

PROJETO DE PESQUISA

“Síntese, desenvolvimento e aplicação de materiais não-metálicos obtidos a partir de argilo-minerais precursores com aplicação em diferentes ramos da indústria: Materiais Geopoliméricos”

GRUPO DE PESQUISA:

Grupo de Estudos da Atmosfera e Metodologias Analíticas – GEAMA – UFCA

ÁREA DE CONHECIMENTO PREDOMINANTE:

Materiais Não-Metálicos

1. RESUMO

A síntese, desenvolvimento e aplicação de novos materiais geopoliméricos tem-se demonstrado um promissor ramo de pesquisa, principalmente no que se refere a novos materiais precursores. A compreensão dos processos de geopolimerização tem se mostrado necessária, visto que sua base teórica ainda está em desenvolvimento, de modo a verificar em quais aplicações esses materiais seriam viáveis tecnicamente, e seu potencial tecnológico. No entanto, o maior diferencial dos geopolímeros em relação a esses produtos convencionais estaria em seus aspectos da sustentabilidade, pois os processos de geopolimerização poderiam ser energeticamente menos intensivos. Conforme fontes da literatura, a composição dos materiais geopoliméricos se torna melhor dependendo do aluminossilicato precursor e da razão Si/Al, afetando assim propriedades tais como o tempo de cura e a resistência mecânica, importantes propriedades sócio-econômicas e tecnológicas.

Palavras-chave: Geopolímero. Argilo-minerais. Solução alcalina.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAIS

Desenvolver, caracterizar e aplicar um material geopolimérico diferenciado de baixo custo, utilizando aluminossilicatos como fonte de materiais precursores, tais como bentonita (nontronita) e caulim vermelho (caulinita), que são matérias-primas com elevado teor de ferro em sua composição. O material geopolimérico obtido deverá possuir propriedades físicas e químicas compatíveis com uma possível aplicação na indústria da construção civil.

2.2. ESPECÍFICOS

- Sintetizar material geopolimérico a partir aluminossilicatos precursores diferenciados;
- Realizar caracterização físico-química, textural e morfológica;
- Realizar ensaios térmicos e mecânicos de corpos de prova do material geopolimérico obtido.

3. INTRODUÇÃO

3.1. MATERIAIS GEOPOLIMÉRICOS

Nos últimos anos tem havido um grande desenvolvimento de uma nova família de materiais geopoliméricos (YUNSHENG et al, 2010; ALVES, 2011), o termo “Geopolímero” foi utilizado pela primeira vez por Joseph Davidovits em meados da década de 70 (AZEVEDO et al, 2017), ao observar o difratograma de um material amorfo de aluminossilicato obtido através de dissoluções e misturas em ambientes altamente alcalinos. O termo geopolímero foi, então, criado para destacar o que pensava ser a chave para o aspecto tecnológico deste material, sendo “Geo” referente à natureza do material inorgânico e ‘Polímero’ para identificar a estrutura análoga à de polímeros orgânicos (da SILVA, 2008).

Materiais geopoliméricos, podem ser obtidos a partir de precursores naturais abundantes, tais como aluminossilicatos, possui baixa emissão de CO₂, baixo consumo de energia, baixo custo de produção, alta resistência mecânica e durabilidade em ambientes agressivos. Essas propriedades fazem este material geopolimérico encontrar grandes aplicações em muitos campos da indústria, tais como engenharia civil, indústria automotiva, aeroespacial, não-ferrosos, fundição metalúrgica, plásticos, gestão de resíduos, arte e decoração (LI et al, 2004; SANTOS et al, 2018).

Os geopolímeros são formados através de reação de geopolimerização envolvendo a dissolução altamente alcalina de fontes de aluminossilicatos (YUN-MING et al, 2017), podem ser definidos como polímeros inorgânicos em que tetraedros de SiO₄⁴⁻ e AlO₄⁵⁻ formam uma rede tridimensional (Si – O – Al) ao se ligarem pelo compartilhamento de todos os seus átomos de oxigênio, devendo essa rede ser estabilizada pela presença de cátions tais como Li⁺, Na⁺ e K⁺ (BITENCOURT et al, 2012; KOLEZYNSKI et al, 2018), apresentando estrutura amorfa ou semicristalina (LIVI e REPETTE, 2015).

A composição química do geopolímero tem grande influência nas propriedades e conseqüentemente nas suas aplicações. Variações mínimas nas concentrações de Si e Al altera significativamente as suas propriedades. 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. Teoricamente, qualquer material que contém alumínio e silício em sua composição pode ser a fonte sólida de aluminossilicato para a geopolimerização. Os minerais aluminossilicatos, que

consistem de Al, Si e O, compõem mais de 75% da crosta terrestre, e são os mais abundantes. Certamente, é a maior fonte existente no mundo (MELO, 2011)

3.2. ARGILAS – PRECURSORES GEOPOLIMÉRICOS

Pesquisas envolvendo argilas vêm sendo apresentadas em diversos ramos industriais e não industriais, principalmente por sua alta versatilidade, propriedades facilmente manipuláveis, seletividade, baixo custo da matéria-prima, facilidade de recuperação e reutilização, etc. além de não agredirem o meio ambiente quando descartados e a abundância das reservas mundiais, bem como ao seu baixo preço (GONÇALVES et al, 2018). As argilas são, portanto, fortes candidatos a adsorventes com uso em larga escala. Minerais de argila possuem uma estrutura disposta em folhas (camadas), sendo com isso, classificados como filossilicatos. Tais características são importantes para os processos de gelificação polimérica (SEN et al, 2005; AHMARUZZAMAN, 2008)

Argilas são essencialmente silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio. Podem conter ainda outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de $2\mu\text{m}$ (dos SANTOS et al, 2002).

Elas são dispostas em camadas, sendo que cada camada é composta pela fusão de folhas de octaedros de óxidos de Al^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{3+} e folhas de tetraedros de óxidos de Si^{4+} . Estas folhas tetraédricas e octaédricas podem ser dispostas em camadas de argila em uma variedade de maneiras diferentes. Quando um mineral de argila é composto de uma tetraédrica e uma folha octaédrica, é referido como uma argila 1:1 (e às vezes chamado de argila T-O) (TEMUJIN et al, 2003; JUNIOR et al, 2011).

Se um mineral de argila combina duas folhas tetraédricas em sanduíche com uma folha central octaédrica, então é denominado como uma argila 2:1 (às vezes denotado T-O-T). A substituição isomórfica de átomos de metal na estrutura da argila pode levar a uma carga negativa global nas camadas individuais da argila. Esta carga é compensada por cátions que existem na região interlamelar da argila. Estes cátions interlamelares são trocáveis e podem permutar com outros cátions em condições adequadas. A capacidade de troca catiônica (CTC) dos minerais de argila depende do tamanho do cristal, do pH e do tipo de troca catiônica (ANDERSON et al, 2010; OKADA et al, 2006; WANDERLEY, 2009).

3.2.1. CAULIM (CAULINITA)

A caulinita pertencente ao grupo dos caulins que possuem estrutura disposta em empilhamento 1:1, onde as folhas de unidades tetraédricas de silício $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ compartilham de um plano comum de átomos de oxigênio com a camada octaédrica do alumínio $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$, mantidas juntas por um vértice em comum através de ligações hidrogênio entre os oxigênios dos tetraedros e as hidroxilas dos octaedros de alumínio (FERNANDES, 2011; ROUABHIA, 2018). A energia de ligação costuma variar para cada espécie, mas no geral é preciso temperaturas entre 500 e 700°C para que todas as OH- sejam eliminadas. A cela unitária da caulinita é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a composição percentual: SiO_2 - 46,54%, Al_2O_3 - 39,50% e H_2O - 13,96% (da PAZ et al, 2010).

3.2.2. BENTONITA (NONTRONITA)

A bentonita é um material argiloso constituído basicamente pelo argilomineral montmorilonita do grupo das esmectitas. Estes argilominerais possuem estrutura lamelar 2:1, cada lamela é constituída por duas camadas de tetraedros de sílica ligadas a uma camada central de octaedros de alumina (MACHADO et al, 2018). Os espaçamentos entre as camadas são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente Na^+ e/ou Ca^{2+} , que balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica nos sítios tetraédricos provenientes da troca do Si^{4+} pelo Al^{3+} e nos sítios octaédricos do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Li^+ . As diferenças em carga nas camadas, sua origem e os cátions interlamelares provocam diferenças nas propriedades físicas, químicas e tecnológicas (LEITE et al, 2008).

A nontronita é um argilomineral do tipo esmectita, cuja fórmula química geral é $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x-y}\text{Mg}_x\text{Fe}_y)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a 0,1 μm , com tamanho médio de $\sim 0,5 \mu\text{m}$ e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns em ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, que lhes confere a estrutura laminada (de PAIVA et al, 2008).

3.3. REAÇÃO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO

A geopolimerização (Figura 01) é uma reação que acontece em abundância na natureza, e baseia-se na capacidade do alumínio, por ativação alcalina, alterações químicas e cristalográficas numa estrutura de matriz silicosa (TEIXEIRA, 2004).

Segundo VAN JAARSVELD (1998) e de SOUSA (2011), o mecanismo de formação dos geopolímeros contém as seguintes etapas:

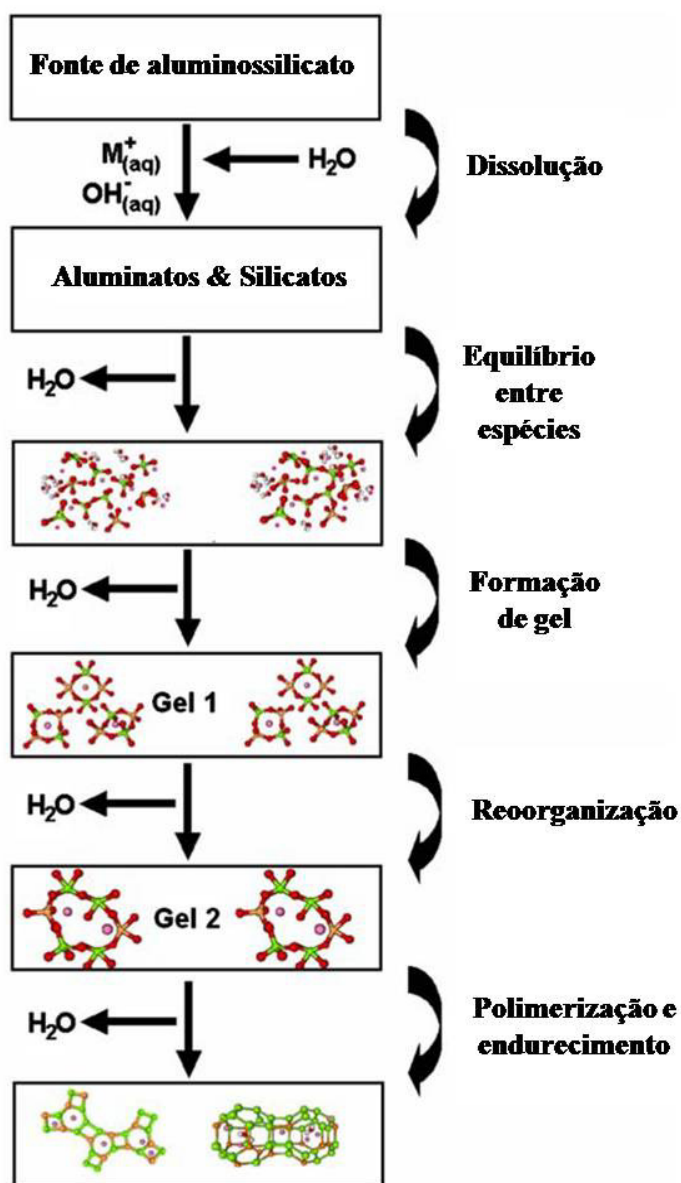


Figura 01. Modelo conceitual para reação de geopolimerização segundo DUXSON et al (2007).

- Dissolução onde a solução alcalina hidrolisa a superfície do mineral e também dissolve uma pequena quantidade das espécies Al e Si. Nesta fase o OH^- atua como um catalisador da reação, e o cátion alcalino atua como um elemento de formação da estrutura;
- As espécies dissolvidas reagem com os íons silicatos já dissolvidos e polimerizam por reações de condensação;
- Início da formação do gel;
- Reorganização da estrutura;
- Formação de gel que é transformado na estrutura final.

A fase é altamente reativa e, provavelmente, produzida principalmente pela copolimerização de espécies de alumina e sílicas individuais, dissolvidas pelo hidróxido alcalino das fontes de sílica e alumina.

4. METODOLOGIA

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de argilo-minerais precursores, deverão ser secas em estufa a 100°C durante 24 horas, depois maceradas e logo depois peneiradas em peneira de 200 mesh ($<74\mu\text{m}$), e posteriormente armazenadas em dessecador para posterior utilização.

4.2 CALCINAÇÃO

As amostras de argilas serão calcinadas em temperaturas que vão de 450 a 900°C a uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ por 2 horas, para obtenção de material precursor com atividade pozolânica. Segundo SANTOS (2006), tal material se utilizado em argamassa e/ou cimento confere menor calor de hidratação, pela troca de reações exotérmicas, sendo assim relevante.

4.3 ULTRASSOM

Para indução reacional e obtenção de uma efetiva reação de geopolimerização, a sonicação (aplicação de ultra-som) é umas das técnicas indicadas para este fim. A energia de ultra-som promove extensa vibração das estruturas levando à desagregação de aglomerados. Esta técnica é largamente utilizada na limpeza de produtos como, por exemplo, jóias e ferramentas delicadas com superfícies de difícil acesso para a escovação ou na dissolução de

substâncias. Ocasionalmente e, dependendo das condições operacionais (tempo, potência e intensidade), a sonicação também poderá afetar a estrutura química das moléculas por cisão e reorganização de cadeia.

4.4 TRATAMENTO TÉRMICO E DESALUMINIZAÇÃO

Em balão de fundo redondo colocar H_2SO_4 e argila não calcinada sob refluxo a 80°C por 1h e 2h. Repetir o mesmo procedimento com a argila calcinada a 600°C por 1h.

4.5 CARACTERIZAÇÃO: ARGILÓ-MINERAIS PRECURSORES E MATERIAIS GEOPOLIMÉRICOS SINTETIZADOS

A análise química das amostras precursoras e sintetizadas será obtida por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).

A umidade e perda ao fogo serão obtidas em dois cadinhos de porcelana calcinados em mufla a 1123K por 30 minutos, em seguida pesados. Cerca de 100 mg de argilo-mineral serão adicionados a cada cadinho e levados a estufa por 1 hora a 373K, em seguida retirados e resfriarão em dessecador e depois pesados, repetindo o processo até peso constante. Posteriormente o mesmo material será levado a forno mufla, aquecido por 30 minutos a 1123K e pesado novamente.

A verificação das fases cristalográficas será obtida mediante medidas de difração de raios-x, realizadas em um difratômetro de pó de raios-x usando uma geometria Bragg, Brentano em modo contínuo com velocidade de $0,25$ e $0,5 \text{ grau.min}^{-1}$, com radiação de Cu K α e/ou Co K α em tubo operando a 40 kV e 25 mA.

As análises termogravimétricas (TGA e DTG) serão obtidas em diferentes razões de aquecimento (2° , 5° , 10° , 15° , 20° e 25°C/min), a diferentes temperaturas (300°C , 400°C , 500°C e 600°C).

Os espectros Mössbauer serão registrados em modo de transmissão à temperatura ambiente. Uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de ródio montada em um controlador de velocidade operando no modo sinusoidal, variando de -4 mm.s^{-1} a $+4 \text{ mm.s}^{-1}$, a fim de se observar todas as transições de energia possíveis dos parâmetros hiperfinos dos núcleos de ^{57}Fe .

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR) serão obtidos a partir das amostras na forma de pastilhas puras e com KBr a $3,0 \text{ \% m.m}^{-1}$.

Para caracterização dos sítios de alumínio tetracoordenados (tetraédricos, Al^{IV}) e hexacoordenados (octaédricos, Al^{VI}), serão realizadas análises por ressonância magnética nuclear do estado sólido – ^{27}Al .

4.6 PLANEJAMENTO FATORIAL COMO UMA FERRAMENTA DE OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXPERIMENTOS

Planejamento fatorial é empregado para se obter as melhores condições operacionais de um sistema sob estudo, realizando-se um número menor de experimentos quando comparado com o processo univariado de otimização do processo. O planejamento fatorial determina que fatores têm efeitos relevantes na resposta e, também, como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores. Também, o planejamento fatorial permite medir as interações entre diferentes fatores. Essas interações são a principal componente de muitos processos de otimização. Sem o uso de planejamentos fatoriais de experimentos, importantes interações de fatores não são detectadas e a otimização máxima do sistema pode levar mais tempo para ser alcançada (BRASIL et al, 2007 e COSTA et al, 2006).

Além do planejamento experimental, a estatística multivariada aplicada à química é freqüentemente utilizada no tratamento de dados analíticos. Essa área da quimiometria desenvolve ferramentas computacionais que permitem explorar os resultados obtidos por meio de análises químicas, a fim de verificar a existência de similaridades entre as amostras que, por sua vez, correspondem às semelhanças na composição química. O reconhecimento de padrões, uma das principais vertentes do uso da estatística multivariada em química analítica, viabiliza a obtenção de mais informações quando comparado com os procedimentos univariados que são usualmente adotados. O número de parâmetros analisados (variáveis) nos estudos de reconhecimento de padrões é elevado, e a representação gráfica de todo o conjunto de dados facilita a interpretação dos resultados (CORREIA et al, 2007).

As faixas de variação entre os limites inferior e superior de cada variável independente podem ser estabelecidas a partir de dados da literatura e de testes preliminares realizados (de SOUZA et al, 2008).

Variáveis tais como: temperatura de calcinação, utilização ou não de ultrassom e remoção ou não de ferro, podem afetar de maneira relevante as propriedades físicas e químicas do material geopolimérico sintetizado, como tempo de cura, resistência mecânica, estabilidade térmica e diâmetro de partícula.

5 CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

[illegible]

6 RESULTADOS ESPERADOS

- Obter resultados de metodologias reprodutíveis, de baixo custo e alto potencial sócio-econômico;
- Formulação de nova metodologia para síntese do material geopolimérico;
- Obter materiais geopoliméricos diferenciados, a partir de argilas precursoras ricas em ferro;
- Desenvolver o conhecimento das técnicas a serem utilizadas, gerando assim uma formação técnico-científica mais sólida nesta linha de pesquisa, podendo desta forma obter uma produção científica relevante.

7 POTENCIAL DE IMPACTO DOS RESULTADOS

- Um forte diferencial sócio-econômico e técnico-científico na obtenção de materiais geopolímeros em relação aos produtos convencionais, estaria em seus aspectos quanto à sustentabilidade, pois os processos de geopolimerização podem ser energeticamente menos intensos (em comparação ao processo de produção do cimento Portland, por exemplo) e, principalmente, podem fazer uso de materiais cujo aproveitamento tem se transformado em uma questão de interesse mundial, que são justamente os resíduos industriais (BITENCOURT et al, 2012).
- Os geopolímeros atualmente estão em um contexto interdisciplinar interessante nas engenharias (de materiais cerâmicos, materiais poliméricos, ambiental, civil), e outras importantes áreas do conhecimento: química, geologia, arqueologia, história, etc; apresentam-se como uma solução ambientalmente correta ainda pouco explorada e com grandes perspectivas (KIM et al, 2006 e DUXSON et al, 2007), podendo assim gerar metodologia inovadora e de baixo custo utilizando materiais precursores diferenciados.

8 REFERÊNCIAS

- ALVES, L.C.P., Determinação por espectroscopia mössbauer dos sítios de ferro em materiais primas geopoliméricas, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **(2011)**.
- AHMARUZZAMAN, M., Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, **(2008)**, 143(1-2): p. 48-67.
- ANDERSON, R.L. et al, Clay swelling - A challenge in the oilfield, *Earth-Science Reviews*, **(2010)**, 98(3-4): p. 201-216.
- AZEVEDO, A.G.S. et al, Produção de geopolímeros à base de cinza volante usando soluções ativadoras com diferentes composições de Na_2O e Na_2SiO_3 , *Cerâmica* 63 **(2017)**, p. 143-151.
- BITENCOURT, C.S. et al, A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita, *Cerâmica* 58 **(2012)**, p. 20-28.
- BRASIL, J.L. et al, Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de bioadsorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como bioadsorvente, *Química Nova* 30 (3), **(2007)**, p. 548-553.
- COSTA, L.M. et al, Planejamento fatorial aplicado à digestão de amostras de feijão assistida por radiação microondas, *Química Nova* 29 (1), **(2006)**, p. 149-152.
- CORREIA, P.R.M. et al, Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos, *Química Nova* 30 (2), **(2007)**, p. 481-487.
- da PAZ, S.P.A. et al, Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado, *Química Nova* 33 (3), **(2010)**, p. 579-583.
- da SILVA, K.C.G., Potencial de Ativação Alcalina de Materiais Residuais Aluminosilicosos no Desenvolvimento de Matrizes Cimentícias, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, **(2008)**.
- de PAIVA, L.B. et al, Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, *Cerâmica* 54 **(2008)** p. 213-226
- de SOUSA, S.M.T., Efeito da ativação alcalina dos aluminossilicatos nas propriedades mecânicas e microestruturas de compósitos argilosos prensados, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, **(2011)**, p. 9-10.
- de SOUZA, M.L. e de Menezes, H.C., Otimização do processo de extrusão termoplástica da mistura castanha do Brasil com farinha de mandioca, *Ciência e Tecnologia de alimentos*, Campinas, 28 (3), **(2008)**, p. 659-667.

dos SANTOS, C.P.F. et al, Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução, *Cerâmica*, **(2002)**, 48 (308): p. 178-182.

DUXSON, P. et al, *Geopolymer Technology: the current state of the art*. University of Melbourne. Melbourne, Australia, **(2007)**, p. 17.

FERNANDES, M.V.S. e da Silva, L.R.D., Estudo da intercalação de compostos orgânicos em caulins na forma ácida, *Cerâmica* 57, **(2011)**, p. 219-224.

GONÇALVES, C.L. et al., Síntese e caracterização de catalisadores $\text{SnO}_2\text{.Nb}$ suportado em argila maranhense, *Revista Matéria*, V.23 n.1 **(2018)**.

JUNIOR, L.G.L. et al., Caracterização geoquímica, mineralógica, termogravimétrica, e por espectrometria de infravermelho de argilominerais representativos da porção central da Província Borborema, *Geochimica Brasiliensis*, Ouro Preto, 25(1) **(2011)**, p. 7 -16.

KIM, D. et al, *Geopolymer formation and its unique properties*. University of Southern California. Los Angeles, USA, **(2006)**, p. 9.

KOLEZYNSKI, A. et al. The structure of geopolymers - Theoretical studies. *Journal of Molecular Structure* 1163 **(2018)** p. 465-471.

LEITE, I.F. et al, Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas, *Cerâmica* 54 **(2008)**, p. 303-308.

LI, Z. et al., Development of sustainable cementitious materials, *International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology*, **(2004)**, p. 55-76.

LIVI, C.N. e REPETTE, W.L., Ligante geopolimérico produzido com cinza volante e hidróxido de sódio, *Ambiente Construído*, Porto Alegre, V. 15, n. 3, jul./set. **(2015)**, p. 7-18.

MACHADO, M.C.P. et al., Estudo do comportamento e caracterização de argilas bentoníticas após processo de liofilização, *Cerâmica* 64 **(2018)**, p. 207-213.

MELO, L.G.A., Síntese, e caracterização de geopolímeros contendo filitos, *Dissertação de Mestrado*, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, **(2011)**

OKADA, K. et al, Solid acidity of 2 : 1 type clay minerals activated by selective leaching, *Applied Clay Science*, **(2006)**, 31(3-4): p. 185-193.

SANTOS, S. Produção e Avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **(2006)**, p. 267

SANTOS, G.Z.B. et al., Proposta de uma cerâmica obtida por meio de geopolimerização de lodo de ETA calcinado, *Cerâmica* 64 **(2018)**, p. 276-283.

SEN, T. et al, Meso-cellular silica foams, macro-cellular silica foams and mesoporous solids: a study of emulsion-mediated synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, **(2005)**, 78(2-3): p. 255-263.

TEIXEIRA, P.A., Sistemas ligantes obtidos por ativação alcalina do metacaulim, Tese de Doutorado, Universidade de Minho, Portugal, **(2004)**.

TEMUJIN, J. et al, Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching, *Applied Clay Science*, **(2003)**, 22(4): p. 187-195.

VAN JAARSVELD, J.G.S. et al, Factors Affecting the immobilization of metal in geopolymerized fly ash, *Metallurgical and Materials Transactions*, **(1998)**, 29b, p. 283.

WANDERLEY, A.F. Vermiculitas Reestruturadas por Tratamento Ácido como Suportes para Silanos, Aminas Alifáticas e Aromáticas para Fins Adsorptivos, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, **(2009)**: p. 20-22.

YUNSHENG, Z. et al, Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement, *Applied Clay Science* 47 **(2010)** p. 271–275.

YUN-MING, L. et al, Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder. *Construction and Building Materials* 156 **(2017)** p. 9–18.