endotérmico. O aumento da temperatura pode acelerar a velocidade da reação, resultando em maior resistência à compressão (HARDJITO et al., 2006). No entanto, uma elevada concentração de hidróxido de sódio, faz com que ocorra um aumento elevado na temperatura, ocorrendo uma maior polimerização, mas por sua vez, as amostras perdem rápida umidade, interferindo diretamente na resistência mecânica dos geopolímeros. Arioiz et al.(2014) estudou diferentes temperaturas de cura para produção de geopolímeros, os autores notaram que com um aumento de temperatura, ocorre um aumento na resistência mecânica. Práticas de cura adequada são importantes para alcançar desempenho mecânico e durabilidade por longo período de tempo. A temperatura ideal de cura para o máximo de resistência à compressão obtida, é de 85°C, por um período de 4 a 72 horas (THAKUR et al., 2009). Para Hardjito et al. (2004) a temperatura preferencial deve estar entre 30 e 90 °C de 6 - 96 horas. PALOMO et al. (1999) obteve 40 Mpa com cinzas volantes ativadas por 2 horas a 85 °C. O tempo de cura é de importância

fundamental para definir a colocação, transporte e compactação dos materiais cimentícios (PINTO, 2004).

### 3.3 Grafeno

Carbono é um dos elementos químicos mais abundantes da terra, e sua capacidade de formar hibridizações em seu orbital eletrônico permite a construção de estruturas estáveis, que são únicas se comparadas com qualquer outro elemento conhecido. Essas estruturas são encontradas naturalmente, mas podem também ser sintetizadas, como os fulerenos, diamantes, nanotubos de carbono e mais recentemente, o grafeno (NOVOSELOV, 2004). Apesar de serem todos formados por carbono, esses materiais apresentam propriedades eletrônicas, óticas, térmicas e mecânicas muito diferentes entre si.

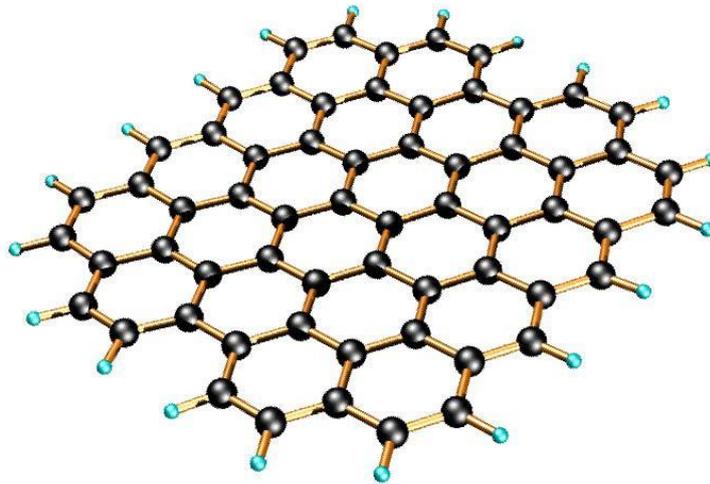
Grafeno é um nanomaterial bidimensional com uma estrutura cristalina hexagonal, formada por átomos de carbono  $sp^2$ , onde cada átomo se liga a outros três em ligações  $\sigma$ , com uma distância interatômica de 0,142nm. Esta ligação confere ao nanomaterial as suas excelentes propriedades mecânicas. No caso do grafite que é formado pelo empilhamento desses planos, estão interconectados por ligações  $\pi$  com uma distância de 0,335 nm, já no grafeno, os elétrons dessas ligações estão em um estado onde a banda permanece semipreenchida, o que dá as características condutoras deste material (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Em outras palavras, o grafeno é um material que consiste de uma folha plana de átomos de carbono, formando uma camada monoatômica, como observado na Figura 6. Sua estrutura eletrônica resulta em propriedades que traduzem uma resistência mecânica maior que a do aço, mobilidade eletrônica mais elevada que o silício, condutividade térmica mais alta que o cobre, área superficial maior que a observada para o grafite e ainda um material mais leve que tantos outros (VILAR e VIEIRA SEGUNDO, 2016). Encontra-se na bibliografia valores medidos para algumas dessas propriedades, como a alta condutividade térmica ( $5.000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) (BALANDIN et al., 2008), área superficial ( $2.630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) (STOLLER et al., 2008), condução balística ( $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (DU et al., 2008) e módulo de Young ( $1.100 \text{ GPa}$ ) (KULKARNI et al. 2010). No grafeno, os elétrons são altamente móveis, tornando o grafeno mais condutivo do que o cobre e possibilita permutas eletrônicas mais rápidas do que semicondutores de silício. O grafeno é um dos materiais mais resistentes já conhecidos, com uma resistência de mais de 100 vezes maior do que um filme de aço hipotético da mesma espessura e também apresenta alta impermeabilidade (KUSMARTSEV et al., 2015).

Um dos desafios chave na comunidade de pesquisa de grafeno (como com todos os nanomateriais) é como traduzir essas e outras propriedades verificadas em nanoescala, em componentes reais (ÁVILA et al., 2010).

O grafeno é um excelente condutor térmico. Sua condutividade térmica foi medida recentemente em temperatura ambiente e é muito maior do que o valor observado em todas as outras estruturas de carbono como nanotubos de carbono, grafite e diamante ( $>5000\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). A condutância térmica balística do grafeno é isotrópica, ou seja, a mesma em todas as direções. O grafite, como versão 3D do grafeno, mostra uma condutividade térmica em torno de 5 vezes menor ( $1000\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). O fenômeno é controlado pela presença de ondas elásticas que se propagam pela treliça de grafeno, chamadas fônons. Os estudos da condutividade térmica no grafeno podem ter implicações importantes em aparelhos eletrônicos com base de grafeno. (KUSMARTSEV et al., 2015).

Figura 6 – Representação da Estrutura de Grafeno.



Fonte: Smith (2013)

Em 2004, os pesquisadores K. S. Novoselov e A. K. Geim, da Universidade de Manchester, conseguiram isolar pequenos fragmentos esfoliados mecanicamente com fita adesiva a partir de grafite. Após sucessivas colagens e descolagens com a fita, com o intuito de romper as ligações fracas entre as placas de grafite, obteve-se um material que foi submetido a análises de caracterização e verificou-se que se tratava de estrutura de uma única camada de átomos de carbono. Apesar, desse primeiro experimento tratar-se de uma elucubração científica com fins teóricos e investigativos, provou-se posteriormente que grafeno de alta qualidade seria possível de ser isolado, mesmo em quantidades maiores. Isso contribuiu para que mais pesquisas fossem realizadas, o que permitiu

a descoberta de novas características do material, bem como o desenvolvimento de usos práticos, como confirmado por um elevado número de patentes concedidas desde então (PEI et al., 2010).

O grafeno tem sido considerado como uma opção ainda mais interessante do que os nanotubos de carbono para o reforço de materiais com aplicações de engenharia, pois associa baixo custo às excelentes e já conhecidas propriedades mecânicas, estruturais, térmicas e elétricas do grafite. (KUSMARTSEV et al., 2015).

O comprimento da ligação carbono-carbono no grafeno gira em torno de 0.142 nanômetros. Folhas de grafeno se empilham para formar grafite com um espaçamento interplanar de 0.0335nm (HEYROVSKA e RAJI, 2008).

Grafeno é um material inerte e não reage prontamente com outros átomos. Porém, pode promover a adsorção de diferentes átomos e moléculas, levando a mudanças em suas propriedades. Ademais, pode ser funcionalizado por vários grupos químicos diferentes, resultando em diferentes materiais como óxido de grafeno e grafeno fluorado. O grafeno é um material auto-reparador, pois pode reparar danos em suas próprias folhas, quando exposto a moléculas contendo carbono (JESUS et al., 2012).

Grafeno é a única forma de carbono no qual cada átomo está exposto à reação química em ambas as faces, devido à estrutura em duas dimensões. Sabe-se que os átomos de carbono nas bordas das folhas de grafeno possuem reatividade química muito alta, pois o grafeno possui a maior proporção de carbonos agitados, em comparação com materiais similares como nanotubos de carbono (KUSMARTSEV et al., 2015).

Para a sua produção, diversos métodos têm sido pesquisados; entretanto, tais métodos precisam ser aperfeiçoados e o escalonamento a nível industrial ainda constitui um gargalo para o setor produtivo. Diversas universidades e companhias de alta tecnologia vêm desenvolvendo pesquisas de ponta utilizando grafeno. Assim, o número de patentes concedidas no mundo envolvendo grafeno vem crescendo exponencialmente. (JESUS et al., 2012).

Segundo Vilicic e Alegretti (2013), há três formas conhecidas de se obter o grafeno: Por esfoliação mecânica, como no caso dos pesquisadores da Universidade de Manchester que usaram fita adesiva para extrair o grafeno de peças com menos de 1 milímetro de espessura de grafite; por deposição química em fase vapor (CVD, do inglês Chemical Vapor Deposition); e esfoliação química.

O método CVD consiste na exposição de um ou mais precursores voláteis que reagem ou se decompõem via ativação por luz, calor ou plasma, seguido da condensação na superfície de um substrato, formando partículas ou filmes (CHOY, 2003).

Por ser uma técnica já estabelecida e bastante empregada na indústria de semicondutores, a CVD é uma das mais utilizadas na produção de grafeno. Tendo como vantagem a produção em maior escala, e com folhas variando de tamanho de alguns micrometros até alguns centímetros. Como desvantagem deste método encontra-se a dificuldade de se obter folhas com alta qualidade cristalina e isenta de contaminantes, pois o crescimento só é possível quando se utiliza como substratos metais como, Ni, Co, Cu, Pt, Ir ou Ru (OBRAZTSOV, 2007).

A esfoliação química do grafite é um método empregado desde o final do século XIX, por de Brodie, Staudenmaier, e Hummers (HUMMERS e OFFEMAN, 1958). Essas três vias tem em comum a oxidação do grafite na presença de ácidos fortes e oxidantes, no qual o grau de oxidação pode variar de acordo com os reagentes, tempo e a fonte de grafite utilizado. O grafite, quando oxidado, é fortemente hidrofílico, o que permite a intercalação de moléculas entre as camadas, facilitando a esfoliação em meio aquoso. Com algumas modificações na reação e concomitantemente usando microesfoliação mecânica via ultrassom, é possível obter o óxido de grafeno (GO) (STANKOVICH, 2006).

Uma das características desse método de esfoliação é a produção de um grafeno não estequiométrico e com baixa cristalinidade, devido à inserção de grupos funcionais na estrutura do material, formado por grupos carboxílicos, aldeídos e hidroxilas, impossibilitando o controle preciso destas funcionalizações (PARK e RUOFF, 2009). Essas ligações são majoritariamente do tipo  $sp^3$ , o que causa uma ruptura na rede, diminuindo a sua capacidade de condução eletrônica, além de alterar suas propriedades óticas (LUNDIE et al., 2015). Diferente do grafeno mecanicamente esfoliado, a distância interplanar do GO fica em torno de 0,6 a 1,2 nm, e devido à presença desses grupos, ocorrem distorções na rede e a presença de água intercalada em sua estrutura (BUCHSTEINER et al., 2006).

O GO apresenta propriedades bem diferentes do grafeno cristalino, e mesmo existindo algumas similaridades entre ambos, como a bidimensionalidade, a presença majoritária de ligações  $sp^2$ , e terem a mesma fonte de carbono, não podemos dizer que são o mesmo material, principalmente quando comparamos a estrutura de bandas no qual o grafeno cristalino apresenta um gap de 0eV, e o GO com um gap em torno de 3,5eV, (LIANG et al. 2015) o que o torna um material isolante. Sendo assim, reduzir o GO é necessário quando se quer produzir um nanomaterial com propriedades que se aproximem das obtidas pelo grafeno mecanicamente esfoliado, como a condutividade, propriedades óticas e térmicas (LUNDIE et al., 2015).

### 3.3.1 Grafeno como reforço em compósitos geopoliméricos

Segundo He et al. (2010), a baixa resistência e a natureza frágil dos geopolímeros limitam seu uso em aplicações estruturais, o que motivaria o desenvolvimento de compósitos geopoliméricos, com diferentes reforços, no intuito de compensar tais limitações. Lin et al. (2009) estudou a incorporação de partículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como filler em geopolímeros de metacaolim, observando que, o aumento no conteúdo de partículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pode reduzir claramente o surgimento de trincas a altas temperaturas, mantendo uma densidade relativamente baixa e uma porosidade maior do que a dos geopolímeros sem adição de partículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Lin et al. (2008) verificou que a adição de fibras de carbono de 7mm em matriz geopolimérica também de metacaolim, proporcionou um aumento de 4,4 vezes na resistência à flexão e 118 vezes na tenacidade, sendo que o compósito gerado perdeu o comportamento típico de geopolímeros de apresentar fratura frágil. Yunsheng et al.(2008), por sua vez, observou que a incorporação de altas frações volumétricas de fibras de PVA em geopolímero à base de cinzas volantes, eleva em 72% a resistência ao impacto do material como também provoca a perda do comportamento frágil.

Por causa da grande área de contato e grande tamanho de partículas, proporcionando um caminho de deflexão prolongado, a contribuição do grafeno na melhoria da tenacidade pode ser superior ao dos compósitos reforçados com fibra. Além disso, em comparação com os nanotubos de carbono para o qual apenas um lado da rede atômica entra em contato com a matriz e o outro lado da treliça está voltado para o centro do tubo, ambas as faces de grafeno entra em contato com a matriz (WOTRING, 2014).

Devido à alta área específica e razão de aspecto, uma pequena quantidade de grafeno é suficiente para melhorar as propriedades das matrizes. Provou-se que as propriedades mecânicas de cerâmicas de silicato de cálcio e de hidroxiapatita podem ser significativamente melhoradas com carga relativamente baixa de grafeno como nanofiller (RANJBAR et al., 2014).

Todas as matrizes cerâmicas reforçadas com grafeno apresentaram um tendência de redução da fratura, proveniente de mecanismos como *crack bridging*, *crack deflection*, *crack tip shielding*, and *crack branching*. A adição de 0,3% de óxido de grafeno em compósitos de cimento mostrou um aumento notável de 78,6%, 60,7% e 38,9% em resistência à tração, resistência à flexão e resistência à compressão, respectivamente (Lu et al., 2013)

Recentemente, a incorporação do óxido de grafeno reduzido em compósitos geopoliméricos mostrou que as partículas do mesmo melhoram a resistência à flexão, módulo de Young e tenacidade dos compósitos geopoliméricos porque eles exibem uma estrutura bidimensional e forte ligação com a matriz. Além disso, a adição de baixas quantidades de folhas de óxido de grafeno reduzido em geopolímeros melhorou as propriedades mecânicas e reduziu a porosidade geral dos materiais testados (SAAFI et al., 2015).

### 3.4 Pavimentos

Define-se pavimento como uma estrutura de múltiplas camadas de espessuras finitas, construída sobre a superfície devidamente preparada por terraplenagem, destinada técnica e economicamente a resistir aos esforços mecânicos oriundos do tráfego de veículos e do desgaste do intemperismo, e a propiciar aos usuários melhoria nas condições de rolamento, com conforto, economia e segurança (MEDINA, 1997 apud SILVA, 2011).

Também é possível definir pavimento como uma estrutura obtida por meio de um projeto específico de engenharia destinado ao trânsito de veículos, ciclistas e/ou pessoas sobre a superfície previamente preparada por terraplenagem (fundação) com a função principal de fornecer ao usuário segurança e conforto, com a máxima qualidade e o mínimo custo (KARGAH-OSTADI e STOFFELS, 2015). Outro possível conceito para pavimento seria: uma estrutura construída após a terraplenagem por meio de camadas sucessivas de materiais de diferentes características de resistência a compressão e/ou taxa de deformação, com controle do desgaste triboquímico ou durabilidade. Estas estruturas, assim constituídas, apresentam um elevado grau de complexidade no que se refere ao cálculo ou dimensionamento das tensões, das deformações suportáveis, buscando prolongar sua vida útil (SILVA, 2011). Sendo assim, a estrutura construída sobre a terraplenagem deve ter como critério de seleção e dimensionamento as seguintes características: resistir e distribuir esforços verticais no subleito; melhorar as condições de conforto e segurança; resistir aos esforços horizontais e tornar durável a superfície de rolamento; e também resistir às intempéries e proteger camadas inferiores das ações hidráulicas (NBR 7207, 2002).

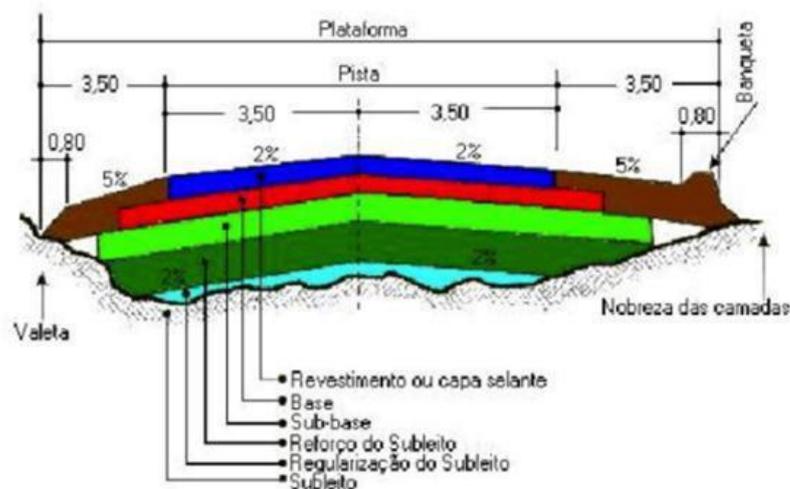
O pavimento é basicamente formado pelas seguintes camadas ou elementos constitutivos:

- Subleito: é o terreno de fundação do pavimento, que sofreu o processo de terraplenagem ou regularização. Quando necessário recebe reforço através de uma camada com material de resistência superior;

- Sub-base: camada complementar à base, quando por circunstâncias técnico-econômicas não for aconselhável construir a base sobre a regularização;
- Base: é a camada destinada a receber e distribuir uniformemente os esforços oriundos do tráfego sobre o qual se constrói o revestimento. Sob o ponto de vista estrutural a camada mais importante é a base;
- Revestimento: é a camada tanto quanto possível impermeável que recebe diretamente a ação do rolamento dos veículos e destinada a melhorá-la, quanto à comodidade e segurança e resistência ao desgaste.

A Figura 7, mostra uma seção transversal típica para um pavimento, mais especificamente um pavimento flexível.

Figura 7 - Seção transversal de um pavimento flexível.



Fonte: MULLER, 2005.

As múltiplas camadas constituintes da estrutura do pavimento apresentam a função de absorver parte das tensões verticais dinâmicas aplicadas na superfície para que o subleito receba uma parcela muito inferior desta tensão vertical. Já a tensão horizontal aplicada na superfície do pavimento apresenta uma exigência maior sobre o revestimento, exigindo que o mesmo possua uma coesão mínima para suportar a parcela do esforço de cisalhamento, sem que ocorra a delaminação do revestimento (SANTANA, 1993 apud SILVA, 2011).

Pode-se distinguir dois tipos de pavimentos difundidos no país, os pavimentos de concreto, cuja utilização é muito comum nas rodovias mais importantes do mundo, e os pavimentos de asfaltos, mais difundidos no Brasil. Entretanto, recentemente por aqui, as

estradas brasileiras voltam a ser pavimentadas, em alguns trechos, com concreto ou blocos intertravados. É muito comum que usuários destas vias sequer percebam que estão sobre outro tipo de pavimento. À primeira vista, a diferença que chama atenção é a coloração ou aspecto acinzentado, bem como a durabilidade. Os pavimentos de concreto representam uma grande transformação na gestão de serviços e manutenção nas rodovias, por apresentar uma vida média da ordem de 20 anos, mesmo com grande volume de tráfego, principalmente de veículos pesados (SANT'ANA FILHO, 2013).

As principais funções de um pavimento, segundo a NBR 7207 (ABNT, 2002) são as seguintes:

- Garantir a correta capacidade de resistência e distribuição de esforços verticais provenientes do tráfego ao subleito e demais camadas;
- Buscar melhorias nas condições de rolamento quanto à comodidade e segurança das pessoas e bens por elas transportados;
- Incrementar a resistência ao cisalhamento (forças de coesão) quantos aos esforços horizontais tornando mais durável possível a superfície de rolamento.

Os pavimentos podem ser qualificados em pavimentos flexíveis, pavimentos rígidos, pavimentos semirrígidos (ou semi-flexíveis). A seguir são apresentados os tipos de pavimentos quanto aos aspectos de deformação ou rigidez às solicitações mecânicas sob tráfego de veículos diversos (MARQUES, 2002).

- Flexíveis: possuem revestimento do tipo betuminoso, bloco de concreto ou pedra decantaria, apresentando maior deformabilidade;
- Rígidos: possuem revestimento em CCP (concreto de cimento portland), apresentado menor deformabilidade, devendo ser construído com adoção de juntas de movimentação para absorver deformações térmicas;
- Semirrígidos: possuem uma camada de solo estabilizado ou tratado (solo-cal, solo cimento).

#### 3.4.1 Estruturas auxiliares de pavimentação

Os Meios-fios (DNER-ES 330/97) são limitadores físicos da plataforma rodoviária, com diversas finalidades, entre as quais, destaca-se a função de proteger o bordo da pista dos efeitos da erosão causada pelo escoamento das águas precipitadas sobre a plataforma que, decorrentes

da declividade transversal, tendem a verter sobre os taludes dos aterros. Desta forma, os meios-fios têm a função de interceptar este fluxo, conduzindo os deflúvios para os pontos previamente escolhidos para lançamento.

As Guias das plataformas rodoviárias (DNER-ES 330/97) são dispositivos com a função de limitar a área da plataforma dos terrenos marginais, principalmente em segmentos onde se torna necessária a orientação do tráfego como: canteiro central, interseções, obras de arte e outros pontos singulares, cumprindo desta forma importante função de segurança, além de orientar a drenagem superficial. Os meios-fios, e as guias bem como os demais dispositivos de drenagem pluvial são importantes na preservação e prolongamento da vida útil em serviço de pavimentos em geral, e tem merecido tanta atenção quanto as sinalizações e outros serviços em projetos de engenharia rodoviária.

As condições gerais desses dispositivos prescritos acima devem estar de acordo com a norma NBR 6118/03, além de atender ao que dispõe a norma DNER-ES 330/97 e deverão ser executados em conformidade com as indicações ou especificação do projeto de pavimentos. Na ausência de projetos específicos deverão ser utilizados os dispositivos padronizados pelo DNER, que constam do Álbum de Projetos-Tipo de dispositivos de Drenagem. Podendo ser executados em concreto de cimento, moldados “in loco” ou pré-moldados, devendo satisfazer as prescrições quando utilizado nos dispositivos em que se especifica este tipo de material.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Descrição Geral do Trabalho

O presente trabalho teve dois intuitos principais. Primeiramente, investigar a viabilidade de reaproveitamento de três diferentes resíduos de mineração para a fabricação de geopolímeros (ecomateriais) buscando possível aplicação em projetos de pavimentação urbana (componentes auxiliares não estrutural), e posteriormente avaliar o efeito da adição de grafeno no desempenho mecânico dessas argamassas geopoliméricas.

Inicialmente foram estudados três tipos diferentes de resíduos da extração do feldspato, identificados como: resíduo cinza, resíduo amarelo e resíduo misto. Os mesmos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (EDX), análise do tamanho de partículas por granulometria a laser, e Espectroscopia por dispersão de energia (EDS). O resíduo que apresentou aparentemente características de processamento (reologia e resistência mecânica) mais promissor para formulações de geopolimerização foi o resíduo cinza, que foi utilizado para a confecção de corpos-de-prova geopoliméricos para as demais caracterizações físico-químicas e mecânicas.

O grafeno utilizado foi caracterizado com o objetivo de averiguar sua qualidade e seu potencial como reforço para o geopolímero. As técnicas usadas para tal fim foram: análise termogravimétrica (TGA), Difração de Raios X (DRX), espectroscopia RAMAN e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Por fim, corpos de prova foram confeccionados com quatro proporções de grafeno e caracterizados por Resistência à Compressão, Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram utilizadas as seguintes proporções em massa: amostra referência (0G), amostra com 0,1% de grafeno (0.1G); 0,3% de grafeno (0.3G) e 0,5% de grafeno (0.5G).

### 4.2 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas foram as seguintes:

- Resíduos da mineração de feldspato potássico: foram utilizados resíduos gerados a partir de materiais extraídos de diferentes locais da mina, que foram diferenciados pela cor (resíduo cinza, resíduo amarelo, resíduo misto).

- Quartzito: empregado com o intuito de atuar como fonte de sílica. Foi coletado na empresa Anex Mineração em Itabirito.
- Ativadores: responsáveis pela ocorrência da reação de geopolimerização e a formação da rede geopolimérica. Foram usados o silicato de sódio alcalino (do tipo C-122, 14,8% de Na<sub>2</sub>O da Phosther<sup>®</sup>) e o hidróxido de sódio (solução aquosa 50% da marca Sulfal<sup>®</sup>).
- Aditivos: usados com o intuito de desempenhar diversas funções como aglomeração, aumento de resistência, etc. Foram utilizados: microsílca e amido de mandioca pré-gelatinizado (produto ALI-GEL – 200 da marca MCR alimentos<sup>®</sup>).
- Grafeno: utilizado com o intuito de promover um aumento na resistência mecânica do geopolímero. Foi cedido o produto Standard Graphene Nanoplatelets, lote PL21.02, pela empresa Phosther Tecnologia de Aglomerações, sediada em Santa Luzia – MG. O material foi produzido por rota básica de esfoliação química do grafite em fase líquida.

### **4.3 Preparação dos corpos-de-prova de geopolímeros**

Os corpos de prova de geopolímeros foram processados utilizando a metodologia de simples mistura de dois componentes: uma fase líquida formada por uma solução aquosa precursor de cura e uma fase sólida chamada de álcali-ativação, que no caso deste estudo foi o resíduo da extração do feldspato potássico.

Os resíduos foram peneirados em peneira de 5mm e submetidos à secagem em forno mufla a 120°C por 3 horas antes que pudessem ser submetidos à reação de geopolimerização. A Figura 8 mostra o resíduo cinza antes do processo de secagem, enquanto a Figura 9 evidencia a mesma amostra após a secagem. Desse modo, é possível quantificar com mais precisão o teor de água utilizado, com a garantia de que a única água presente é a que foi adicionada no momento de efetuar a mistura.

Figura 8 - Resíduo cinza antes da secagem.



Fonte: Produzido pelo autor.

Figura 9 – Resíduo cinza após secagem a 120°C em forno mufla.



Fonte: Produzido pelo autor.

Foi desenvolvida uma formulação-base determinando os teores das matérias-primas enumeradas anteriormente, esta foi usada na fabricação da amostra referência. Para amostras que contiveram a presença de grafeno, empregou-se a mesma formulação base, adicionando o teor de grafeno determinado para cada amostra e compensando com a retirada da mesma proporção (% m/m) de resíduo.

A formulação-base encontra-se descrita a seguir:

Tabela 1 – Formulação-base da mistura para geopolimerização.

	Matéria-prima	Teor (% m/m)
<b>Fase sólida</b>	<b>Resíduo</b>	64
	<b>Quartzito</b>	26
	<b>Amido de mandioca pré-gelatinizado</b>	2
	<b>Microsílica</b>	2
<b>Fase líquida</b>	<b>Silicato de sódio alcalino</b>	4
	<b>Hidróxido de sódio</b>	2

Fonte: Produzido pelo autor.

Foi utilizada metodologia com emprego de uma fase sólida e uma fase líquida, com razão sílica/alumina de 1,7. A fase sólida foi composta pelos seguintes componentes: resíduo, quartzito, amido de mandioca pré-gelatinizado e microsílica. A fase líquida foi composta por silicato de sódio e hidróxido de sódio. Inicialmente, pesaram-se os componentes da fase sólida, que foram misturados manualmente com o auxílio de uma espátula em um béquer de plástico.

Paralelamente, os componentes da fase líquida foram pesados e misturados em um béquer de vidro, com o acréscimo de água em teor equivalente a 4% da massa total de mistura preparada segundo formulação-base. Devido à presença de silicato de sódio, a fase líquida deve ser imediatamente utilizada, para que não se forme um gel devido à secagem do silicato em contato com o ar.

A fase líquida é vertida na fase sólida e mesclada até completa homogeneização e, em sequência, adiciona-se água em teor equivalente a 6% da massa total de mistura preparada segundo formulação-base. Mistura-se novamente até completa incorporação da água acrescentada.

Após realizadas as misturas, foram fabricados corpos de prova cilíndricos segundo as dimensões estabelecidas pela norma ABNT NBR 11578 para o cimento Portland CP-II, com 5cm de diâmetro e 10 cm de altura. Para tal, utilizou-se molde mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Molde empregado na confecção dos corpos de prova.



Fonte: Produzido pelo autor.

O molde foi preenchido com a mistura e após posicionamento do pistão encaixando no molde, as amostras foram prensadas em prensa hidráulica com uma carga de aproximadamente 9 toneladas. A Figura 11(a) mostra o equipamento utilizado para tal função. Foram gerados corpos de prova de 10cm de altura x 5cm de diâmetro, como pode ser observado na Figura 11(b).

Figura 11 – Esquema utilizado na prensagem dos corpos de prova.



(a) Prensa hidráulica, (b) Corpo de prova 0G.

Fonte: Produzido pelo autor.

Os materiais foram curados a 80°C por 720 minutos (12 horas) em forno mufla mostrado na Figura 12 a seguir. A escolha de tal temperatura se deve ao fato de que a temperaturas superiores a 120°C o amido de mandioca pré-gelatinizado, material orgânico, poderia entrar em combustão e enfraquecer o material, além de que, segundo Arioiz et al.(2014), as temperaturas de cura para geopolímeros não devem exceder 100 °C, para torná-lo candidato viável para a substituição do cimento Portland.

Figura 12 – Forno mufla utilizado para a cura dos corpos de prova.



Fonte: Produzido pelo autor.

Como dito anteriormente, confeccionaram-se corpos de prova com diferentes porcentagens de grafeno. Foram utilizadas as seguintes proporções: amostra referência (0G), amostra com 0,1% de grafeno (0.1G); 0,3% de grafeno (0.3G) e 0,5% de grafeno (0.5G). Um exemplar de cada amostra encontra-se nas Figuras 13, 14 e 15.

Figura 13 – Corpo de prova 0.1G.



Fonte: Produzido pelo autor.

Figura 14 – Corpo de prova 0.3G.



Fonte: Produzido pelo autor.

Figura 15 – Corpo de prova 0.5G.



Fonte: Produzido pelo autor.

#### 4.4 Caracterização dos precursores para geopolimerização

Inicialmente foi realizada a caracterização das matérias-primas com fins de avaliar as características dos materiais e verificar a possibilidade de os mesmos serem submetidos a uma reação de geopolimerização com sucesso. As análises realizadas nesta etapa foram:

- Fluorescência de raios X: efetuar a análise química do resíduo e do quartzito. É imprescindível a determinação da razão entre os óxidos de silício e alumínio no resíduo no entendimento das propriedades do geopolímero que será formado;
- Granulometria à laser: determinar as distribuições granulométricas do resíduo e do quartzito e avaliar se elas poderão oferecer a reatividade adequada.
- Difração de raios X: identificar as fases presentes nos resíduos;
- Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) acoplado a MEV: avaliar a composição química espacial do resíduo como um todo e de partículas duras presentes no resíduo.

A análise de Fluorescência de Raios X foi realizada em equipamento EDX-720 da Shimadzu®, como mostra a Figura 16. Os ensaios foram realizados com as amostras em pó, após secagem, dispostas em porta amostras próprios e cobertos com Filme Polipropileno TF-250. Foi utilizada atmosfera de vácuo. O intuito deste ensaio foi de identificar os óxidos presentes e suas concentrações.

Figura 16 – Equipamento EDX-720 utilizado na análise de Fluorescência de Raios X.



Fonte: Produzido pelo autor.

A análise de Granulometria a Laser foi realizada em equipamento analisador de tamanho de partículas CILAS 1190, como mostra a Figura 17. Foram feitas medições em meio aquoso com valor de obscuridade de aproximadamente 15%, emprego de 60 segundos de ultrassom e utilizando o modelo de Fraunhofer.

Figura 17 – Equipamento CILAS 1190 utilizado na análise de Granulometria.



Fonte: Produzido pelo autor.

A análise de Difração de Raios X foi realizada em difratômetro da Shimadzu® modelo XRD 6000, como mostra a Figura 18. O ângulo de varredura utilizado foi de  $5^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ , com velocidade de varredura de  $2^{\circ}/\text{min}$ , tempo de 1 segundo e utilizou-se alvo de cobre. As amostras

em pó foram colocadas em porta amostras metálicos e ligeiramente compactadas com o auxílio de fina placa de vidro, de modo a deixar a superfície plana para receber a incidência do feixe de raio X.

Figura 18 – Difratorômetro XRD 6000 empregado nas análises de Difração de Raios X.



Fonte: Produzido pelo autor.

A análise de Espectroscopia por Dispersão de Energia foi realizada utilizando detector EDS acoplado a MEV Tescan® modelo Vega 3, como mostra a Figura 19. Foi realizado o mapeamento químico da amostra e de partículas duras contidas na mesma, para efeito comparativo.

Figura 19 – MEV Tescan® modelo Vega 3 com detector EDS.



Fonte: Produzido pelo autor.

Foram realizadas neste equipamento de MEV/EDS da empresa Phosther as análises topográficas e de composição das amostras buscando levantar suas características dos resíduos como precursores reação de geopolimerização de forma comparativa.

#### 4.5 Caracterização do Grafeno

Para uma caracterização adequada de materiais nanométricos de carbono, faz-se necessário utilizar uma combinação de diferentes técnicas, que poderão dizer aproximadamente o número de camadas e o tamanho lateral do material. As técnicas utilizadas foram as seguintes:

- Análise Termogravimétrica (TGA);
- Difração de raios X (DRX);
- Espectroscopia RAMAN;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento da Shimadzu<sup>®</sup> modelo DTA 60, como mostrado na Figura 20. O material foi disposto em cadinho de alumina, em quantidades aproximadas de 3mg, e colocado para aquecer, em atmosfera controlada de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, partindo da temperatura ambiente até a temperatura de 1000°C, até a total queima da amostra. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min.

Figura 20 – Equipamento DTA 60 utilizado nas análises de Termogravimetria.

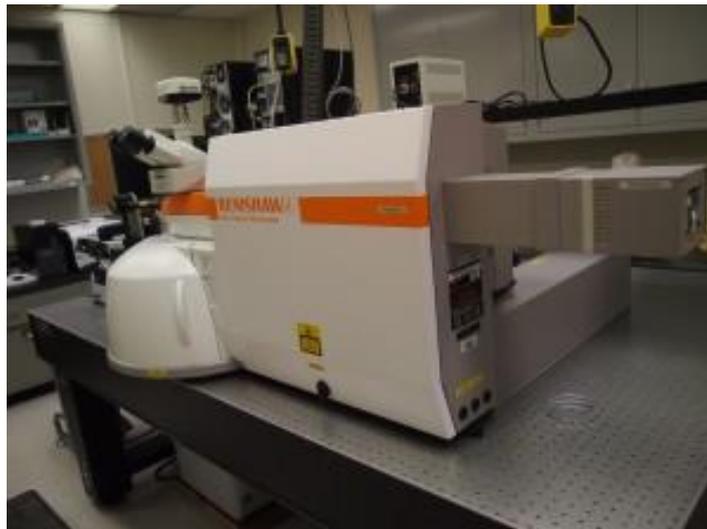


Fonte: Produzido pelo autor.

A análise de Difração de Raios X foi realizada em difratômetro da Shimadzu® modelo XRD 6000, já mostrado anteriormente na Figura 18. O ângulo de varredura utilizado foi de  $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ , tempo de 1 segundo e utilizou-se alvo de cobre. Foi realizado o ensaio tanto na amostra de grafeno PL21.02 quanto em amostra de grafite original, que foi matéria-prima para a esfoliação química deste grafeno.

O ensaio de Espectroscopia Raman foi feito em equipamento Renishaw® modelo InVIA, mostrado na Figura 21. A faixa analisada foi de  $100$  a  $3200\text{cm}^{-1}$  e as medidas foram feitas utilizando laser com comprimento de onda de  $532\text{nm}$ , grade de difração de  $2400\text{l/mm}$ , objetiva de  $50\times$  e tempo de acumulação de  $10\text{s}$ . Foram analisadas três zonas da amostra. As amostras em forma de pó foram colocadas e compactadas sobre uma lâmina de vidro com auxílio de uma espátula.

Figura 21 – Equipamento Renishaw® modelo InVIA utilizado para análise de Espectroscopia Raman.



Fonte: Produzido pelo autor.

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi efetuada no MEV Tescan® modelo Vega 3, já mostrado na Figura 19. Foi empregada uma tensão de  $30\text{kV}$ , em filamento de Tungstênio. Foram feitas imagens com aumentos de  $35.000$  vezes e de  $90.000$  vezes com detector de elétrons secundários, com o intuito de avaliar a morfologia e aspectos das placas de grafeno.

#### 4.6 Caracterização dos Corpos de Prova de Geopolímero

Os corpos de prova das amostras 0G; 0.1G; 0.3G e 0.5G foram caracterizados por meio das técnicas a seguir:

- Resistência à Compressão: determinar a tensão máxima após submetido a esforço de compressão até sua ruptura;
- Difração de raios X (DRX): identificar as fases presentes após processo de geopolimerização;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): verificar a morfologia e aspectos superficiais das amostras.

Os corpos de prova confeccionados como descrito na seção anterior, segundo dimensões estabelecidas pela norma NBR 11578, foram caracterizados em ensaio de resistência à compressão, o que é fundamental para verificar a capacidade do material de ser empregado na aplicação desejada. O material foi rompido em máquina universal de ensaios Instron Emic® DL30000N, evidenciada na Figura 22, com célula de carga Trd29.

Figura 22 – Máquina universal de ensaios Instron Emic® DL30000N.



Fonte: Produzido pelo autor.

A análise de Difração de Raios X foi realizada em difratômetro da Shimadzu® modelo XRD 6000, já mostrado anteriormente na Figura 18. As amostras utilizadas foram retiradas dos

corpos de prova e moídas até se tornarem um pó fino. O ângulo de varredura utilizado foi de  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ , tempo de 1 segundo e utilizou-se alvo de cobre.

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi efetuada no MEV Tescan® modelo Vega 3, já mostrado na Figura 19, com os corpos de prova rompidos em ensaio de tração. Foi empregada uma tensão de 30kV, em filamento de Tungstênio. Foram feitos aumentos de 20x, 800x, 4000x e 6000x com o intuito de avaliar a morfologia de fratura e a formação da fase gel após geopolimerização.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização dos precursores para geopolimerização

As matérias-primas foram submetidas a ensaios de fluorescência de raios X, granulometria à laser e difração de raios X, com o intuito de averiguar seu potencial como precursores para as reações de geopolimerização que serão executadas.

#### 5.1.1 Fluorescência de Raios X

A análise de fluorescência de raios X determinou os teores dos óxidos presentes. Como evidenciado nas tabelas a seguir, os três resíduos apresentam composições químicas interessantes para que se valide seu uso como precursores para a formação de geopolímeros, já que apresentam teores elevados de sílica e alumina. Nota-se que o resíduo cinza possui uma maior quantidade de alumina, enquanto o resíduo amarelo apresenta teores bem próximos de alumina e sílica. O resíduo misto possui maior quantidade de alumina, porém com uma diferença menor entre os teores de alumina e sílica que se comparado ao resíduo cinza, provando sua natureza de mescla entre os outros dois tipos de resíduo.

Entretanto, o resíduo cinza apresenta um teor consideravelmente maior de potássio, o que o destaca como um melhor precursor para a formação de geopolímeros, devido ao fato de que o potássio na forma de  $K^+$  irá integrar a rede geopolimérica na forma de íon metálico disperso, fortalecendo o material.

Tabela 2 – Concentração dos óxidos presentes no quartzito, em porcentagem

Óxidos	Concentração (%)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	57.6
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	38.7
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2.2
<b>MgO</b>	1.3
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.1

Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 3 – Concentração dos óxidos presentes no resíduo amarelo, em porcentagem

Óxidos	Concentração (%)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	48.6
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	45.5
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3.6
<b>MgO</b>	2.7
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.1

Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 4 – Concentração dos óxidos presentes no resíduo cinza, em porcentagem

Óxidos	Concentração (%)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	51.2
<b>SiO<sub>2</sub></b>	36.6
<b>K<sub>2</sub>O</b>	7.8
<b>MgO</b>	3.1
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.3

Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 5 – Concentração dos óxidos presentes no resíduo misto, em porcentagem

Óxidos	Concentração (%)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	48.8
<b>SiO<sub>2</sub></b>	43.9
<b>K<sub>2</sub>O</b>	5.1
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.4
<b>MgO</b>	0.8

Fonte: Produzido pelo autor.

### 5.1.2 Granulometria por Difração a Laser

Foram realizados ensaios de granulometria por difração à laser para determinação do tamanho das partículas. As tabelas, a seguir, mostram os resultados para as amostras de resíduo amarelo e resíduo cinza. Pode-se notar uma diferença clara de granulometria, sendo que o resíduo cinza é consideravelmente mais fino que o resíduo amarelo. Como observado por Santa et al. (2013), uma menor distribuição de partículas é crucial para favorecer a reação de geopolimerização e resultar em materiais com maior resistência mecânica. Sendo assim, esse fator somado ao fato de que o resíduo cinza possui um maior teor de  $K^+$  como dito na seção anterior, resultou na escolha deste resíduo para ser submetido à reação de geopolimerização e à confecção dos corpos de prova.

Tabela 6 – Valores de tamanho de partículas do resíduo amarelo.

Diâmetros	Valores ( $\mu\text{m}$ )
<b>D10</b>	6.98
<b>D50</b>	38.12
<b>D90</b>	62.97
<b>Dmédio</b>	35.58

Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 7 – Valores de tamanho de partículas do resíduo cinza.

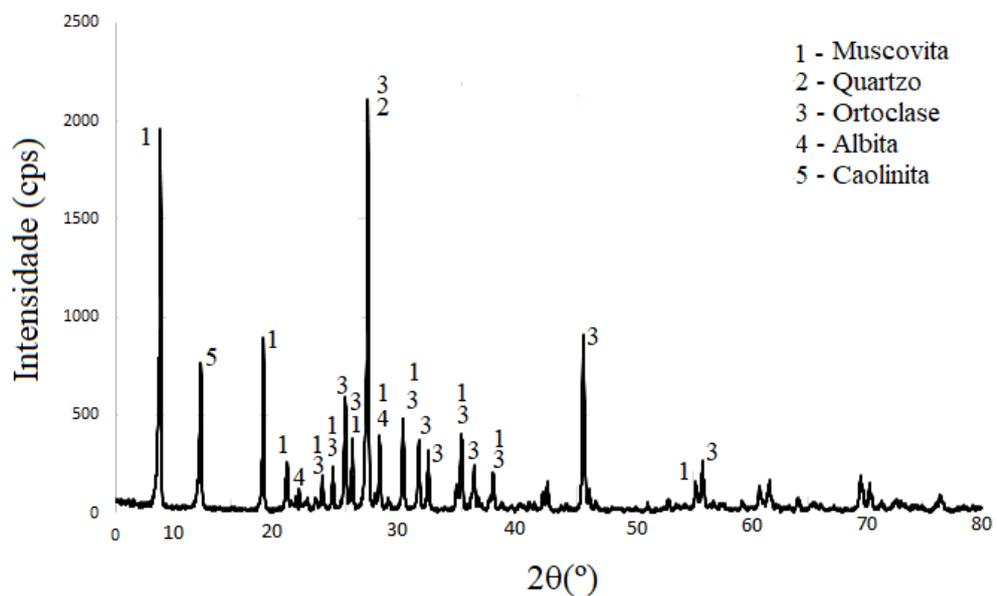
Diâmetros	Valores ( $\mu\text{m}$ )
<b>D10</b>	2.99
<b>D50</b>	8.60
<b>D90</b>	17.85
<b>Dmédio</b>	9.65

Fonte: Produzido pelo autor.

### 5.1.3 Difração de Raios X

Realizou-se ensaios de Difração de Raios X com o intuito de detectar as fases presentes no resíduo cinza, amostra eleita como precursor para os geopolímeros formados. Foi utilizado o software Xpowaer® na análise dos difratogramas gerados. Como pode ser evidenciado na Figura 23, identificou-se as seguintes cinco fases no resíduo cinza: muscovita, quartzo, ortoclase, albita e caolinita. Os respectivos cards, no banco de dados ICDD são: 841305, 861628, 860439, 832215 e 751593.

Figura 23 – Difratograma do resíduo cinza com identificação das fases.

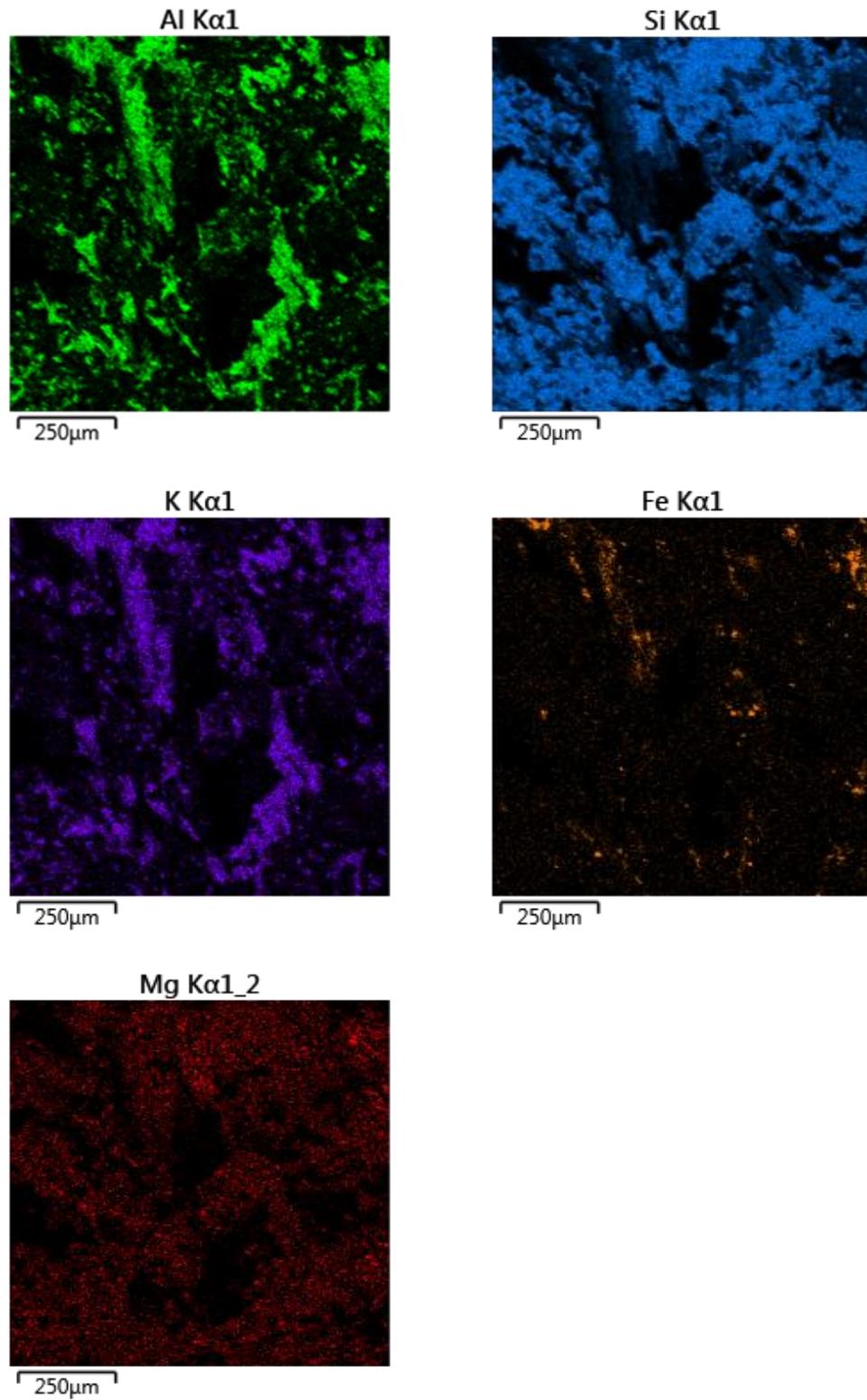


Fonte: Produzido pelo autor

### 5.1.4 Espectroscopia por Dispersão de Energia

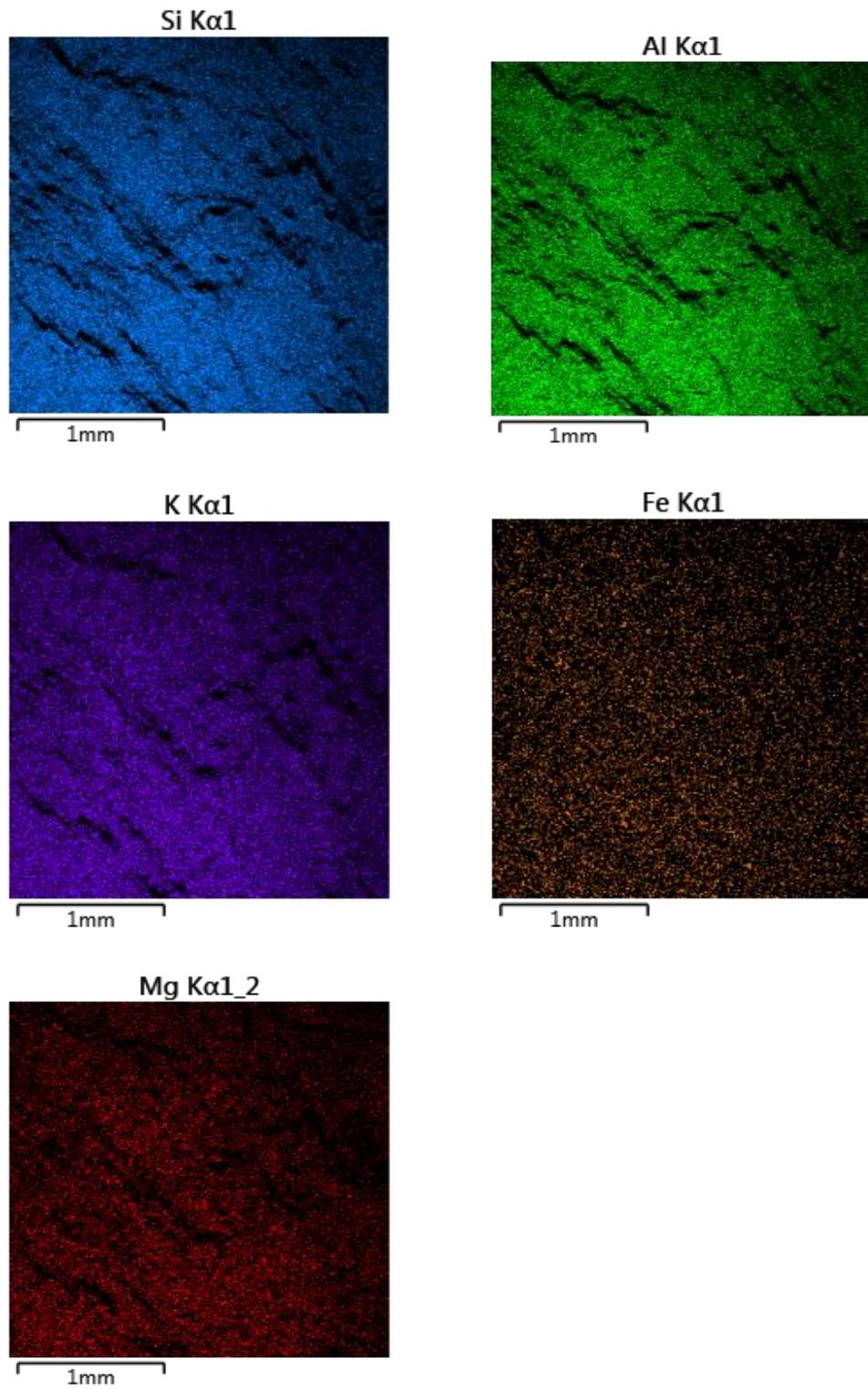
A Análise de Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDS) foi utilizada para levantamento da composição das amostras de resíduo cinza e de amostra representativa das partículas duras que foram encontradas na mesma. Pensou-se na possibilidade de que as partículas em questão poderiam conter um maior teor de algum dos elementos químicos presentes na amostra principal, por isto foram realizados grupos de mapeamento químico no mesmo campo amostral para comparações. As Figuras 24 e 25 apresentam os resultados do mapeamento químicos dos elementos presentes nas duas amostras não mostrou diferenças potenciais entre as duas em termos de composição química.

Figura 24 – Mapeamento químico da amostra de resíduo cinza por EDS.



Fonte: Produzido pelo autor

Figura 25 – Mapeamento químico de partícula dura em amostra de resíduo cinza por EDS.



Fonte: Produzido pelo autor

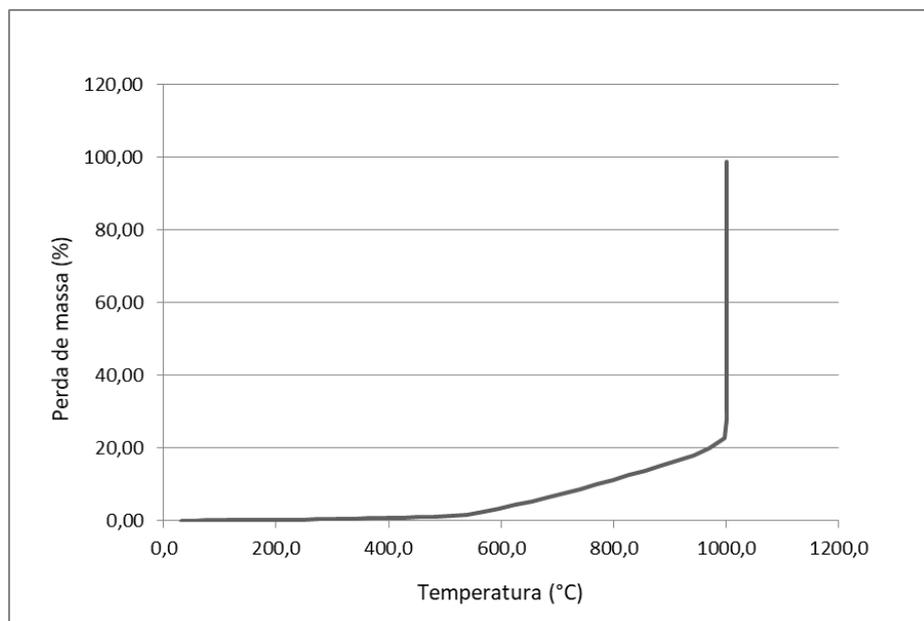
Entretanto, como pode ser observado nas Figuras 24 e 25, os mapeamentos químicos de elementos presentes nas duas amostras não mostrou quaisquer diferenças virtuais entre as duas em termos de composição química. As regiões escuras na Figura 24 se referem as zonas equivalentes a poros da amostra. Sendo assim, decidiu-se por manter as partículas endurecidas nas amostras de resíduo cinza que foram submetidas à geopolimerização, com a possibilidade de que elas pudessem atuar como fase de reforço, elevando a resistência do material.

## 5.2 Caracterização do Grafeno

### 5.2.1 Termogravimetria

O resultado do ensaio de termogravimetria encontra-se na Figura 26 a seguir, no qual pode-se observar a perda de massa do material à medida que se aquece o mesmo. Como a amostra foi previamente seca, não se nota evento de perda de água no gráfico.

Figura 26 – Resultado de análise termogravimétrica para o grafeno.



Fonte: Produzido pelo autor

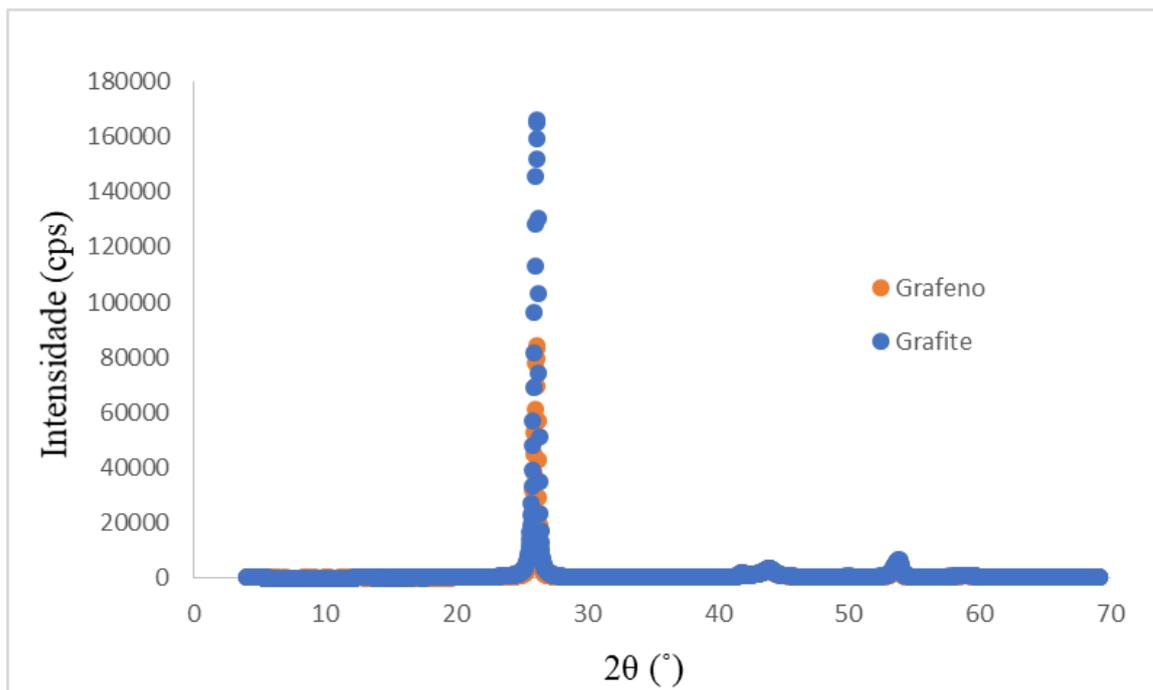
Como somente foi observado um único evento de perda de massa, confirma-se que o material se trata de grafeno realmente e não de óxido de grafeno, já que não existem fenômenos de perda de grupos hidroxila ou algum outro grupo funcional. O material inicia a perda de massa a 550°C, que evolui gradativamente até 1000°C. Após atingir a temperatura de 1000°C, o

o sistema foi mantido nesta temperatura até completa volatilização do material. Stankovich et al. (2006b) discute um pouco sobre a estabilidade de materiais grafíticos. A perda de material a baixas temperaturas indica a presença de grafeno, que por se tratar de um material mais fino que o grafite, começa a volatilizar já a temperaturas inferiores a 600°C. O que constata a qualidade do material testado.

### 5.2.2 Difração de Raios X

Os difratogramas para o grafite e para o grafeno encontram-se na Figura 27. Ambos mostram a presença de apenas uma fase grafítica, a não-presença de outras fases é um indicativo da pureza do material. Observa-se claramente uma diminuição considerável na intensidade do pico, porém não ocorreu uma queda tão severa como o esperado para o grafeno monocamada.

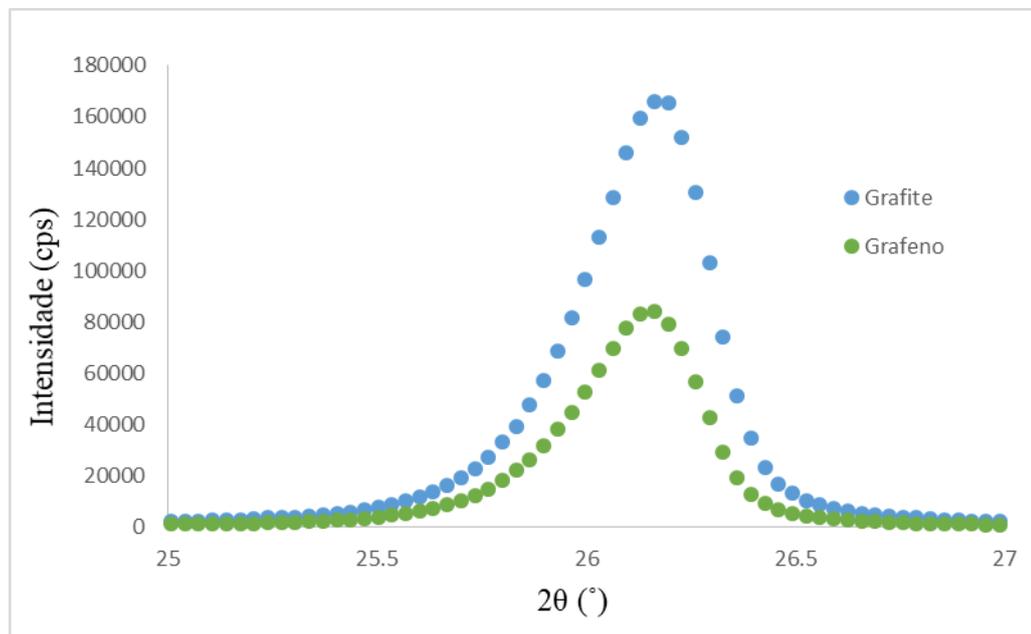
Figura 27 – Difratograma comparativo de grafeno e grafite.



Fonte: Produzido pelo autor

A figura 28 mostra uma ampliação do pico principal ( $I_{100}$ ) das duas amostras. Nota-se pouca alteração na largura proporcional do pico e um ligeiro deslocamento do mesmo. Esse comportamento intermediário entre o grafite e ao grafeno monocamada, evidencia que o material se trata de um grafeno multi-camadas, também chamado de grafeno em nanoplacas.

Figura 28 – Zoom no pico principal ( $I_{100}$ ) de difratograma comparativo de grafeno e grafite.



Fonte: Produzido pelo autor

Sabe-se que a amostra de grafeno estudada possui um *range* de camadas, sendo assim, para determinar o número de camadas máximo presente na amostra, mediu-se a posição do pico  $I_{100}$  e a largura à meia altura do pico. Utilizando metodologia baseada no método de Debye-Scherrer, que parte de dados de posição de pico e largura de pico para calcular o nº de camadas. Concluiu-se um valor de nº máximo de camadas de grafeno de 47; como mostra a Tabela 8, a seguir.

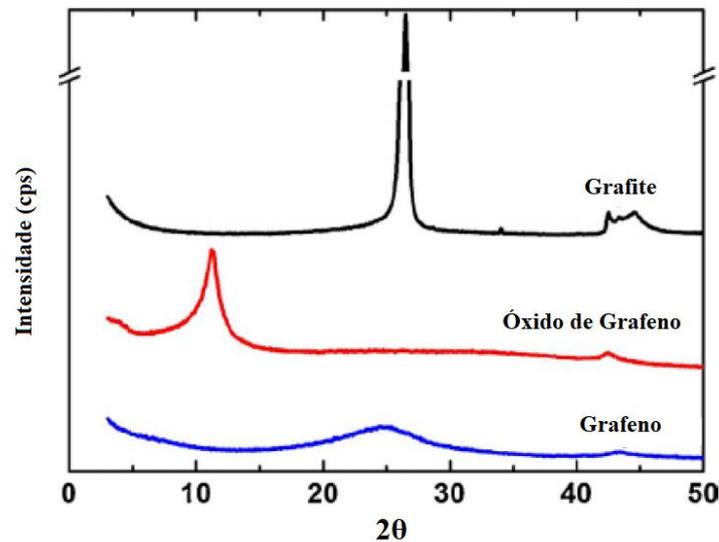
Tabela 8 – Dados de DRX de amostra de Grafeno.

Amostra	Posição do Pico	Largura do pico	Nº de camadas máximo
Grafeno PL21.02	26,128	0,412	47

Fonte: Produzido pelo autor.

Johra, Lee e Jung (2014) estabelecem os formatos de difratogramas esperados para materiais gráfiticos, como o grafeno monocamada, o óxido de grafeno e o grafite. Os difratogramas do grafite e do grafeno são muito semelhantes, apresentando os mesmos picos, como mostra a Figura 29.

Figura 29 – Difratomogramas esperados para materiais gráfiticos.



Fonte: JOHRA; LEE; JUNG, 2014.

Conclui-se que a diferença está em algumas alterações no pico principal ( $I_{100}$ ), como a diminuição de sua intensidade, um leve alargamento do pico e um pequeno deslocamento do mesmo como observado na figura 29.

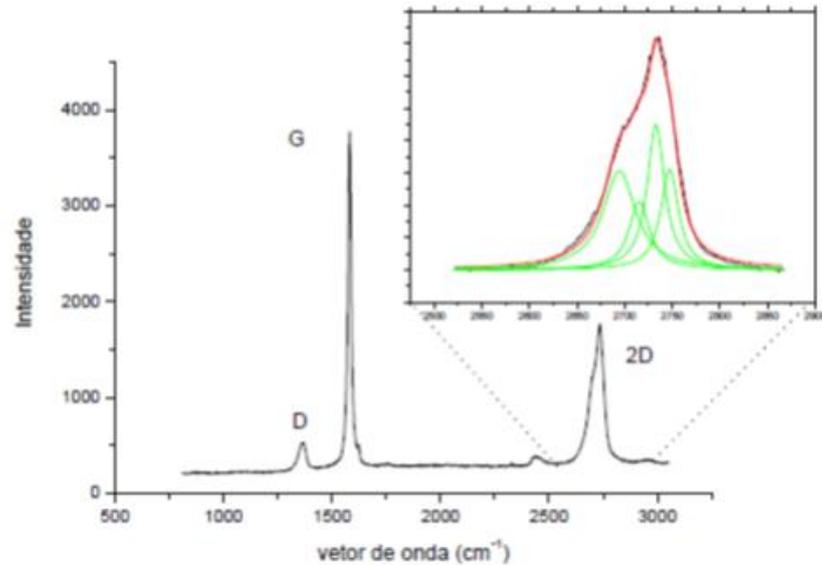
### 5.2.3 Espectroscopia RAMAN

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização da amostra de grafeno. A técnica permite diferenciar entre diferentes materiais gráfiticos (grafite, grafeno, carbono amorfo etc.) pela análise do espectro característico dos modos vibracionais principais conhecidos como bandas G, D e 2D. A banda G é o modo vibracional principal característico de todos os materiais gráfiticos, e corresponde às vibrações dos átomos de carbono transversais e longitudinais no plano da rede cristalina. A banda D é induzida pela presença de defeitos e desordem estrutural. Ela não está presente em um material altamente cristalino, entretanto é bem evidente em carbono amorfo e nanocristais de grafite ou grafeno e em grafeno com muito defeito estrutural. A razão entre as intensidades das bandas D e G nos dão uma estimativa do grau de desordem. A banda 2D, por sua vez, é um modo vibracional de segunda ordem e representa o harmônico da banda D, porém ela não é ativada por defeito sendo muito intensa na monocamada de grafeno (Ni et al., 2008).

Na Figura 30 é mostrado o espectro obtido para a amostra. A banda G bem definida e estreita assim como a banda D com baixa intensidade mostram que se trata de material gráfitico

nanoestruturado de boa qualidade. Provavelmente as amostras se tratam de multicamadas de grafeno. O zoom em banda 2D bem definida confirma tal constatação.

Figura 30 – Espectro RAMAN para amostra de grafeno.



Fonte: Produzido pelo autor

Segundo Gupta et al.(2006), o tamanho dos nanocristalitos para amostras de grafeno pode ser calculado pela fórmula (2). Onde  $\lambda_1$  é o comprimento de onda do laser de excitação,  $I_D$  e  $I_G$  as intensidades integradas das bandas D e G, respectivamente.  $L_a$  é o tamanho médio dos cristalitos de grafite ou grafeno, em nanômetros, que formam o material. A razão  $I_G/I_D$  foi medida pra cada ponto medido na amostra. A partir dessa expressão, foi determinado o tamanho médio dos cristalitos da amostra, como mostra a Tabela 9. O desvio foi obtido a partir das médias dos resultados dos três espectros de cada amostra.

$$L_a \text{ (nm)} = (2,4 \times 10^{-10})(\lambda_1)^4(I_D/I_G)^{-1} \quad (2)$$

Tabela 9 – Valores de tamanho de nanocristalito para amostra de grafeno.

Amostra	$I_G/I_D$	$L_a$ (nm)
<b>Grafeno PL21.02 – Ponto 1</b>	11,31	147±78 nm
<b>Grafeno PL21.02 – Ponto 2</b>	4,84	
<b>Grafeno PL21.02 – Ponto 3</b>	16,36	

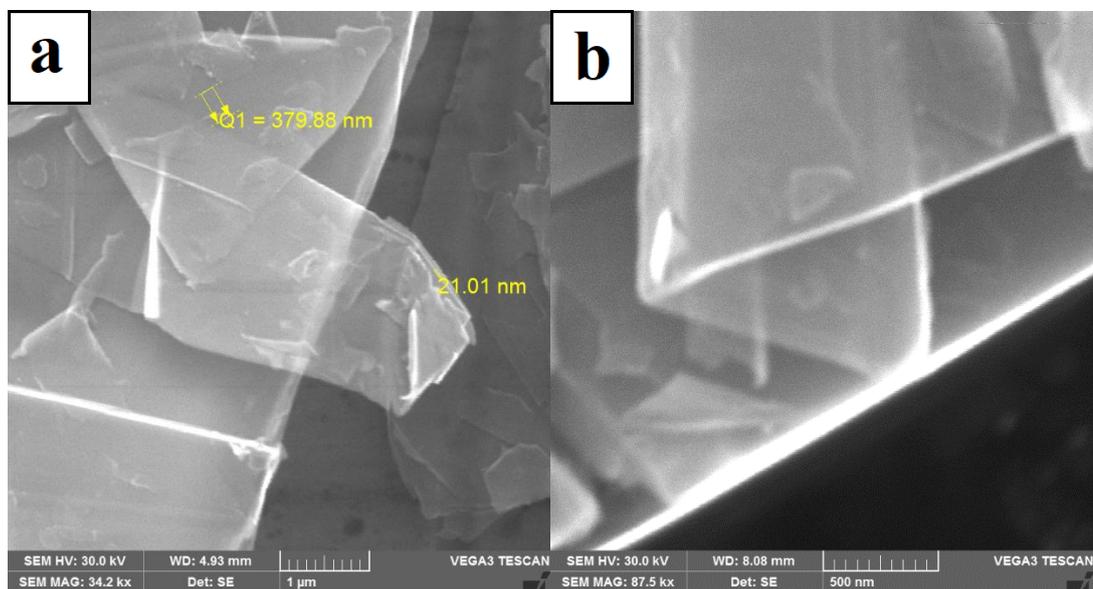
Fonte: Produzido pelo autor.

O tamanho de cristalito indica o tamanho lateral ou largura das camadas de grafeno. O valor obtido condiz com um material nanométrico de poucas camadas, aproximadamente de 30 a 50 camadas, e grande largura de camada, indicando alta razão de aspecto, fator característicos de amostras de grafeno de boa qualidade. Observa-se, entretanto, uma grande variação dos valores de  $I_G/I_D$  e conseqüentemente, um grande desvio padrão de  $L_a$ . Tal constatação apenas comprova que a amostra em questão se trata de material heterogêneo, já que o processo de produção do mesmo resulta em um produto que é um mix de várias camadas. O procedimento para separação dessas diferentes frações de materiais com diferentes camadas é dispendioso e não justifica para aplicações como a estudada, de reforço estrutural.

#### 5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens MEV do grafeno são apresentadas na Figura 31, onde pode-se observar detalhes da morfologia da amostra de grafeno utilizada neste estudo. É possível identificar claramente a sobreposição das camadas de grafeno na amostra.

Figura 31 – Imagens MEV para amostra de Grafeno.



a) Aumento de 35.000x, (b) Aumento de 90.000x.

Fonte: Produzido pelo autor

A Figura 31(a) mostra o aumento de 35.000x, no qual foi possível medir na amostra uma espessura de 21nm, que corresponderia a algumas camadas de grafeno empilhadas. Em posição central da imagem, é possível notar uma zona que talvez tenha apenas uma única

camada de grafeno ou no máximo algumas poucas camadas, devido à transparência observada, que permite visualizar através da mesma, uma estrutura que se encontra abaixo desta camada. A Figura 31(b) mostra o aumento de 90.000x, que evidencia finas camadas de grafeno, inclusive mostrando um fenômeno que pode ocorrer aleatoriamente no processo de produção de gerar camadas de grafeno dobradas sobre si mesmas em ângulos de 90°. Tal ocorrido pode tornar o material ainda mais resistente neste ponto.

### 5.3 Caracterização dos Corpos de Prova de Geopolímeros

#### 5.3.1 Ensaio de Resistência à Compressão

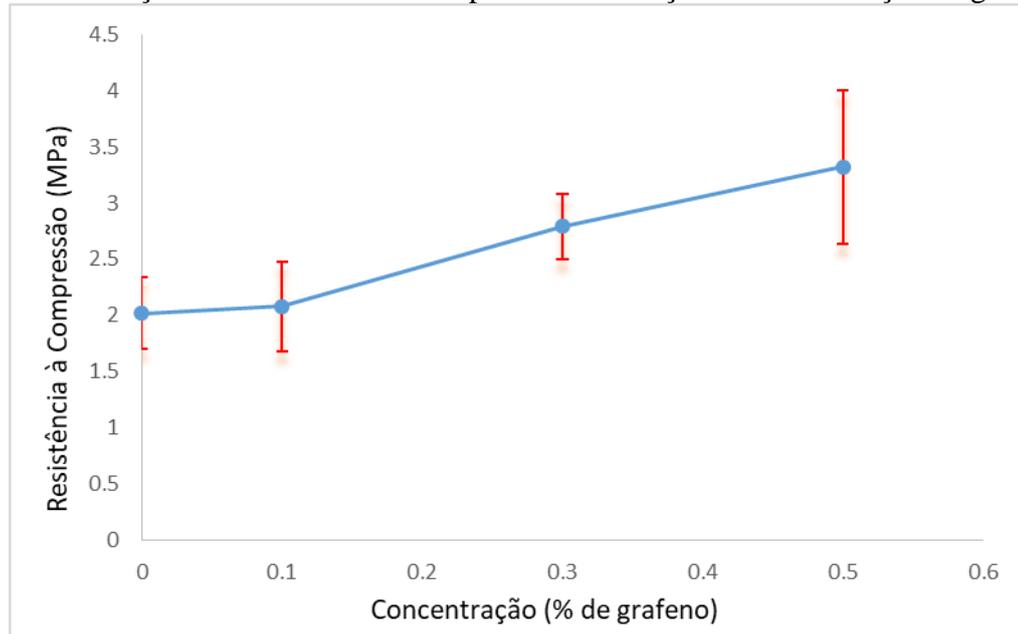
Os resultados obtidos nos ensaios de compressão para as amostras 0G; 0.1G; 0.3G e 0.5G estão evidenciados na Tabela 10 e na Figura 32.

Tabela 10 – Valores de médias e desvios padrão para a tensão obtidos para cada amostra em ensaio de compressão.

Formulações	Tensão Máxima (MPa)
<b>Amostra 0G</b>	2,02 ± 0,32
<b>Amostra 0.1G</b>	2,08 ± 0,40
<b>Amostra 0.3G</b>	2,79 ± 0,29
<b>Amostra 0.5G</b>	3,32 ± 0,68

Fonte: Produzido pelo autor.

Figura 32 – Variação da Resistência à Compressão em função da concentração de grafeno.



Fonte: Produzido pelo autor

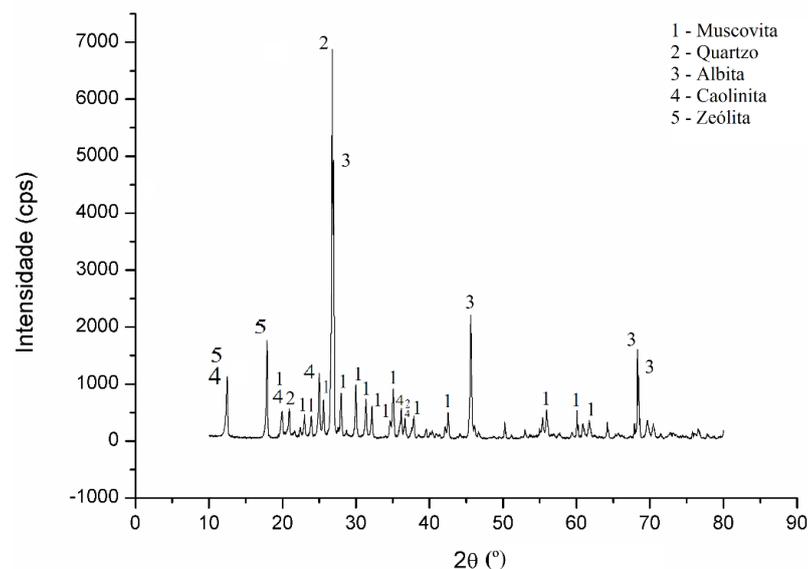
Estes resultados dos ensaios de compressão, com 1 dia de idade após cura, demonstrados no gráfico da Figura 32 nos ajuda a visualizar a variação da resistência à compressão à medida que se acrescenta o grafeno. Com a adição de apenas 0,1% de grafeno, praticamente não houve alteração de resistência se comparamos com a amostra referência. Entretanto, a partir dessa amostra, existe uma tendência de um crescimento linear, no qual observa-se um aumento da resistência de 0,3G em relação a 0,1G e de 0,5G em relação a 0,3G. No entanto, a amostra 0,5G apresentou um desvio padrão alto. Isso poderia ser evitado efetuando o ensaio com um número maior de corpos de prova. O aumento de resistência à compressão total atingido foi de 65%. Realizando uma comparação dos dados dois a dois, é possível que as amostras 0,3G e 0,5G estatisticamente sejam iguais e não tenha ocorrido um aumento real de uma amostra para outra, devido ao fato de que o desvio padrão das duas amostras se sobrepõem. Para pesquisas subsequentes, sugere-se efetuar testes com concentrações de grafeno mais altas que 0,5%; com o intuito de verificar o valor máximo da concentração de grafeno que promove elevações na resistência mecânica do material.

Esses resultados dos ensaios resistência mecânica a compressão axial das argamassas geopoliméricas revela a inviabilidade de uso do material para aplicações em projetos de pavimentação. Entretanto, como mostra Fragas et al. (2016), as resistências dos corpos de prova geopoliméricos confeccionados, se assemelham com as resistências esperadas para argamassas utilizadas em alvenaria não-estrutural, aplicáveis em estruturas auxiliares.

### 5.3.2 Difração de Raios X

Os Difractogramas das amostras 0G, 0.1G, 0.3G e 0.4G encontram-se a seguir nas Figuras 33, 34, 35, 36, respectivamente. Como pode ser evidenciado na Figura 33, identificou-se as seguintes cinco fases na amostra 0G: muscovita, quartzo, albita, caolinita e zeólita (silicato hidratado de alumínio e sódio). Os respectivos cards, no banco de dados ICDD são: 841302, 832466, 030451, 750938 e 800700. Observa-se que, em comparação com a amostra de resíduo antes da geopolimerização, as fases muscovita, quartzo, albita e caolinita se repetem. A principal alteração está na ausência da fase ortoclase, e no surgimento de um silicato hidratado de alumínio e sódio, da família das zeólitas. O surgimento de tal fase seria uma evidência do processo de geopolimerização, pois, segundo O'Connor et al.(2010), os geopolímeros seriam constituídos por uma fase pseudo-zeolítica, que inclusive justificaria a eficácia da utilização desses materiais em aplicações que envolvem troca iônica, como catalisador ou adsorvente. Provis, Lukey e van Deventer (2005) explicam que uma parte da fase ligante formada em geopolimerização é composta por estruturas cristalinas nanométricas, que se assemelham ao núcleo no qual as zeólitas se cristalizam. A aglomeração destes nanocristalitos pelo material aluminossilicato restante, na forma de um gel amorfo, forma um ligante mineral de alta performance, comumente referido como geopolímero ou material álcali-ativado.

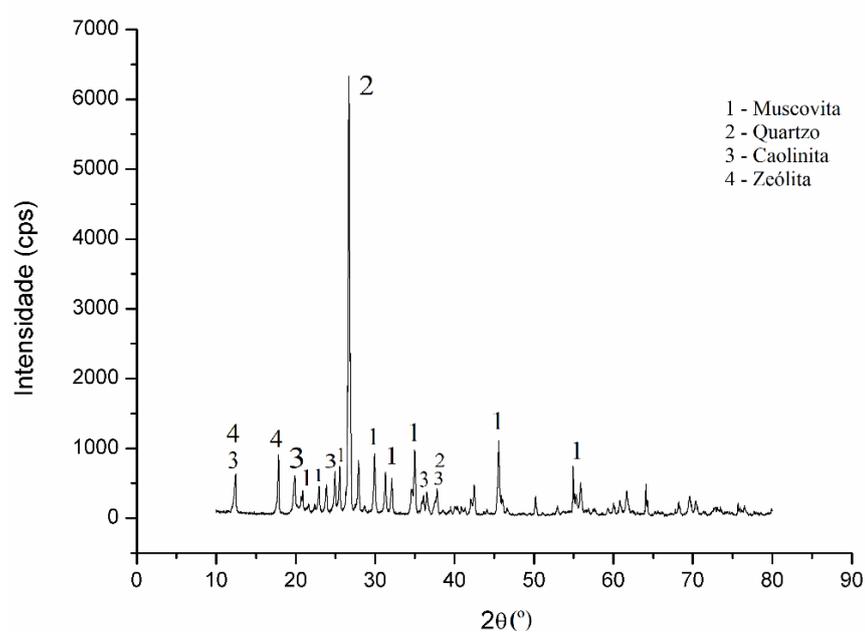
Figura 33 – Difractograma da amostra 0G.



Fonte: Produzido pelo autor

Como pode ser evidenciado na Figura 34, identificou-se as seguintes quatro fases na amostra 0.1G: muscovita, quartzo, caolinita e zeólita (silicato hidratado de alumínio e sódio). Os respectivos cards, no banco de dados ICDD são: 841302, 832466, 750938 e 800700.

Figura 34 – Difratoograma da amostra 0.1G.

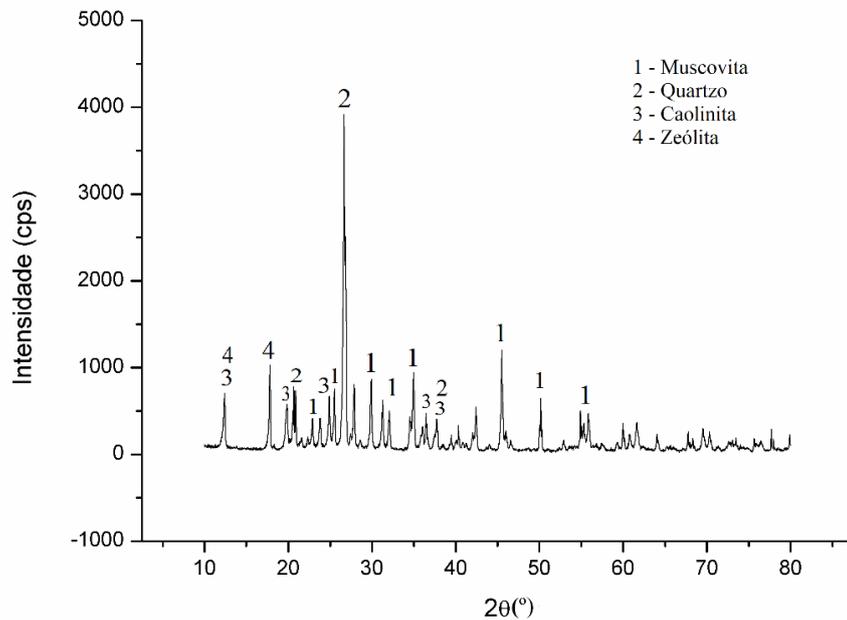


Fonte: Produzido pelo autor

Como mostrado na Figura 35, identificou-se as seguintes quatro fases na amostra 0.3G: muscovita, quartzo, caolinita e zeólita (silicato hidratado de alumínio e sódio). Os respectivos cards, no banco de dados ICDD são: 841302, 832466, 750938 e 800700.

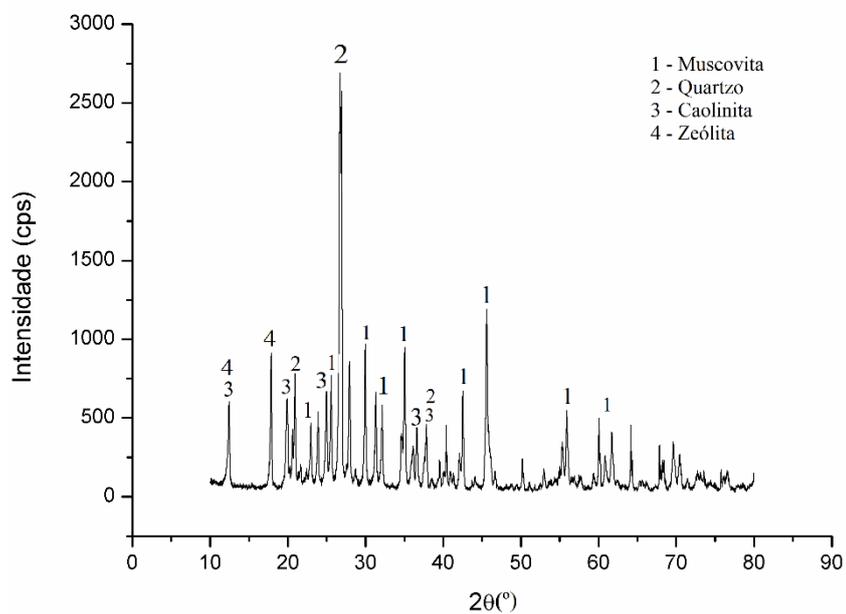
Como mostra a Figura 36, identificou-se as seguintes quatro fases na amostra 0.5G: muscovita, quartzo, caolinita e zeólita (silicato hidratado de alumínio e sódio). Os respectivos cards, no banco de dados ICDD são: 841302, 832466, 750938 e 800700.

Figura 35 – Difratoograma da amostra 0.3G.



Fonte: Produzido pelo autor

Figura 36 – Difratoograma da amostra 0.5G.



Fonte: Produzido pelo autor

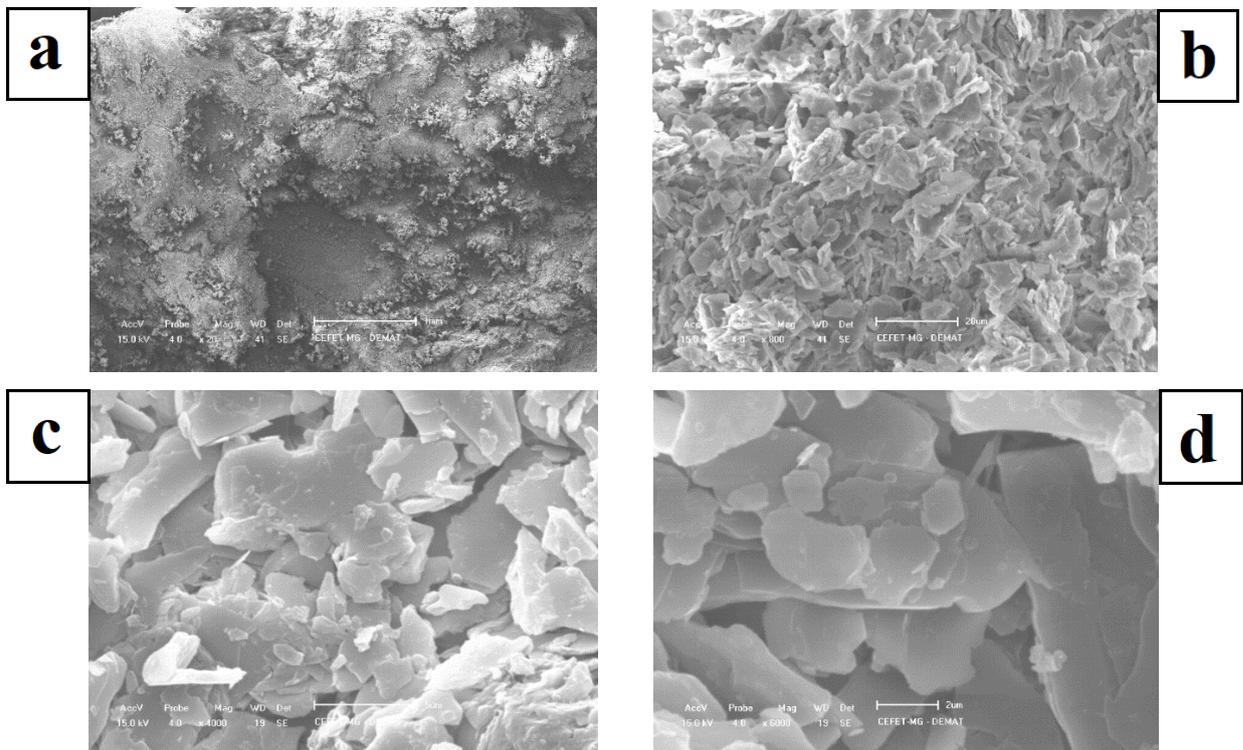
Nota-se que à medida que aumenta-se o teor de grafeno na amostra, o pico principal da amostra de quartzo decai consideravelmente, partindo de aproximadamente 7.000cps em OG até 2.500cps em 0.5G. Isso se deve ao dato de que possivelmente ocorreu a formação de uma solução sólida, além disso, a diminuição da intensidade do pico, com o manutenção da área

do mesmo, provavelmente indica um aumento da porção amorfa do material, uma diminuição do tamanho de cristalito e a formação da fase gel. Este fator em geopolímeros, explicaria o aumento da resistência mecânica do mesmo.

### 5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A seguir, nas Figuras 37 a 40, encontram-se as imagens MEV, com aumentos de 20x, 800x, 4.000x e 6.000x, das amostras 0G, 0.1G, 0.3G e 0.5G. Nota-se, em todas as imagens, a formação de fase gel, indicando uma reação de geopolimerização bem sucedida. Não observou-se alteração morfológica das amostras com a variação da concentração de grafeno. Cabe ressaltar que os valores de resistência obtidos impossibilita que tal material seja utilizado para aplicações mais nobres. Sendo assim, o material em questão se mostra um bom produto para ser aplicado como argamassa geopolimérica, dentro do universo da alvenaria não-estrutural.

Figura 37 – Imagens MEV de amostra 0G.

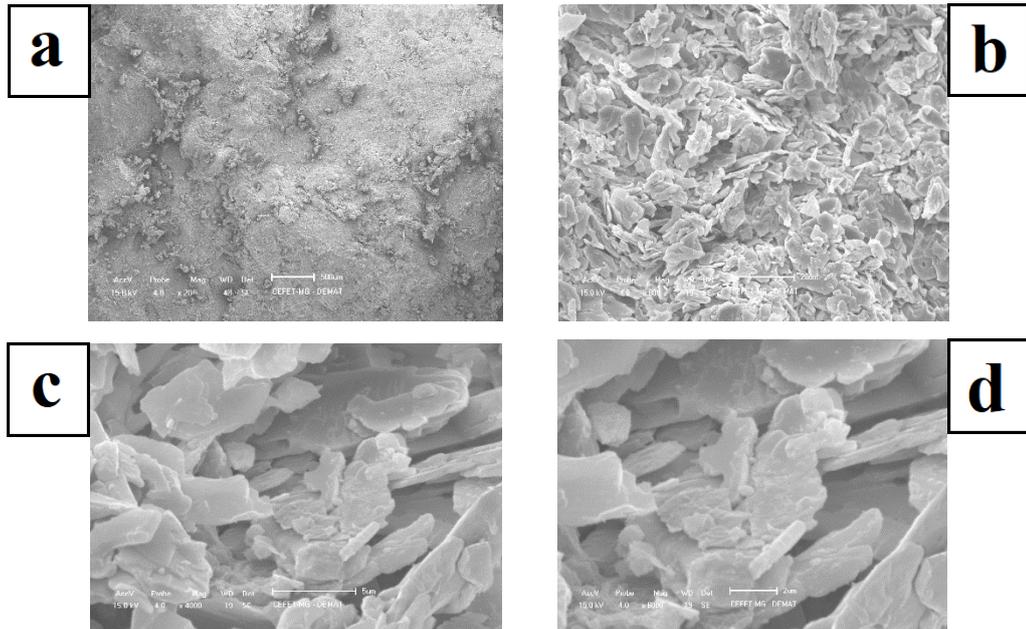


(a) Aumento de 20x, (b) Aumento de 800x.

(c) Aumento de 4.000x, (d) Aumento de 6.000x

Fonte: Produzido pelo autor

Figura 38 – Imagens MEV de amostra 0.1G.

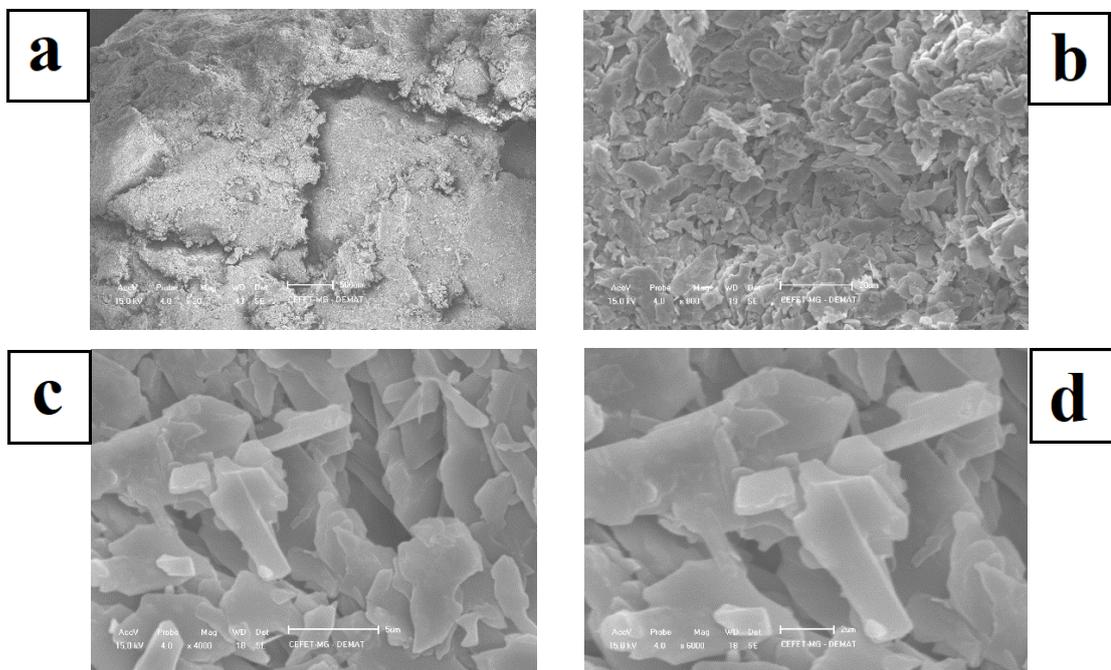


(a) Aumento de 20x, (b) Aumento de 800x.

(c) Aumento de 4.000x, (d) Aumento de 6.000x

Fonte: Produzido pelo autor

Figura 39 – Imagens MEV de amostra 0.3G.

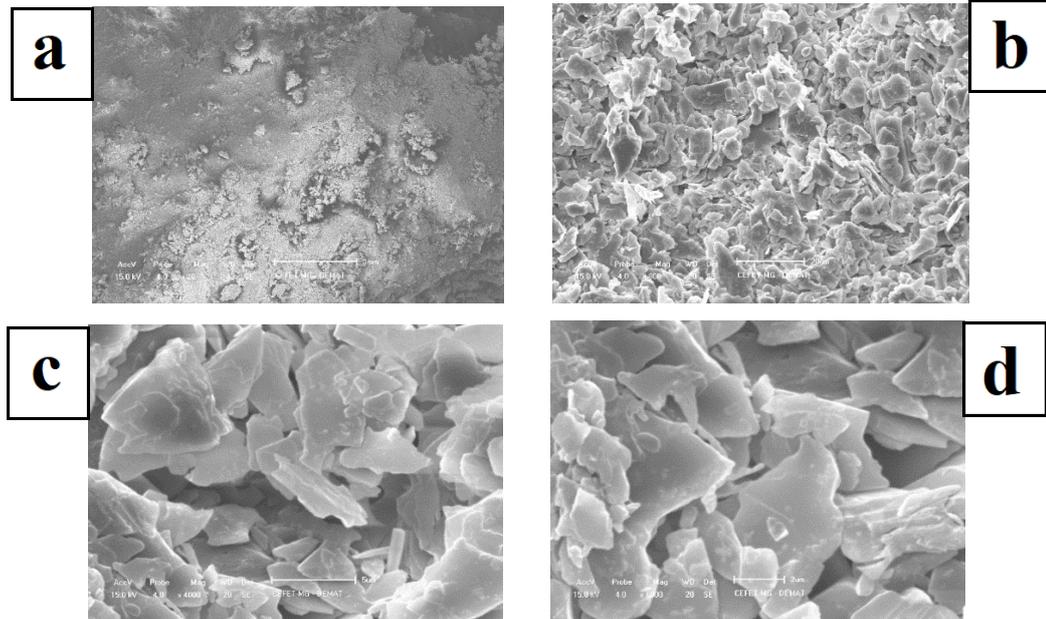


(a) Aumento de 20x, (b) Aumento de 800x.

(c) Aumento de 4.000x, (d) Aumento de 6.000x

Fonte: Produzido pelo autor

Figura 40 – Imagens MEV de amostra 0.5G.

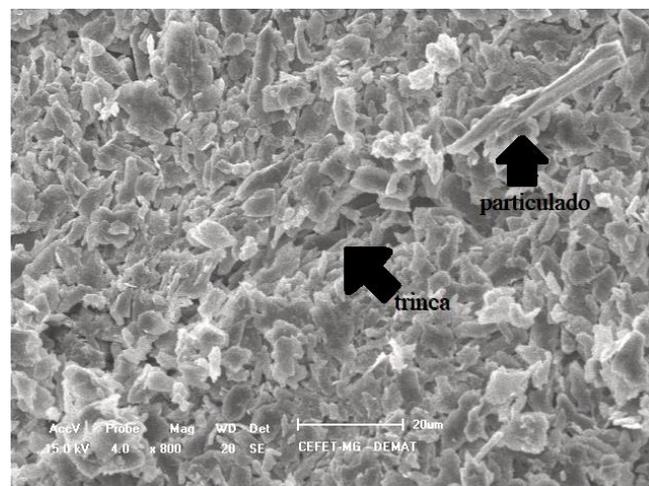


(a) Aumento de 20x, (b) Aumento de 800x.

(c) Aumento de 4.000x, (d) Aumento de 6.000x

Fonte: Produzido pelo autor

Figura 41 – Mecanismo de bloqueio de trinca por particulado em amostra 0.5G.



Fonte: Produzido pelo autor

Na amostra 0.5G, foi possível observar um mecanismo de bloqueio da propagação de uma trinca devido a obstáculo de material particulado, como mostra a Figura 41. A presença de tal mecanismo, se tratando de um material compósito, pode justificar a elevação na resistência mecânica dessa amostra em comparação com as demais.

## 6 CONCLUSÃO

Os métodos de caracterização utilizados se mostraram adequados no estudo dos precursores para a geopolimerização, do grafeno e dos geopolímeros formados.

O grafeno empregado mostrou-se um grafeno de boa qualidade dentro da categoria de grafeno nanoplacas, possuindo aproximadamente de 30 a 50 camadas, colocando-o como um promissor reforço para materiais compósitos de diferentes matrizes.

Foi possível efetuar a geopolimerização do resíduo da extração do feldspato potássico. Os valores de resistência mecânica alcançados colocam o material como uma potencial argamassa geopolimérica, para aplicações em alvenaria não-estrutural.

A adição de grafeno no material promoveu elevações em sua resistência à compressão para valores superiores a 0,1% de grafeno adicionado. A partir desse valor, observou-se um aumento linear de resistência até alcançar a resistência máxima na concentração de 0,5% m/m. Tal valor corresponde a 65% de aumento em relação à amostra referência. Este comportamento evidencia que adições muito baixas de grafeno podem promover efeitos disruptivos na resistência mecânica do material.

Atualmente, as buscas têm sido incessantes por matérias-primas baratas, com apelo ecológico e que resultem em materiais com boas propriedades mecânicas e bom desempenho em campo. O estudo do reaproveitamento de resíduos coloca este trabalho em consonância com as preocupações ambientais levantadas nos últimos anos devido a catástrofes que ocorreram com barragens de rejeitos em nosso estado. Sendo assim, a utilização do resíduo da mineração do feldspato potássico como precursor para a fabricação de argamassa geopolimérica, como mostram os resultados, se mostra promissora e em sintonia com as demandas ecológicas do mercado atual.

Ademais, alinhado com as tendências tecnológicas mais modernas, o grafeno vem como um instrumento poderoso da nanotecnologia para permitir a fabricação tanto de materiais com propriedades notáveis, quanto de produtos com desempenho satisfatório mas economia de matéria-prima, acrescentando-se apenas porcentagens mínimas de grafeno.

Conclui-se que o resíduo estudado pode ser aplicado como argamassa em alvenaria não-estrutural por meio da técnica de geopolimerização e que o grafeno pode ser utilizado para promover elevações na resistência mecânica do material produzido.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização do presente trabalho surgiram as seguintes possibilidades de novos testes:

- Realizar ensaio de impacto nos geopolímeros confeccionados;
- Executar pequena obra em campo como forma de *Proof of Concept* e aprimorar aplicações na execução de projetos de pavimentação;
- Testar outros resíduos industriais como precursores para geopolimerização;
- Alterar a formulação de modo a possibilitar a cura à temperatura ambiente;
- Testar o óxido de grafeno como reforço em substituição ao grafeno.
- Adicionar brita gnaisse ou calcária nos traços.

## REFERÊNCIAS

- AHMARI, S.; ZHANG, L. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 29, p. 323–331, 2012.
- AHMARI, S.; ZHANG, L. Durability and leaching behavior of mine tailings-based geopolymer bricks. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 44, p. 743–750, 2013a.
- AHMARI, S.; ZHANG, L. Utilization of cement kiln dust (CKD) to enhance mine tailingsbased geopolymer bricks. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 40, p. 1002–1011, 2013b.
- ARAÚJO, M. M.S.; SANTOS, H. I. dos; FERREIRA, O. M. **Análise do gerenciamento dos resíduos sólidos da mineração Serra Grande S.A., Município de Crixás - Goiás**. 2012. 180 p.. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Ambiental – Faculdade de Engenharia, Pontifca Universidade Católica de Goiás. Goiânia, 2012.
- ARIOZ, E. et al. The effect of curing conditions on the properties of geopolymer samples. **International Journal of Chemichal Engineering and Applications**, v. 4, n. 6, p. 423–426, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118 – Projeto de estruturas de concreto - Procedimento**. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7207 – Terminologia e classificação de pavimentação**. Rio de Janeiro, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578 – Cimento Portland Composto - Especificação**. Rio de Janeiro, 1991. Versão corrigida, 1997.
- ÁVILA A.F.; CARVALHO, M.G.; VALLADÃO, A.D. Utilização de nanofolhas de grafeno para melhoria do desempenho mecânico e da estabilidade térmica de compósitos fibrosos. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM, 06, 2010, Campina Grande, **Anais...** Campina Grande, PB, Brasil: CONEM, v.6, p. 1-9, 2010.
- BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.
- BARBOSA, V. F. F. **Síntese e caracterização de polissialatos**. 1999. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1999.
- BARBOSA, V.F.F. e MACKENZIE, K.J.D. Synthesis and Thermal Behavior of Potassium Sialate Geopolymers. **Materials Letters**, v. 57, p. 1477-1482, 2003.
- BORGES, A. A. Caracterização da parcela magnética de minério fosfático de carbonatito. Ouro Preto, **REM - Revista Escola de Minas**, v. 61, n.1, p.29-34. Ouro Preto, 2008.

- BUCHSTEINER, A.; LERF, A.; PIEPER, J. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 45, p. 22328–22338, 2006.
- BUCHWALD, A., ZELLMANN, H.D., KAPS, C. Condensation of aluminosilicate gels – model system for geopolymer binders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 1376–1382, 2011.
- CASTALDELLI, V. N.; MORAES, J. C. B.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; TASHIMA, M. M. Study of the binary system fly ash/sugar cane bagasse ash (FA/SCBA) in SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O alkali-activated binders. **Fuel**, Houston, v. 174, p. 307–316, 2016.
- CHOY, K. Chemical vapour deposition of coatings. **Progress in Materials Science**, v. 48, n. 2, p. 57–170, 2003.
- CULLITY, B.D. **Elements of X-ray Diffraction**. 2a edição. Philippines: Addison-Wesley Publishing Company INC. 98 p., 1978.
- DAMTOFT, J.S., LUKASIK, J., HERFORT, D., Sorrentino, D., Gartner, E. Sustainable development and climate change initiatives. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 115–127, 2008.
- DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer chemistry and properties. **First European Conference on Soft Mineralurgy**. Compiègne, França. v. 1, p. 25–48, 1988a.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymers of the first generation: SILIFACE-Process. **European Conference on Soft Mineralurgy**. Compiègne, France. v. 1, p. 49–68, 1988b.
- DAVIDOVITS, J. Structural characterization of geopolymeric materials with X-Ray Diffractometry and MAS-NMR Spectroscopy. **First European Conference on Soft Mineralurgy**. Compiègne, France. v. 2, p. 149–166, 1988c.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymers inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633–1656, 1991.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. **DNER-ES 330/97: Obras de arte especiais – concretos e argamassas**. Rio de Janeiro, 1997.
- DOWN, C. G; STOCKS, J. **Environmental Impact of Mining**. 371 p. London: Applied Science Publisher LTD, 1977.
- DU, X. et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene. **Nature Nanotechnology**, v.3, n.8, p.491–495, 2008.
- DUXSON, P., PROVIS, J.L., LUKEY, G.C.. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 269, p. 47–58, 2005.

DUXSON, P.; LUKEY, G.C.; VAN DEVENTER, J.S.J. Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity . **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45 p. 7781–7788. 2006.

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

FIEDLER, B. et al. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. **Composites science and technology**, v. 66, n. 16, p. 3115- 3125, 2006.

FRAGAS, T.; MACIEL, L; COELHO, A.; PEREIRA, H.R.S.. Análise comparativa da determinação da resistência à compressão em argamassas com pó de pedra em substituição parcial à areia natural. In: 60 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 60. **Anais...** p. 830-839. Águas de Lindóia, 2016.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v.6, n.3, p.183–191, 2007.

GOMES, A. C. F. **Estudo de aproveitamento de rejeito de mineração**. 2017. 98p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

GUPTA, A.; CHEN, G.; JOSHI, J.; TADIGADAPA, S.; EKLUND, P.C.. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films. **Nano Letters**, v.12, p. 2667-2673, 2006.

HABERT, Guillaume; D'ESPIROSE DE LACAILLERIE, Jean-Baptiste; ROUSSEL, N. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. **Journal of Cleaner Production**, v.19, p. 1229-1238, 2011.

HARDJITO, D.; RANGAN, B.V.. Development of fly ash-based geopolymer concrete: progress and research needs. **2 nd Asian Concrete Federation Conference**, BALI, INDONESIA, 2006.

HARDJITO, D. The use of fly ash to reduce the environmental impact of concrete. **1 st Engineering Conference on Energy & Environment**. Kuching, Sarawak, Malaysia, 2007.

HE, J.; JIE, Y.; ZHANG, J.; YU, Y.; ZHANG, G. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, p. 108–118, mar. 2013.

HE, P.G.; JIA, D.C.; LIN, T.S.; WANG, M.; ZHOU, Y.. Effects of high-temperature heat treatment on the mechanical properties of unidirectional carbon fiber reinforced geopolymer composites. **Ceram.Int**, v.36, p.1447–1453, 2010.

HEYROVSKA, R. **Atomic structures of graphene, benzene and methane with bond lengths as sums of the single, double and resonance bond radii of carbon**, 2008. Disponível em <<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0804/0804.4086.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2018.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v.80, n.6, p.1339, 1958.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Gestão e manejo de rejeitos da mineração**. 128p. Brasília, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Gestão para a sustentabilidade na mineração – 20 anos de história**. 168 p. Brasília, 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações sobre a economia mineral brasileira**. Instituto Brasileiro de Mineração, 2015. p. 1-25. Brasília, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Relatório anual de atividades**. 38p. Brasília, 2017.

JESUS, K.A.; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M.J.O.C. **Grafeno: Aplicações e tendências tecnológicas**. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012. Disponível em <http://www.abq.org.br/rqi/2012/737/RQI-737-pagina14-Grafeno-Aplicacoes-e-Tendencias-Tecnologicas.pdf>. Acesso em 10 ago. 2018.

JOHRA, F.T.; LEE, J.; JUNG, W. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 20, n.5, p. 2883–2887, 2014.

KALKREUTH, W.; LOURENZI, P.; OSÓRIO, E. **Distribuição, reservas e características dos depósitos de carvão no Brasil – implicações para a contribuição na matriz energética, meio ambiente, sustentabilidade e recursos humanos**. Academia Brasileira de Ciências, 2016.

KARGAH-OSTADI, Nima; STOFFELS, Shelley M. Framework for Development and Comprehensive Comparison of Empirical Pavement Performance Models. **Journal Of Transportation Engineering**, v. 141, n. 8, ago. 2015.

KIM, H.; ABDALA, A.A.; MACOSKO, C.W.. Graphene/polymer nanocomposites. **Macromolecules**, v.43, p. 6515-6530, 2010.

KOMMITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**. p. 20. 2007.

KOMMITSAS, K.; ZAHARAKI, D.; VLACHOU, A.; BARTZAS, G.; GALETAKIS, M. Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. **Advanced Powder Technology**, Amsterdam, v. 26, n. 2, p. 368–376, 2015.

KULKARNI, D. D. et al. Graphene oxide–polyelectrolyte nanomembranes. **Acs Nano**, v.4, n. 8, p. 4667–4676, 2010.

LIANG, H. F. et al. The band structure of graphene oxide examined using photoluminescence spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 48, p. 12484–12491, 2015.

LIN, T.S.; JIA, D.C.; HE, P.G.; WANG, M.; LIANG, D.. Effects of fiber length on mechanical properties and fracture behavior of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites. **Mater.Sci.Eng**, v. 497, p. 181–185, 2008.

- LIN, T.S.; JIA, D.C., WANG, M. HE, P.G.. Effects of fibre content on mechanical properties and fracture behaviour of short carbon fibre reinforced geopolymer matrix composites. **Bull.Mater.Sci**, v.32, p. 77–81, 2009.
- LIMA, M. P. **Aspectos da lavra de feldspato em pegmatitos da província da Borborema**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2002.
- LLOYD, R.R.; PROVIS, J.L.; VAN DEVENTER, J.S.J. Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: the gel binder. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 620-631, 2009.
- LOGESH KUMAR, M.; REVATHI, V. Metakaolin bottom ash blend geopolymer mortar – A feasibility study. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 114, p. 1–5, 2016.
- LU, S.; MA, Y.; QIU, C.; SUN, T.; LIU, J.; ZHOU, Q.. Effect of graphene oxide nanosheets on microstructure and mechanical properties of cement composites, **Constr. Build. Mater**, v.49, p. 121–127, 2013.
- LUNDIE, M.; ŠLJIVANČANIN, Ž.; TOMIĆ, S. Electronic and optical properties of reduced graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 29, p. 7632–7641, 2015.
- LUZ, A. B.; COELHO, J. M.. **Rochas e Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.
- MALI, Basil e ABRAHAM, Renjan. Study on geopolymer concrete used for paving blocks. **International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering**.v3, p. 62-66, 2016.
- MARQUES, G. L. de O. **Terminologia e Classificação dos Pavimentos**. Curso Básico Intensivo de Pavimentação Urbana – Módulo I. Juiz de Fora – MG, 2002.
- MEDINA, J. **Mecânica dos Pavimentos**. 1ª edição, 380 p. Rio de Janeiro-RJ, Editora UFRJ, 1997.
- MEHTA, Ankur; SIDDIQUE, Rafat. An overview of geopolymers derived from industrial by-products. **Construction and Building Materials**, v. 127, p. 183-198, 2016.
- MELLO, Lis G. de Azeredo. **Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos**. 2011, 185p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.
- MOHD SALAHUDDIN, M. B.; NORKHAIRUNNISA, M.; MUSTAPHA, F. A review on thermophysical evaluation of alkali-activated geopolymers. **Ceramics International**, Kidlington, v. 41, n. 3, p. 4273–4281, abr. 2015.
- MOTA, J. F. M.; COELHO, J. M.; CABRAL JR., M.; ZANARDO, A.; TANO, L. C. Raw materials for porcelainized stoneware tiles. **Tile & Brick**, v. 18, 2002.
- MULLER, Rodrigo Menegaz. **Avaliação de transmissão de esforços em pavimentos intertravados de blocos de concreto**. 2005, 234 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

NEVIN, Jennifer ; RAO, Arundhati ; MARTIN, Charles L., Jr. **Journal of the International Academy for Case Studies**, v. 20, p. 45-55, 2014.

NI, Z.; WANG, Y.; YU, T.; SHEN, Z.. Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene. **Nano Research**, v. 1, p. 273-291, 2008.

NIMWINYA, E.; ARJHARN, W.; HORPIBULSUK, S.; PHOO-NGERNKHAM, T.; POOWANCUM, A. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 119, p. 128–134, 2016.

NOOR-UL-AMIN; FAISAL, M.; MUHAMMAD, K.; GUL, S. Synthesis and characterization of geopolymer from bagasse bottom ash, waste of sugar industries and naturally available china clay. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 129, p. 491–495, 2016.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v.306, n.5696, p.666–669, 2004.

OBRAZTSOV, A. N. et al. Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness. **Carbon**, v.45, n.10, p.2017–2021, 2007.

O'CONNOR, S.J.; MacKENZIE, K.J.D.; SMITH, M.; HANNA, J.. Ion exchange in the charge balancing sites of aluminosilicate inorganic polymers. **J. Mater. Chem**, v. 20, p. 10234-10240, 2010.

OLIVEIRA, F.A. **Tenacidade à fratura em compósito geopolimérico reforçado por fibra de polipropileno**. 2005. 122 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H. Water penetrability of low calcium fly ash geopolymer concrete. **Conference on Construction and Building Technol International**. p. 15. 2014.

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

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217–224, 2009.

PALOMO, M.T.; BLANCO-VARELA, M.L.; GRANIZO, F.; PUERTAS, T.; VAZQUEZ, M.W.. Chemical stability of cementitious materials on metakaolin. **Cem. Concr. Res.** v.29, n.7, p. 997–1004, 1999.

PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; SORIANO, L.; TASHIMA, M. M. A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 74, p. 223–225, 2012.

PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V., TASHIMA, M. M. Reuse of aluminosilicate industrial waste materials in the production of alkali-activated concrete binders. In: PACHECO-TORGAL, F., LABRINCHA, J. A., LEONELLI, C., PALOMO, A.,

CHINDAPRASIRT, P. **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes**. Kingdom: Woodhead Publishing, p. 487-518, 2015.

PEI, Q.X.; ZHANG, Y.W.; SHENOY, V.B. A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalize graphene. **Carbon**, v. 48, n. 3, p. 898-904, 2010.

PELISSER, Fernando; STEINER, Luiz Renato; BERNARDIN, Adriano Michael. Recycling of porcelain tile polishing residue in portland cement: hydration efficiency. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 4, p.2368-2374, 8 fev. 2012.

PEREIRA, D.S.T. **Concreto de cimento geopolimérico reforçado com fibras de aço para pavimentação**. 2006. 202 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.

PINTO T. A., **Novos sistemas ligantes obtidos por ativação alcalina..** 2004. Tese (Doutorado) da Universidade de Minho. Braga, 2004.

PROVIS, John L.; LUKEY, Grant C.; VAN DEVENTER, Jannie S. J.. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. **Chemistry Of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3075-3085, 2005.

RANJBAR, N.; MEHRALI, M.; ALENGARAM, U.J.; METSELAAR, H.S.C.; JUMAAT, M.Z.. Compressive strength and microstructural analysis of fly ash/palm oil fuel ash based geopolymer mortar under elevated temperatures. **Constr. Build. Mater**, v.65, p. 114–121, 2014.

RATTANASAK U.; CHINDAPRASIR, P.T. Influence of NaOH Solution on the Synthesis of Fly Ash Geopolymer. **Minerals Engineering**, v .22, n. 12, 2014.

REIG, L.; TASHIMA, M. M.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; CHEESEMAN, C. R.; PAYÁ, J. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 43, p. 98–106, 2013.

RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; GEHMAN, J. D.; MONZÓ, J. M.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V. Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process. **Fuel**, Houston, v. 109, p. 493–502, 2013.

SAAFI, M.; TANG, L.; FUNG, J.; RAHMAN, M.; LIGGAT, J.. Enhanced properties of graphene/fly ash geopolymeric composite cement. **Cem. Concr. Res**, v.67, p. 292–299, 2015.

SANTA, R.A.B.; BERNARDIN, A.M.; RIELLA, H.G.; KUHNEN, N.C. Geopolymer synthesized from bottom coal ash and calcined paper. **Journal of Cleaner Production**, p. 302-307, 2013.

SANTANA, H. **A filosofia dos calçamentos na pavimentação urbana**. 4a Reunião de Pavimentação Urbana. Maceió – AL, 1993.

SANT'ANA FILHO, Joaquim Nery de. **Estudo de reaproveitamento dos resíduos das barragens de minério de ferro para fabricação de blocos intertravados de uso em pátios**

**industriais e alto tráfego.** 2013. 122p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SAVI, A. F.; FILHO, E. V. G.; SAVI, E. M. S. Engenharia apoiando o desenvolvimento sustentável. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 13°. **Anais...** p. 1-7. Bauru, 2006.

SERVICIO GEOLÓGICO MÍNERO. **Feldspato y Mica.** Buenos Aires, n.5, 91 p., 2000.

SILVA, A.C.R. **Compósitos geopoliméricos com fibra de carbono para reforço de estruturas de concreto.** 2010. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, A. P. M.; VIANA, J. P.; CAVALCANTE, A. L. B. **Resíduos Sólidos da Atividade de Mineração.** Caderno de Diagnóstico (Versão Preliminar). Plano Nacional de Mineração 2030. Brasília, 2011.

SILVA, R. G. O. da. **Estudo laboratorial do desempenho mecânico de misturas asfálticas com resíduos industriais de minério de ferro.** 2010. 132p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

SINGH, B.; ISHWARYA, G.; GUPTA, M.; BHATTACHARYYA, S.K.. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 78-90, 2015.

SMITH, R.M. **Graphene 101 - An Inventors Guide To Making Graphene.** Disponível em: <<https://www.smashwords.com/extreader/read/304668/1/graphene-101-an-inventors-guide-to-making-graphene#theusesofgraphene>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

STANKOVICH, S. et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 155–158, 2006.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D.A.; DOMMETT, G.H.B.; KOHLHAAS, K.; ZIMNEY, E.; STACH, E.; Piner, R.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, p. 282-286, 2006b.

STOLLER, M. D. et al. Graphene-based ultracapacitors. **Nano Letters**, v.8, n.10, p.3498–3502, 2008.

SUN, Z.; CUI, H.; AN, H.; TAO, D.; XU, Y.; ZHAI, J.; LI, Q. Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 49, p. 281–287, 2013.

TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L.; CASTALDELLI, V. N.; SORIANO, L.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V. New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC) **Materials Letters**. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 80, p. 50-52, 2012.

TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; SORIANO, L.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V. Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst

residue (FCC): Influence of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure. **Fuel**, Houston, v. 108, p. 833–839, 2013.

THAKUR, R. N.; GHOSH, S.. Effect of mix composition on compressive strength and microstructure of fly ash based geopolymer composites. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. **Asian Research Publishing Network (ARNP)**, v. 4, n. 4, 2009.

TOPÇU, İ. B.; TOPRAK, M. U.; UYGUNOĞLU, T. Durability and microstructure characteristics of alkali activated coal bottom ash geopolymer cement. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 81, p. 211–217, 2014.

TURNER, Louise K.; COLLINS, Frank G. Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 125-130, 2013.

VÁSQUEZ, A.; CÁRDENAS, V.; ROBAYO, R. A.; DE GUTIÉRREZ, R. M. Geopolymer based on concrete demolition waste. **Advanced Powder Technology**, Amsterdam, v. 27, n. 4, p. 1173-1179, 2016.

VILAR, E.O.; VIEIRA SEGUNDO, J.E.D. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, América do Sul, v. 11, n. 2, p. 54-67, 2016.

VILICIT, F.; ALLEGRETTI, F. O início da era do grafeno. **Veja**, São Paulo, ed. 2342, n. 41, p. 112-113, 2013.

XIE, T.; OZBAKKALOGLU, T. Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature. **Ceramics International**, Kidlington, v. 41, n. 4, p. 5945–5958, 2015.

XU, H., **Geopolymerisation of aluminosilicate minerals**. 2002. Tese (PhD em Engenharia - University of Melbourne, 2002.

XU, H.; van Deventer, J.S.J. Geopolymerization of multiple minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, p. 1131-1139, 2002a.

WAN, Q.; FENG, R.; SHAOXIAN, S.; DIANA, F.; CHOLICO-GONZALEZ, E.; NOEMÍ, L. O. Combination formation in the reinforcement of metakaolin geopolymers with quartz sand. **Cement and Concrete Composites**, v. 80 p. 115-122, 2017.

WOTRING, E.E.. **Dispersion of graphene nanoplatelets in water with surfactant and reinforcement of mortar with graphene nanoplatelets**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - University of Illinois, Urbana-Champaign, 2014.

YANG, T. X.; YAO, Z. Z. Geopolymer prepared with high-magnesium nickel slag: characterization of properties and microstructure, **Constr. Build. Mater.** v. 59 p. 188-194, 2014.

YUN-MING, Liew; CHENG-YONG, Heah; AL BAKRI, Mohd Mustafa; HUSSIN, Kamarudin. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 595-629, 2016.

YUNSHENG, Z.; SUN, W.; LI, Z.; ZHOU, X.; CHAU, C.. Impact properties of geopolymer based extrudates incorporated with fly ash and PVA short fiber. **Constr. Build. Mater**, v.22, p. 370–383, 2008.

ZHIHUA, P.; DONGXU, L.; JIAN, Y.; NANRU, L. Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud–slag cementitious material, **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 1437-1441, 2013.