



Universidade Federal de Pernambuco
Centro Acadêmico do Agreste – Núcleo de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental

Priscila Honorio Apolonio

**PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS USANDO CINZA DE CASCA DE ARROZ
COMO FONTE COMPLEMENTAR DE SÍLICA**

Caruaru

2017

PRISCILA HONORIO APOLONIO

**PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS USANDO CINZA DE CASCA DE ARROZ
COMO FONTE COMPLEMENTAR DE SÍLICA**

Dissertação de Mestrado para obtenção do título de Mestre, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco – Centro Acadêmico do Agreste.

Área de concentração: Estruturas e
Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Erika Pinto
Marinho

Caruaru

2017

Catálogo na fonte:

Bibliotecária – Paula Silva – CRB/4-1223

A664p	Apolonio, Priscila Honorio. Produção de geopolímeros usando cinza de casca de arroz como fonte complementar de sílica. / Priscila Honorio Apolonio. – 2017. 97f.; il.: 30 cm. Orientadora: Erika Pinto Marinho. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2017. Inclui Referências. 1. Engenharia de materiais - Brasil. 2. Energia – Fontes alternativas - Brasil. 3. Impacto ambiental – Brasil. 4. Cascas (Engenharia). 5. Engenharia de estruturas (Brasil). I. Marinho, Erika Pinto (Orientadora). II. Título. 620 CDD (23. ed.) UFPE (CAA 2017-237)
-------	---

PRISCILA HONORIO APOLONIO

**PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS USANDO CINZA DE CASCA DE ARROZ
COMO FONTE COMPLEMENTAR DE SÍLICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Aprovado em: 20/07/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Érika Pinto Marinho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dra. Ana Cecília Vieira da Nóbrega (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Julio Cezar de Oliveira Freitas (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Dedico este trabalho aquele que sempre estará
vivo dentro de mim, John Lennon Honório.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Criador, pois “(...) sem Ele nada do que foi feito se fez” (Jo. 1:1).

A minha família por sempre estar presente com seu amor, lutando arduamente pelos meus sonhos.

A minha orientadora, Erika Marinho, por compartilhar o seu vasto conhecimento e inspirar o saber. Jamais esquecerei todo o seu apoio.

À Profa. Ana Cecília por seu riquíssimo conhecimento e prontidão, juntamente com a Prof. Erika Marinho foram determinantes em minha pesquisa.

Ao Prof. Julio Freitas por todas as observações construtivas.

Aos técnicos Amanda, Claudete, Henrique, Agilson e Wagner por todo o suporte no laboratório de Química e os técnicos Everton e Fabíola pela paciência e disposição durante os ensaios no laboratório de Construção Civil da UFPE/CAA.

Aos laboratoristas do laboratório do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR) da UFRN pela realização dos ensaios. E aos Professores Dulce Araujo e Antônio Martinelli pela contribuição na pesquisa.

Aos laboratoristas do laboratório de Construção Civil da UniFavip/DeVry pelos ensaios realizados, em especial a Verinaldo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, por meio do Projeto Casadinho/PROCAD, que possibilitou esta pesquisa.

Aos amigos que estiveram nesta caminhada e que contribuíram direta ou indiretamente para esta realização pessoal e profissional.

“Façamos da interrupção um caminho novo...

Da queda, um passo de dança...

Do medo, uma escada...

Do sonho, uma ponte...

Da procura, um encontro!”

Fernando Sabino

RESUMO

O geopolímero é uma nova classe de materiais de alto desempenho e baixo consumo energético. A sua estrutura tridimensional amorfa é proveniente da reação entre os materiais compostos de aluminossilicatos e solução alcalina. A utilização de precursores geopoliméricos de fontes alternativas é consolidada para produção de geopolímeros. No entanto, é necessária a investigação de fontes alcalinas alternativas a fim de minimizar o impacto ambiental no processo e na origem dos materiais. Logo, o silicato de sódio utilizado como fonte complementar de sílica é o componente mais caro e que gera maior impacto ambiental na produção do geopolímero. Assim, nesta pesquisa, empregou-se a cinza da casca de arroz como fonte de sílica complementar para produzir geopolímeros à base de metacaulim, com razões molares diferentes de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,0; 3,5 e 4,0), usando solução de NaOH como ativador alcalino (8 e 10 M). Observou-se que a resistência à compressão dos geopolímeros produzidos aos 28 dias aumenta com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e concentração do NaOH, onde o maior valor (7,8 MPa) foi obtido com relação 4 e 10 M, respectivamente. Nos espectros de FTIR, observam-se bandas entre $1001 - 1024 \text{ cm}^{-1}$ em todas as amostras de geopolímero que foram atribuídas à reação do gel de aluminossilicato alcalino hidratado produzido durante a geopolimerização.

Palavras-chave: Geopolímero. Cinza da casca de arroz. Silicato de sódio. Fonte alcalina.

ABSTRACT

Geopolymer is a new class of high-performance, low-energy materials. Its amorphous three-dimensional structure is derived from the reaction between the materials composed of aluminosilicates and alkaline solution. The use of geopolymer precursors from alternative sources is consolidated for the production of geopolymers. However, it is necessary to investigate alternative alkaline sources in order to minimize the environmental impact on the process and the origin of the materials. Therefore, the sodium silicate used as a complementary source of silica is the most expensive component and it generates greater environmental impact in the production of the geopolymer. Thus, in this research, rice husk ash was used as the complementary silica source to produce metacaulim-based geopolymers, with molar ratios different from $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.0, 3.5 and 4.0), using NaOH solution as an alkaline activator (8 and 10 M). It was observed that the compressive strength of the geopolymers produced at 28 days increases $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and NaOH concentration, where the highest value (7.8 MPa) was obtained with respect to 4 and 10 M, respectively. In the FTIR spectra, there are bands between $1001 - 1024 \text{ cm}^{-1}$ were observed in all the geopolymer samples and were attributed to the reaction of the hydrated alkaline aluminosilicate gel originating from the geopolymerization.

Key words: Geopolymer. Rice husk ash. Sodium silicate. Alkaline source.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação dos polissialatos	22
Figura 2 - Representação dos polissialatos	23
Figura 3 - Esquema do mecanismo de geopolimerização.....	24
Figura 4 - Diferença entre o cimento Portland e o cimento geopolimérico	33
Figura 5 - Processo de produção da CAA.....	39
Figura 6 - MEV da cinza Silroz 325	52
Figura 7 - Metodologia para produção da solução ativadora	56
Figura 8 - Metodologia dos Ensaios	57

LISTA DE FOTOS

Foto 1 - Primeiro edifício estrutural com concreto geopolimérico	17
Foto 2 - Aeroporto na Austrália construído com concreto geopolimérico	29
Foto 3 - Tubos de esgoto reparados com spray de geopolímero	30
Foto 4 - Painéis de geopolímeros reforçado com malha de aço	30
Foto 5 - Viscosímetro digita utilizado para as medidas dos SSA	59
Foto 6 - a) Sistema de filtração, b) Amostras filtradas e Não Filtradas e c) Legenda das Amostras.	60

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Aplicação de Geopolímeros	28
Quadro 2 - Método utilizado pelos pesquisadores para produção SSA	44
Quadro 3 - Identificação dos geopolímeros produzidos	53
Quadro 4 - Atribuições de FTIR para geopolímeros de acordo com literatura	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade de cinza gerada por resíduo agrícola	19
Tabela 2 - Resistência à compressão de geopolímeros em função das razões molares e do precursor geopolimérico utilizado	27
Tabela 3 - Constituição da Casca do Arroz	40
Tabela 4 - Efeito e condições de queima nas propriedades da CCA	41
Tabela 5 - Composição química da CCA em diversas pesquisas	42
Tabela 6 - Ficha Técnica do Metacaulim HP	49
Tabela 7- Ficha Técnica do Silicato de Sódio Comercial	50
Tabela 8 - Características da CCA - Silroz 325	51
Tabela 9 - Recomendação das razões molares com maior desempenho para geopolímeros.....	53
Tabela 10 - Consumo dos Materiais.....	54
Tabela 11 - Composição química do MK.....	64
Tabela 12 - Composição química da CCA	68
Tabela 13 - Ensaio de Densidade do SSA	73
Tabela 14- Módulo de Sílica do SSA.....	75
Tabela 15 - Medição do pH do SSA	75

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Justificativa.....	18
1.2	Objetivos	20
1.2.1	Geral.....	20
1.2.2	Específicos	20
2	GEOPOLÍMERO	22
2.1	Definição e Estrutura	22
2.2	Mecanismo de Geopolimerização	24
2.3	Propriedades.....	25
2.4	Aplicações.....	28
2.5	Alguns aspectos ambientais para produção dos geopolímeros.....	31
2.6	Solução Ativadora	36
2.6.1	Hidróxido de Sódio	36
2.6.2	Silicato de Sódio	37
3	CINZA DA CASCA DE ARROZ	39
3.1	Produção da Cinza da Casca de Arroz	39
3.2	Composição Química da Cinza da Casca de Arroz	41
3.3	Silicato de Sódio Alternativo (SSA)	43
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	48
4.1	Materiais	48
4.1.1	Precursor Geopolimérico	48
4.1.2	Solução Ativadora	50
4.1.2.1	Hidróxido de Sódio	50
4.1.2.2	Silicato de Sódio Comercial.....	50
4.1.2.3	Cinza da Casca de Arroz.....	51
4.2	Métodos.....	52
4.2.1	Cálculo dos Reagentes para produção dos Geopolímeros	52

4.2.2	Preparação dos Geopolímeros.....	55
4.2.2.1	Produção de Solução Ativadora	55
4.2.2.2	Solução Geopolimérica	57
4.2.3	Caracterização dos Materiais	57
4.2.3.1	Massa Específica	58
4.2.3.2	Superfície Específica	58
4.2.3.3	Chapelle Modificado	58
4.2.3.4	Viscosidade Dinâmica	59
4.2.3.5	Módulo de Sílica	59
4.2.3.6	Análise do pH	60
4.2.3.7	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)	60
4.2.3.8	Difração de Raios X (DRX).....	61
4.2.3.9	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	61
4.2.3.10	Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) da CCA..	61
4.2.3.11	Resistência à Compressão.....	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	Caracterização do Metacaulim (MK)	63
5.1.1	Massa Específica do Metacaulim	63
5.1.2	Chapelle Modificado do Metacaulim.....	63
5.1.3	FRX do Metacaulim	63
5.1.4	DRX do Metacaulim.....	64
5.1.5	FTIR do Metacaulim	65
5.1.6	TG e DTG do Metacaulim.....	66
5.2	Caracterização da Cinza da Casca do Arroz (CCA).....	67
5.2.1	Massa Específica da CCA	67
5.2.2	Superfície Específica da CCA	67
5.2.3	FRX da Cinza da Casca do Arroz.....	67

5.2.4	DRX da Cinza da Casca do Arroz	68
5.2.5	FTIR da Cinza da Casca de Arroz	70
5.2.6	Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTG) da Cinza da Casca do Arroz	72
5.3	Caracterização do Silicato de Sódio Alternativo (SSA).....	73
5.3.1	Densidade do Silicato de Sódio Alternativo (SSA)	73
5.3.2	Viscosidade do Silicato de Sódio Alternativo (SSA)	74
5.3.3	Módulo de Sílica do Silicato de Sódio Alternativo (SSA)	74
5.3.4	pH do Silicato de Sódio Alternativo (SSA)	75
5.4	Caracterização dos Geopolímeros.....	76
5.4.1	Resistência à Compressão	76
5.4.2	FTIR	79
6	CONCLUSÃO	87
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
	REFERENCIAS	90

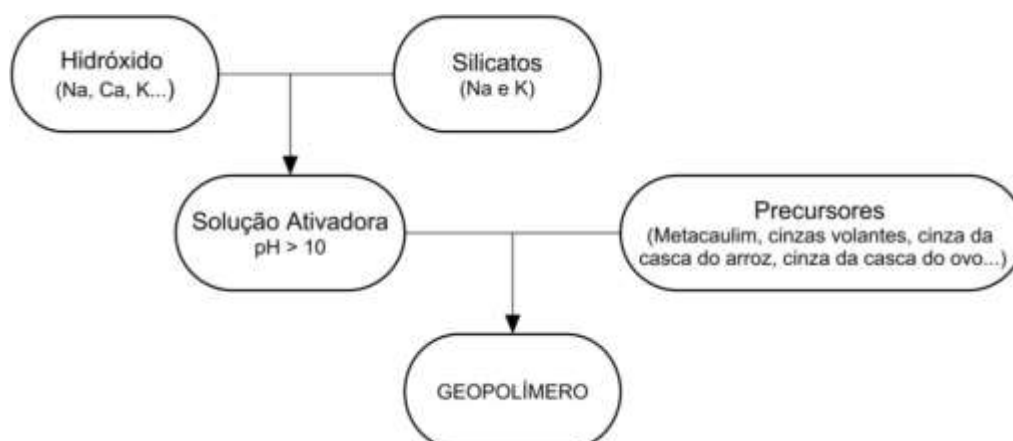
1 INTRODUÇÃO

O geopolímero surge como uma nova classe de materiais de alto desempenho e baixo consumo energético, produzido através da reação química de polimerização. Segundo Davidovits (1994), esta reação ocorre através da ativação alcalina, por meio da mistura entre uma fonte de aluminossilicatos e uma solução altamente alcalina. Dependendo da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ as propriedades podem variar de cerâmicas a plásticas sendo possível produzir materiais aglomerantes quando esta relação está entre 3,5 a 4,5. Assim, os geopolímeros são candidatos às aplicações dos produtos do cimento Portland.

No trabalho realizado por Duxson e outros. (2007), as propriedades mecânicas dos geopolímeros foram superiores ao cimento Portland. Segundo Bigno (2008) os geopolímeros são materiais promissores devidos à sua baixa retração, resistência mecânica, resistência ao fogo, resistência ao gelo e degelo, e ainda durabilidade.

O prefixo “geo” empregado no nome deste novo material, representa a utilização de ligantes, com origem através de materiais geológicos, ocorrendo à síntese através do processo de policondensação de materiais aluminossilicatos naturais ou artificiais com reação de solução alcalina de hidróxido e ou silicato alcalino, Fluxograma 1, (FERONE *et al.* 2015; ZHANG *et al.*, 2015).

Fluxograma 1. Produção do geopolímero



Fonte: Da autora (2017)

Os aluminossilicatos que podem ser utilizados para reação de geopolimerização são: metacaulim, cinzas volantes, cinza da casca de arroz, escória de alto forno (DAVIDOVITS, 2011). De acordo com Romagnoli e outros (2012), esses materiais devem ter a soma do percentual de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 80\%$ em peso.

O geopolímero possui uma estrutura tridimensional amorfa, conforme Gharzouni e outros (2015), e sua microestrutura depende das características da matéria prima, concentração de álcalis, temperatura de cura e tempo de cura. Longhi (2015) afirma que o produto da reação principal ocorre entre o álcali ativador e a fonte de aluminossilicato é N-A-S-H ($\text{N}=\text{Na}_2\text{O}$, $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{S}=\text{SiO}_2$, $\text{H}=\text{H}_2\text{O}$).

O E-crete é um geopolímero comercializado pela Zeobond, e é desenvolvido com cinzas volantes, subproduto da queima do carvão e subproduto da fábrica de aço. Podendo ser empregado em diversos elementos construtivos: lajes, calçadas, trilhos, entre outros (THE ZEOBOND GROUP, 2017). Esse produto proporciona a redução da emissão de CO_2 e a utilização de resíduos para sua produção, além disso, conferindo incremento nas propriedades de resistência ao fogo e ataque químico quando comparado ao cimento Portland.

Em 2013, foi concluída a construção do primeiro edifício no mundo com estrutura metálica e uso de concreto geopolimérico, Queensland's Global Change Institute (GCI). A FuturArc (2012) afirma que a visão holística e sustentável dessa construção, como é mostrado na Foto 1, é um resultado da utilização do concreto geopolimérico, o qual possui baixo teor de carbono no processo produtivo. A escolha deste material proporcionou aproximadamente uma redução de 8 ton de CO_2 por 10 tonelada de concreto convencional.

Foto 1 - Primeiro edifício estrutural com concreto geopolimérico



Fonte: FuturArt (2012)

Segundo Criado, Palomo e Fernandez-Jimenez (2005) e Yang e outros (2008), o silicato de sódio utilizado como fonte complementar de sílica (solúvel na solução ativadora) leva à formação de uma estrutura compacta e densa, com alta resistência mecânica. Contudo, este é o componente mais caro para produção do geopolímero, e possui maior impacto ambiental devido ao seu processo de fabricação.

Resíduos industriais com alta concentração de sílica podem ser utilizados como fontes complementares de silício para reação de geopolimerização, desde que esteja disponível na forma amorfa. Entre os diversos resíduos que podem ser inseridos no processo de produção do geopolímero, a cinza da casca de arroz destaca-se devido às suas propriedades e volume produzido. Pouey (2006) afirma que a cinza da casca de arroz possui elevado percentual de sílica (SiO_2) entre 90 – 95%, sendo esta de natureza amorfa.

Segundo Kalapathy e outros (2000), Foletto e outros (2006), Zivica (2006), Bernal e outros (2011), Longhi (2015), Tchakouté e outros (2016a e b) e Kamseu e outros (2017), a cinza da casca de arroz pode ser utilizada como fonte complementar de sílica, substituindo o silicato de sódio comercial, para produção de geopolímeros.

Assim, este trabalho realizou a produção de geopolímeros utilizando como fonte complementar um silicato de sódio alternativo, sintetizado a partir da dissolução da sílica da cinza da casca de arroz, no intuito de mitigar impactos ambientais e redução de custos.

1.1 Justificativa

Nas últimas décadas, conforme Trochez e outros (2015), os materiais cimentícios alternativos, conhecidos como geopolímeros, tem chamado grande atenção dos pesquisadores devido suas propriedades e produção, através da reação química de precursor de aluminossilicato e um ativador alcalino. Pode ser utilizado sub produtos da indústria, promovendo um interesse generalizado no estudo de geopolímeros e suas aplicações.

Tchakouté e outros (2016b) afirmam que os geopolímeros abrangem diversas aplicações como revestimentos, adesivos, ligantes, encapsulamento de resíduos, entre outros. Ainda, os geopolímeros podem ser desenvolvidos segundo Kamseu e outros (2017) com resíduos, que promovem redução do impacto ambiental, baixo consumo de energia para o processamento e redução de custos de transportes.

Conforme Longhi (2015), a utilização de precursores de fontes alternativas é consolidada para produção de geopolímeros, no entanto, são necessárias fontes alcalinas alternativas a fim de minimizar o impacto ambiental no processo e na origem dos materiais.

A produção do silicato de sódio gera emissão de gases e alto consumo energético. A solução de silicato de sódio é fabricada a uma temperatura próxima de 1400 °C a partir de areia e carbonato de sódio. Tchakouté e outros (2016a) afirmam que este é um processo caro e requer alto consumo energético, além emitir dióxido de carbono, nitrogênio e enxofre.

A cinza da casca de arroz torna-se uma opção interessante para produção do silicato alternativo por possuir alto teor de sílica amorfa, podendo ser dissolvida em solução alcalina. Além disso, a casca do arroz é o principal resíduo vegetal na produção de cinza quando realizado o processo de incineração, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Quantidade de cinza gerada por resíduo agrícola

Cereal	Parte da Planta	Cinza (% em peso)
Milho	Folha	12
Arroz	Casca	20
Arroz	Palha	14
Cana-de-açúcar	Bagaço	15
Girassol	Folha e talo	11
Trigo	Folha	10

Fonte: Adaptado de Prudêncio, Santos e Dafico (2008 *apud* BIGNO, 2003, p. 51)

A sílica amorfa proveniente do resíduo é dissolvida em uma solução alcalina, onde ocorre o aumento do teor de sílica, tornando-se uma solução altamente reativa, e quimicamente similar ao silicato de sódio comercial (LONGHI, 2015).

Portanto, a utilização de cinza da casca de arroz para produção de silicato de sódio possui menor impacto ambiental, uma vez que é produzido com menor consumo de energia e de emissões. Entretanto, alguns trabalhos utilizando esse silicato alternativo para produção de geopolímeros (KALAPATHY *et al.*, 2000; FOLETTO *et al.*, 2006; ZIVICA, 2006; BERNAL *et al.*, 2011; LONGHI, 2015; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016a e b; KAMSEU *et al.*, 2017) obtiveram resultados inferiores a resistência à compressão quando comparado aos geopolímeros produzidos com silicato de sódio comercial. Apesar de resultados inferiores, os geopolímeros produzidos nestes trabalhos apresentaram desempenho satisfatório, segundo seus autores.

Este trabalho propõe produção os geopoliméricos a partir da síntese de uma fonte complementar de sílica com utilização da cinza da casca do arroz, visando produzir geopolímeros com menor impacto ambiental e otimizar a síntese de geopolímeros com subprodutos industriais.

1.2 Objetivos

1.2.1 Geral

Produzir geopolímeros a partir de cinza da casca de arroz como fonte complementar de silício.

1.2.2 Específicos

a) Produzir silicato de sódio alternativo a partir da cinza da casca de arroz para produção da solução ativadora;

- b) Produzir geopolímeros com silicato de sódio comercial e com silicato de sódio alternativo nas razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em 3,0; 3,5 e 4,0;
- c) Produzir geopolímeros com silicato de sódio comercial e com silicato de sódio alternativo variando a concentração do álcali de NaOH em 8 e 10 M;
- d) Realizar ensaios mecânicos para avaliar o efeito da fonte complementar de sílica, da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e concentração de álcali nos geopolímeros produzidos;
- e) Analisar por espectroscopia de infravermelho a reação de geopolimerização em função das variações nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e concentração de álcali nos geopolímeros produzidos e efeito da fonte complementar de sílica.

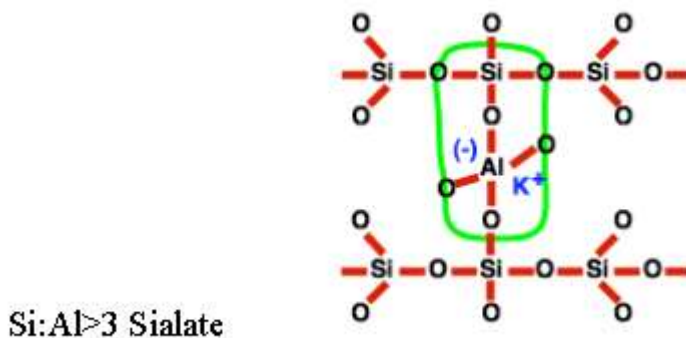
2 GEOPOLÍMERO

2.1 Definição e Estrutura

O geopolímero é um tipo de polímero reticulado de cadeia longa inorgânico entre unidades tetraédricas de AlO_4 e SiO_4 , obtido em meio fortemente alcalino (XU *et al.*, 2015; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016). O desenvolvimento de materiais com soluções alcalinas remota da década de 50, quando Glukhovsky utilizou escória e álcalis de cimento à base de resíduo (DAVIDOVITS, 1991). Este tipo de material foi amplamente investigado a partir da década de 70, por Joseph Davidovits, e nomeado por se assemelhar a estrutura de um polímero inorgânico (DAVIDOVITS, 1991).

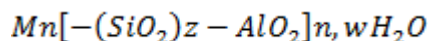
Os geopolímeros possuem uma estrutura tridimensional (XU *et al.*, 2015) no estado amorfo, resultante da polimerização de monômeros aluminossilicato em uma solução alcalina (KANIA; ALLAHVERDI; PROVIS, 2012). A estrutura possui uma grande cadeia molecular de silício, alumínio e oxigênio que foi nomeado por Davidovits em 1976 como polissialato. Na Figura 1, representa a reação de geossíntese (DAVIDOVITS, 1991). Conforme Shaf (2008) o balanceamento da carga negativa dos íons Al^{3+} tetraédricos é feito por íons: Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+ .

Figura 1 - Representação dos polissialatos



Fonte: Davidovits (1991)

A equação empírica, desenvolvida por Davidovits, para as estruturas geopoliméricas é:



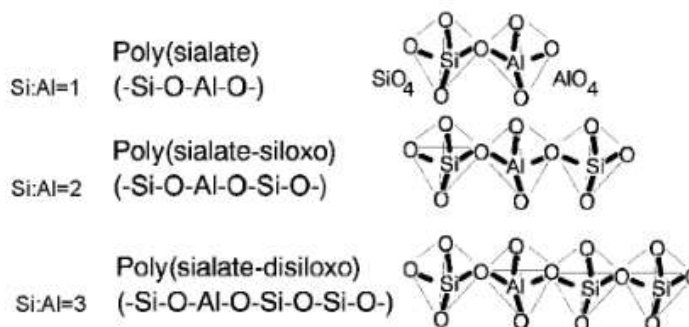
- $z = 1, 2$ ou 3 ;
- M é um íon positivo;
- N é o grau de policondensação;
- W deve possuir valor próximo de 7 .

O geopolímero é denominado de polissiloxossialato quando z na equação for igual a 2 , e quando M for sódio ou sódio com potássio chama-se polissilossiato de sódio ou sódio e potássio (SHAF, 2008).

Segundo Barros (2013), compara a composição química do polissialato a uma zeólita cristalina, contudo a estrutura atômica é amorfa e sua reação tem velocidade mais rápida. Portanto, a síntese de zeólita resulta em estrutura cristalina, enquanto o processo de geopolimerização possui estrutura amorfa a semi-cristalina (HE, 2012).

Os monômeros determinam a estrutura de geopolímeros, podendo ser: polissialatos $(-Si-O-Al-O)_n$, polissiloxossialato $(-Si-O-Al-O-Si-O)_n$ ou polidisiloxossialato $(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)_n$, conforme Figura 2. Deste modo, é fundamental a especificação dos íons cátions de metal alcalino, conforme objetivo, para ordenação molecular da água e solubilização, dando início ao processo de geopolimerização (DAVIDOVITS, 1991).

Figura 2 - Representação dos polissialatos

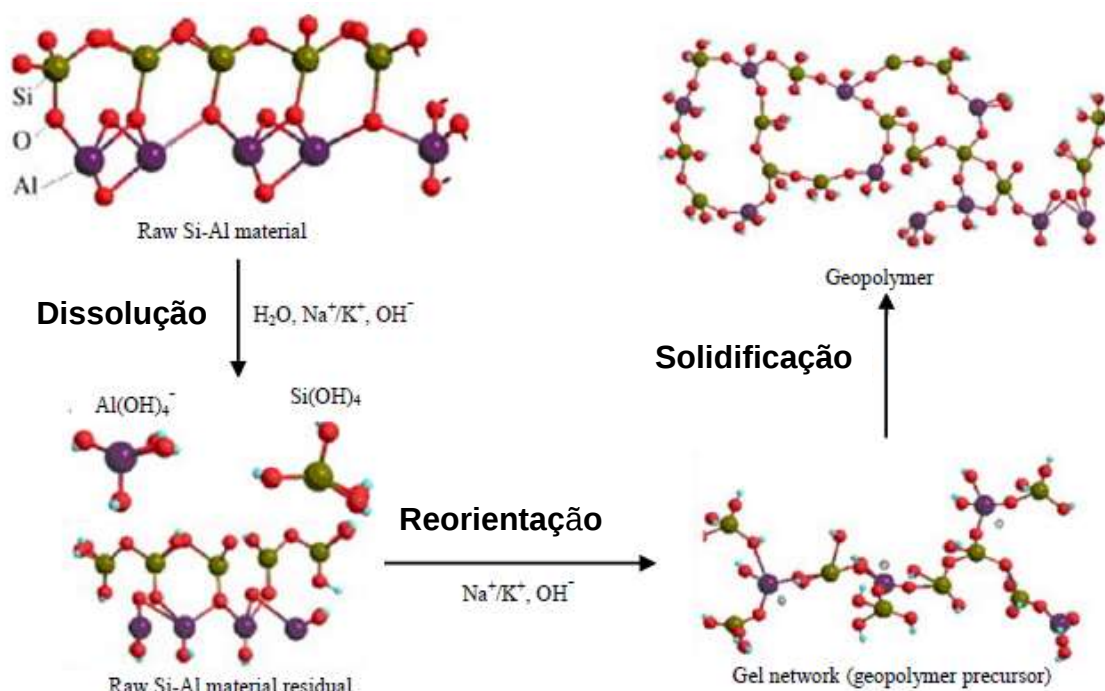


Fonte: Davidovits (1991)

2.2 Mecanismo de Geopolimerização

Na Figura 3, é possível verificar o mecanismo para geopolimerização no qual se observa as etapas de dissolução, reorientação e solidificação, segundo Davidovits (1991), Buchwald e outros (2004), Duxson e outros (2005) e (2007), e Yao e outros (2009).

Figura 3 - Esquema do mecanismo de geopolimerização



Fonte: Adaptado de Yao e outros (2009)

A dissolução das partículas sólidas de aluminossilicatos em solução alcalina ocorre através do contato da solução alcalina com o precursor. Conforme Xu (2002), a dissolução depende de:

- Concentração de solução alcalina;
- Cátions de metal alcalino na solução;
- Taxa de mistura e tempo;
- Propriedades da estrutura e composição das matérias primas.

A reorientação é proveniente da reação entre o Al dissolvido com o Si da solução ativadora, formando oligômeros de aluminossilicato. O tempo da reação é determinado pela disponibilidade de Al, conforme Provis e Van Deventer (2007) e Silva, Sagoe e Sirivivatnanon (2007).

No processo de solidificação, o sistema resulta em rede tridimensional de aluminossilicato amorfo ou semicristalina, onde a condensação ocorre mais rápido entre o aluminato e o silicato. Segundo Alonso e Palomo (2001), a dimensão do cátion está diretamente relacionada com a ordenação do sistema.

Existem algumas lacunas sobre como é realizado o mecanismo. Contudo, Palomo e outros (1999) afirmam que os três processos ocorrem simultaneamente. E Kamseu e outros (2017) dizem que as propriedades são afetadas por qualquer alteração sofrida nas relações de Si e Al. Logo, o desenvolvimento do processo de geopolimerização e o seu mecanismo é um desafio para o entendimento completo das reações.

2.3 Propriedades

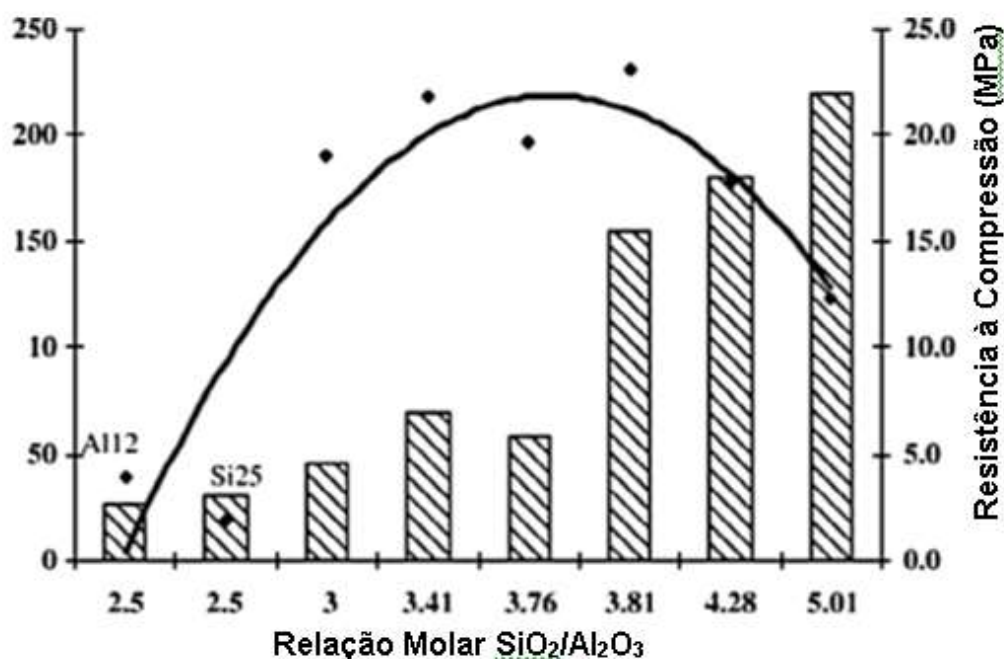
Os geopolímeros são designados com propriedade de alta resistência à compressão e durabilidade segundo Xu e outros (2015), Tchakouté e outros (2015), Zeng e Wang (2016) e Pouhet e Cyr (2016), baixa retração, baixa condutividade térmica, resistência ao fogo, resistência a ácido verificado por Duxson e outros (2007), Tchakouté e outros (2015), e Zeng e Wang (2016), e resistência à corrosão, resistência à umidade conforme Wang e outros (2015).

A relação entre $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ é responsável pelo grau de geopolimerização através da dissolução (DUXSON *et al.*, 2007). Essa relação possui influência maior que a razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a temperatura (ZHANG *et al.*, 2012) e (ZHANG *et al.*, 2013). Segundo Longhi (2015), as relações de óxidos correspondem ao principal parâmetro para formação de geopolímeros. No trabalho de Bigno (2008), foi observado que as relações $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ são responsáveis pela resistência à compressão.

Segundo Wang e outros (2005 *apud* BIGNO, 2008, p. 132), a concentração molar do NaOH, tem a capacidade de alterar a resistência à flexão, compressão e a densidade aparente.

No Gráfico 1, é visto uma análise da resistência à compressão com diversas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,5; 3; 3,41; 3,76; 3,81; 4,28 e 5,01) conforme Ming e outros (2016), ponderando a existência de um incremento da resistência a compressão com a maior relação dos óxidos.

Gráfico 1 - Ensaio de resistência à compressão realizado por Ming e outros (2016)



Fonte: Ming e outros (2016)

Na Tabela 2, observam-se diversas pesquisas baseados nas relações de óxidos com a resistência à compressão, confirma os intervalos recomendando recomendados por Davidovits na tabela para obtenção de maior resistência.

Tabela 2 - Resistência à compressão de geopolímeros em função das razões molares e do precursor geopolimérico utilizado

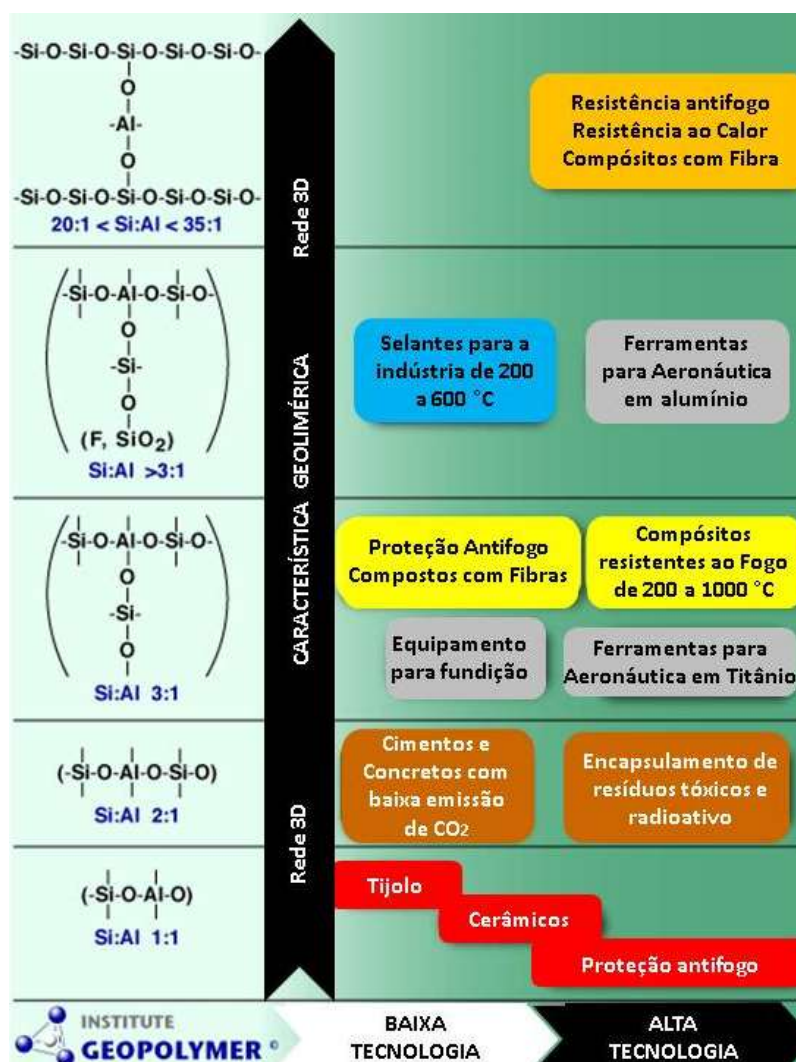
Pesquisadores	Precursor geopolimérico	Razões Molares			Resistência à Compressão	
		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	H ₂ O/Al ₂ O ₃	(MPa)	Idade
De Silva e outros	Metacaulim	3-3,81	1	13,6	22	3 d
Fletcher e outros	Metacaulim	16	5	54	10,9	1 d
StevesonandSagoe-Crentsil	Metacaulim	3,9	1,2	12	47	2 h
Lizcano e outros	Metacaulim	3	1	10	34	1 d
Kong e outros	Metacaulim	3,08	0,42	-	45	3 d
Rowlesand O'Connor	Metacaulim	5	1,29	18,01	64	7 d
Subaerand Van Riessen	Metacaulim	3	0,6	10	86	7 d
KaniandAllahverdi	Pozolana Natural	6	0,92	8,5	45	28 d
Latella e outros	Metacaulim	4	1	7,2	70	10 d
Yunsheng e outros	Metacaulim	5,5	1	7	34,9	28 d
Barbosa e outros	Metacaulim	3,3	0,83	10	49	3 d
Heah e outros	Caulim	3,28	0,92	14,61	6	180 d
Kamallo e outros	Metacaulim	3,6-3,8	1-1,2	10-11	80	7 d
Duxson e outros	Metacaulim	3-3,8	1	11	80	-

Fonte: Da autora (2017)

Nota: Adaptado de Ming e outros (2016)

As propriedades dos geopolímeros dependem da estrutura química, assim como a tecnologia utilizada na produção define a aplicação, Quadro 1. Portanto, a relação atômica Si:Al na estrutura determina as propriedades e os campos de aplicação (DAVIDOVITS, 2011).

Quadro 1 - Aplicação de Geopolímeros



Fonte: Da autora (2017)

Nota: Adaptado de Davidovits (2011)

2.4 Aplicações

Devido às excelentes propriedades do geopolímero, é possível sua aplicação em diversos segmentos. Conforme Davidovits (2011), dependendo da relação silício/alumínio, os geopolímeros podem ser resistentes ao fogo, artefato de pedra, isolantes térmico, materiais de construção de baixa tecnologia, telhas cerâmicas, refratários, refratários de choque térmico, bio-materiais, componentes para indústria de fundição, cimentos e concretos, compósitos para reparação e reforço de

estruturas, sistemas de resina de alta tecnologia, contenção de resíduos radioativos e tóxicos (BIGNO, 2008; LEONELLI e ROMAGNOLI, 2013; LONGHI, 2015; OZER e UZUN, 2015; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016a e b; KAMSEU *et al.*, 2017).

O aeroporto de Wellcamp foi construído na Austrália, em 28 de setembro de 2014, através da empresa Wagner EFC utilizando concreto geopolimérico, proporcionando uma redução de 6,6 mil toneladas de emissão do CO₂ (GEO-POLYMER INSTITUTE, 2014), conforme é visto na Foto 2.

Foto 2 - Aeroporto na Austrália construído com concreto geopolimérico



Fonte: <https://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport/>

Aplicação de geopolímero em spray para reparos de tubos de esgoto com grande diâmetro é visto na Foto 3, onde foi realizado pelas empresas Inland Pipe Rehabilitation (IPR) em conjunto com a Milliken Infrastructure Solutions (PLASTICS TODAY, 2014).

Foto 3 - Tubos de esgoto reparados com spray de geopolímero



Fonte: <https://www.plasticstoday.com/content/spray-applied-geopolymer-liner-used-large-diameter-sewer-pipe-repair-technology/49287936320616>

Na Foto 4, observa-se aplicação de geopolímeros como painéis, reforçados com malha de aço (CONCRETE DECOR, 2017) para uso em paredes, a escolha do material é feita devido a sua resistente ao fogo.

Foto 4 - Painéis de geopolímeros reforçado com malha de aço



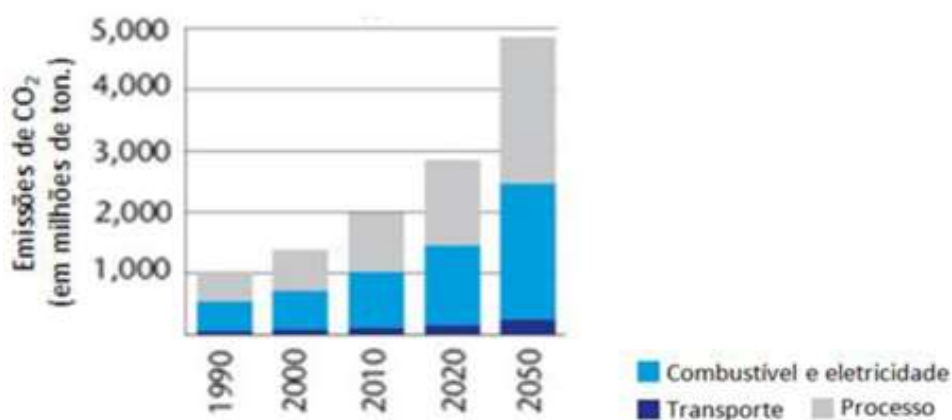
Fonte: <http://www.concretedecor.net/departments/technology/geopolymer-concrete-shows-extreme-fire-proof-qualities/>

2.5 Alguns aspectos ambientais para produção dos geopolímeros

Entre as varias possibilidades da aplicação dos geopolímeros, a sua utilização como aglomerantes alternativos ao cimento Portland é uma das aplicações mais investigadas pela literatura. Algumas vantagens para produzir materiais aglomerantes usando geopolímeros são: resistência mecânica e química superior aos produtos de cimento Portland, e gerar menores impactos ambientais, por requerer menor consumo energético e emitir menos CO₂ na sua produção (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016a e b; KAMSEU *et al.*, 2017).

A indústria cimenteira é responsável por 5% de toda emissão de CO₂ (WBCSD, 2015), assim no Gráfico 2, está apresentada uma estimativa da emissão de CO₂ no processo de fabricação do cimento Portland a nível mundial.

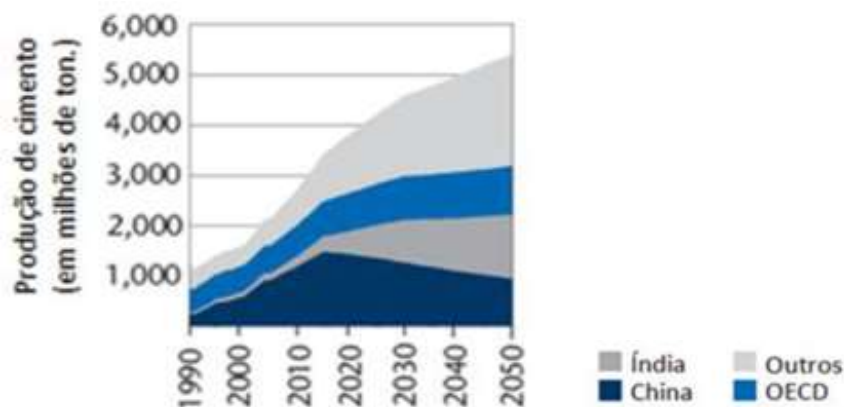
Gráfico 2 - Emissão de CO₂ para fabricação do cimento entre 1990 a 2050



Fonte: WBCSD (2015)

Segundo Schneider e outros (2011), são produzidos mundialmente aproximadamente 2,8 bilhões de toneladas ano de cimento, tendo uma expectativa de aumento para 4 bilhões de toneladas ano, conseqüentemente o aumento da emissão de CO₂, conforme estimada no Gráfico 3.

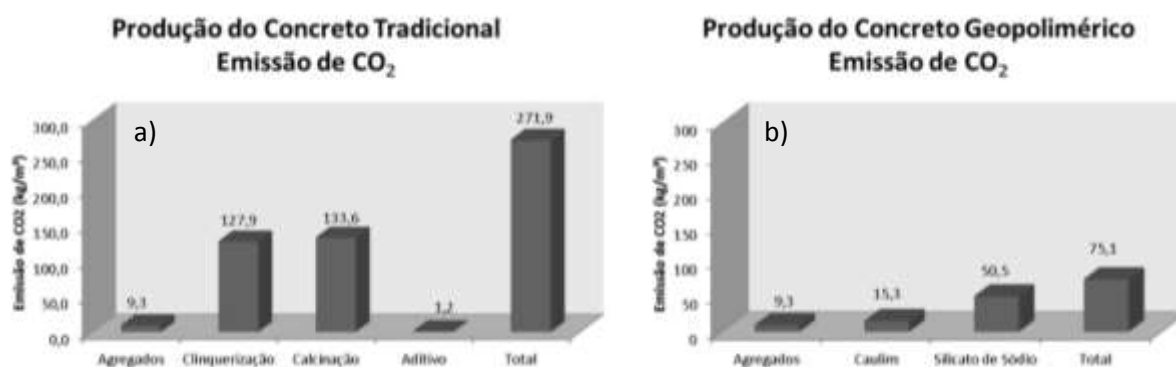
Gráfico 3 - Produção mundial do cimento



Fonte: WBCSD (2015)

Uma forma de reduzir a emissão de gases que provocam o efeito estufa é através do uso de materiais alternativos. No Gráfico 4 mostra a capacidade de emissão de CO₂ entre a produção do concreto tradicional e o concreto geopolimérico, compreendendo um total de 271,9 kg de CO₂/m³ e 75,1 kg de CO₂/m³. Portanto, o concreto geopolimérico pode promover uma redução de até 3,6 vezes de emissão de CO₂ quando comparado ao concreto tradicional.

Gráfico 4 - Emissão de CO₂ na produção do (a) concreto tradicional e o (b) concreto geopolimérico



Fonte: Da autora (2017)

Nota: Adaptado de FAWER, CONCANNON e RIEBER (1999 *apud* BORGES *et al.*, 2014, p.30)

Na Figura 4, são determinadas as principais diferenças entre cimento Portland e cimento geopolimérico.

Figura 4 - Diferença entre o cimento Portland e o cimento geopolimérico



Fonte: Da autora (2017)

Nota: Adaptado de Futur Arc (2012)

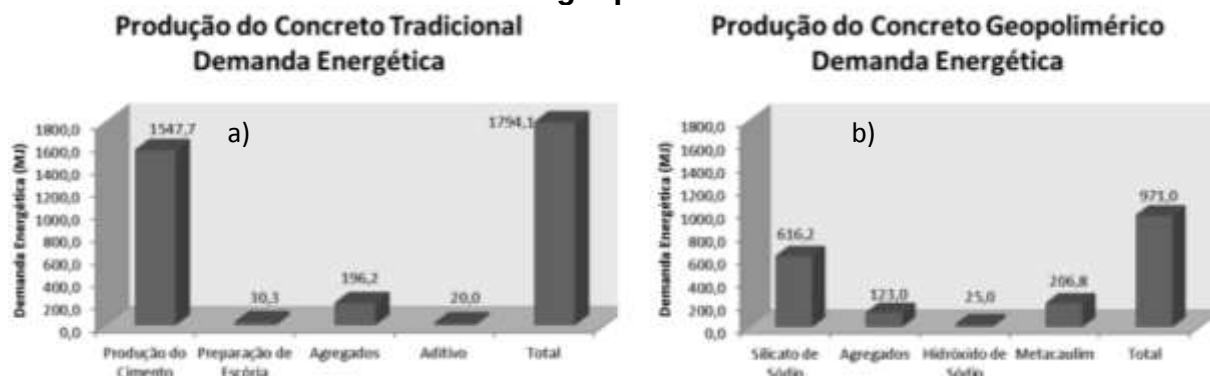
Alguns resíduos podem ser utilizados como fonte suplementar de sílica, para construção da cadeia principal Si-O-Si no processo de geopolimerização, o que promove uma redução ainda maior na emissão de CO₂.

O conflito entre o processo de industrialização com o ecossistema gera uma mobilização acadêmica quanto a materiais alternativos que consigam eficiência e sustentabilidade concomitantemente, equiparando ou reduzindo o consumo energético causado no processo de produção. O geopolímero além das propriedades como resistência a ataques ácidos, alta resistência inicial, resistência

ao fogo, durabilidade, baixa condutividade térmica; ainda possui baixo consumo energético para sua produção destacando-se como um material sustentável (DAVIDOVITS, 2011).

No Gráfico 5 (a) e (b), observa-se a demanda do consumo energético para produção do concreto tradicional e o concreto geopolimérico, respectivamente. Logo, o concreto tradicional possui uma demanda total de 1794 MJ, onde cerca de 1500 MJ são destinados ao processo de clinquerização do cimento. Enquanto, o concreto geopolimérico possui demanda total de 971 MJ, com maior representatividade pela produção do silicato de sódio com aproximadamente 616 MJ. Mesmo assim, o concreto geopolímico proporciona uma redução equivalente de 46% no consumo energético para produção quando comparado ao concreto tradicional.

Gráfico 5 - Demanda energética na produção do (a) concreto tradicional e (b) concreto geopolimérico



Fonte: Da autora (2017)

Nota: Fawer, Concannon e Rieber (1999 *apud* BORGES *et al.*, 2014, p. 33)

A responsabilidade ambiental com o destino dos materiais recicláveis e os rejeitos ganham percepção diferenciada quanto ao meio acadêmico, onde pesquisas estudam formas de integrar o processo de reciclagem, gerando benefício ou incremento de propriedade mecânica, química e física dos geopolímeros.

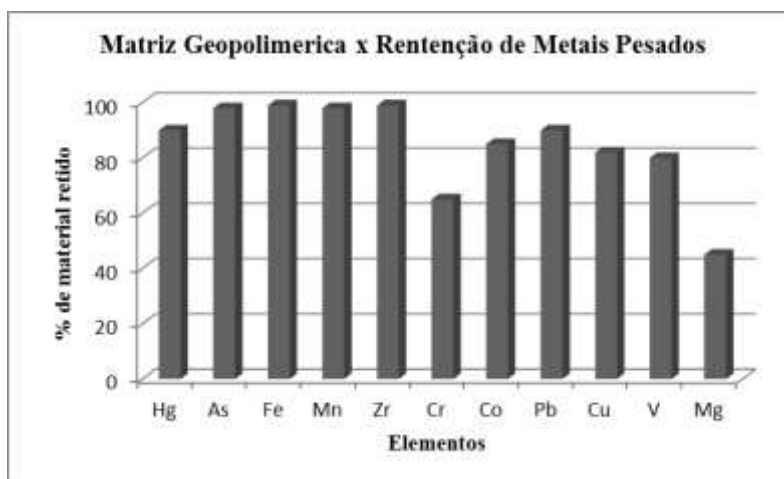
Diversos resíduos são utilizados na produção do cimento especiais como é conhecido o geopolímico, reduzindo o custo relativo à produção e ainda contribuindo ambientalmente.

Em teoria, todo e qualquer material que contenha alumínio e silício em sua composição têm potencial para ser a fonte de aluminossilicatos para a geopolimerização. Mas as principais matérias primas são o caulim, o metacaulim, a cinza de queima de carvão mineral (volante e pesada), pozolanas naturais, escória de alto forno, feldspatos alcalinos, cal, cinza de casca de arroz, casca de ovo calcinada, entre outros (DAVIDOVITS, 1991 *apud* CESARI, 2015, p. 28).

Com o uso do geopolímero estima-se uma redução de cerca de 70 a 80% na emissão do CO₂ quando comparado ao cimento Portland, ainda um consumo energético menor conforme Mclellan e outros (2011) e Habert, Lacaille e Rousset (2011). A utilização de resíduos como precursores promove um beneficiamento inclusive na valorização do subproduto que seria descartado, logo se gera valor de mercado para o mesmo.

Outro atrativo na utilização do resíduo na fabricação do geopolímero é a capacidade de imobilização de metais pesados conforme é mostrado no Gráfico 6. A explicação da capacidade de retenção de metais na estrutura geopolimérica é atribuída à combinação química, ligação eletrostática ou encapsulamento físico (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; SCHWARTZMAN, 1999).

Gráfico 6 - Imobilização de metais pesados através do geopolímero

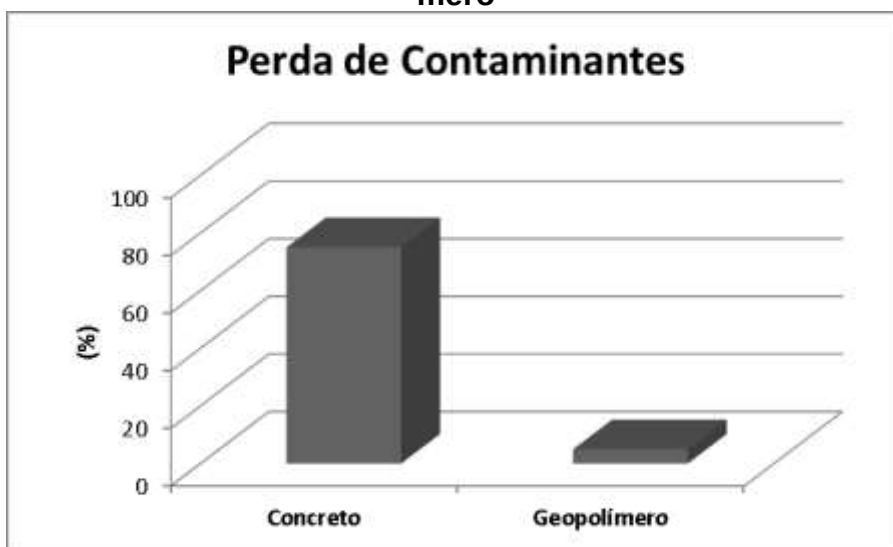


Fonte: Da autora (2017)

Nota: Adaptado de Van Jaarsveld, Van Deventer e Schwartzman (1999)

Os geopolímeros possuem alta capacidade de encapsulamento de metais pesados, Segundo Van Jaarsveld, Van Deventer e Schwartzman (1999), Gráfico 7, observa-se que a perda de contaminantes do geopolímero e concreto corresponderam, respectivamente, a 10 e 70%, devido ao geopolímero possui retenção muito superior ao concreto.

Gráfico 7 - Relação entre a perda de contaminantes do concreto e geopolímero



Fonte: Da autora (2017)

Nota: Adaptado de Van Jaarsveld, Van Deventer e Schwartzman (1999)

2.6 Solução Ativadora

2.6.1 Hidróxido de Sódio

As soluções alcalinas são produzidas principalmente com NaOH ou KOH no intuito da dissolução dos aluminossilicatos, sendo que o aumento da concentração molar está diretamente associada com o poder de dissolução (KAMSEU *et al.*, 2017).

A utilização do KOH resulta em uma estrutura geopolimérica mais densa (MING *et al.*, 2016). Entretanto, o NaOH é mais utilizado para produção de geopolímeros por seu menor custo e disponibilidade. As soluções de hidróxido de sódio são mais viscosas e reage a uma taxa mais rápida, podendo gerar uma estrutura porosa e redução da resistência mecânica (MING *et al.*, 2016).

Conforme Habert, Lacaillfrie e Roussel (2011) a solução de hidróxido de sódio deve ter concentração maior que 5 M para realizar a dissolução da sílica amorfa. Ainda, Kamseu e outros (2017) observou um incremento na densificação da estrutura a partir do aumento da concentração de 8 para 12 M na produção do geopolímero, ainda nas amostras com 8 M não houve dissolução completa do metacaulim. Logo, a resistência máxima dos geopolímeros é diretamente relacionada com o maior grau de dissolução.

A utilização em excesso de hidróxidos na produção do geopolímero pode provocar redução na resistência mecânica. Segundo estudo realizado por Palomo e outros (1999) comparando uma solução de hidróxido de sódio de 12 M e com um solução de hidróxido de potássio de 18 M, constatou-se que a influencia da concentração alcalina em excesso promoveu redução da resistência. Ainda, conforme Provis e Bernal (2014) a fabricação de uma solução rica em álcalis provoca o surgimento da eflorescência.

2.6.2 Silicato de Sódio

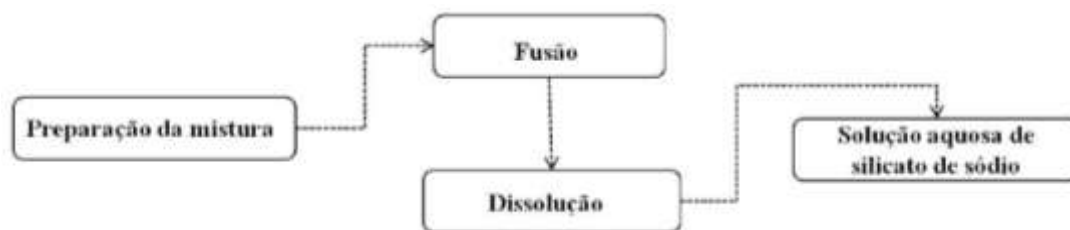
Os silicatos tradicionais de sódio e potássio são gerados a partir da calcinação de um carbonato com uma fonte de sílica (FOLETTTO *et al.*, 2006). Sendo o silicato de sódio o mais utilizado devido ao custo relativo baixo e disponibilidade. O silicato sódio é composto por SiO_2 , Na_2O e H_2O solúvel em água, sua viscosidade é diretamente proporcional ao valor do pH.

Silva (2011) afirma que é o silicato de sódio é amplamente empregado na indústria devido as suas propriedades de estabilidade química, viscosidade, capacidade de polimerização e modificador de cargas superficiais. Contudo, o silica-

to de potássio atua com taxa maior no processo de policondensação (MING *et al.*, 2016).

Conforme Tchakouté e outros (2016a) o silicato de sódio é produzidos através da síntese da areia e carbonato de sódio a temperatura aproximadas de 1400 °C. A síntese do carbonato de sódio, para esta reação, dá-se pela reação da amônia com CO₂ introduzida em salmoura. No Fluxograma 2, observa-se o esquema simplificado da produção do silicato de sódio (KAMSEU *et al.*, 2017).

Fluxograma 2 - Fabricação do Silicato de Sódio



Fonte: Silva (2011)

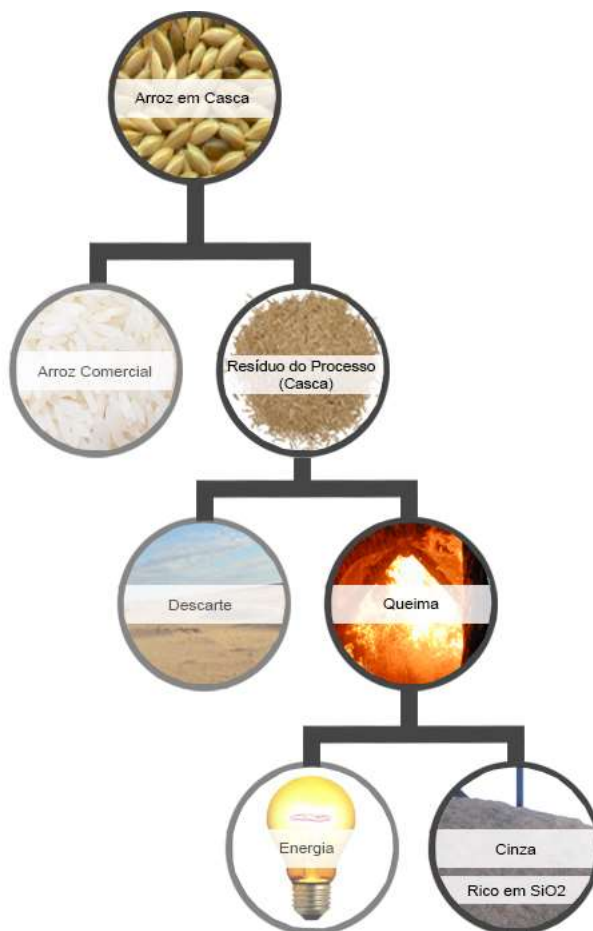
A solução alcalina contendo apenas silicatos solúveis promove uma taxa de reação mais rápida do que em relação a soluções com hidróxidos para produção de geopolímeros (PALOMO *et al.*, 1999). Assim, segundo Ming e outros (2016) o hidróxido alcalino é utilizado para o processo de dissolução, enquanto o silicato alcalino atua como ligante, reagente e dispersante ou plastificante. Portanto, a combinação entre silicato de sódio e o hidróxido de sódio gera a formação de um ligante (SKAF, 2008) que aumenta a resistência à compressão do material geopolímero (HWANG e HUYNH, 2015).

3 CINZA DA CASCA DE ARROZ

3.1 Produção da Cinza da Casca de Arroz

A produção anual do arroz, em 2010, segundo FAO (2013), correspondeu a mais de 700 milhões de toneladas no mundo. O Brasil teve uma produção em 11,8 milhões de toneladas (IBGE, 2013). O processo para obtenção do arroz é realizado por moagem, obtendo a separação entre o grão e a casca, que correspondem respectivamente por 78% e 22% em relação ao peso (RAO, PRANAV e ANUSHA, 2011), representado na Figura 5 através do fluxograma do processo de obtenção da cinza da casca de arroz.

Figura 5 - Processo de produção da CAA



Fonte: <http://www.silroz.com/>

A casca do arroz, segundo Houston (1972 *apud* POUEY, 2006, p. 09), é um material fibroso e possui como principais constituintes descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Constituição da Casca do Arroz

Constituintes	(%)
Celulose	50
Lignina	30
Resíduos inorgânicos	20

Fonte: Da autora (2017)

Nota: Adaptado de Houston (1972 *apud* POUEY, 2006, p. 09)

Rao, Pranave Anusha (2011) afirmam que a casca quando queimada nas caldeiras gera cerca de 25% de cinza, ou seja, aproximadamente 38,5 milhões de toneladas/ano são geradas de cinza da casca de arroz no mundo, concomitante-mente 649 mil toneladas no Brasil. Possuindo demanda crescente através do aumento populacional e consumo do arroz.

Segundo, Bigno (2008) para a produção das cinzas da casca de arroz deve ser realizado o processo de reciclagem, devido à carga de carbono residual do processo de combustão. A coloração escura da cinza está relacionada com o teor de carbono residual (DAFICO, 2001).

Quanto à temperatura ideal de queima para que a cinza tenha potencial de reatividade pozolânica, Metha (1992) descreve que deve estar na faixa de 500 a 700 °C, com temperatura controlada.

Em um estudo realizado por James e Rao (1986 *apud* POUEY, 2008, p.15) a primeira perda de massa no processo de queima da casca do arroz ocorre entre 50 e 100 °C atribuída à perda da água adsorvida. Em seguida, ocorre uma perda entre 45 a 65% de massa referente ao desdobramento da celulose em combustíveis voláteis, água e dióxido de carbono. A isoterma ocorre com decomposição da lignina e da celulose aos 460 °C. Assim, Metha e Pitt (1977 *apud* DAFICO, 2001, p. 02) afirmam que a celulose e lignina da casca do arroz podem ser removidas através de uma combustão controlada.

O tratamento térmico realizado em torno de 500 °C resulta em uma cinza com coloração escura devido ao alto teor de carbono fixo. Apenas a temperaturas maiores que 750 °C a cinza torna-se mais clara devido à oxidação do carbono (BARTLA, 1995, p. 14 *apud* POUEY, 2008).

Na Tabela 4, é observado que a cinza da casca de arroz depende do tipo de queima, tempo e oxidação, o que ocasiona estruturas amorfas e/ou cristalina (POUEY, 2008).

Tabela 4 - Efeito e condições de queima nas propriedades da CCA

Condições de queima (°C/tempo)	Ambiente de combustão	Propriedade da CCA	
		Estrutura da sílica	Área superficial (m ² /g)
500 – 600 / 1 min.	Moderada oxidação	amorfa	122
500 – 600 / 30 min.	Moderada oxidação	amorfa	97
500 – 600 / 2 horas	Moderada oxidação	amorfa	76
700 – 800 / 15 min.	Moderada oxidação	amorfa	42
700 – 800 / 15 min.	Alta oxidação	cristalina parcial	10 - 6
> 800 / > 1 hora	Alta oxidação	cristalina	< 5

Fonte: Da autora (2017)

Nota: Adaptado de Metha (1977 *apud* POUEY, 2008, p. 14)

3.2 Composição Química da Cinza da Casca de Arroz

A CCA (Cinza da Casca de Arroz) é um resíduo rico em sílica, com composição de 90-95% em peso da SiO₂ amorfa, segundo He (2012). A sílica é o se-

gundo elemento mais abundante, podendo ocorrer no estado livre, hidratada ou combinada. Os compostos de silício normalmente são óxidos, chamados de silicatos.

Conforme a Tabela 5, é possível observar a variação da composição química da CCA em alguns países, sendo alguns casos mudanças de composição de acordo com a região produtora. Observa-se que o menor percentual de SiO_2 encontrado na pesquisa está próximo ao limite de 80%. Teores abaixo de 72,1% de SiO_2 estão relacionados com ineficiência do processo da queima com grande quantidade de carbono (POUEY, 2008).

Tabela 5 - Composição química da CCA em diversas pesquisas

Óxidos	Bigno (2008) Brasil	Longhi (2015) Brasil	Tchakouté e outros (2016a) Malásia	Deng e outros (2016) China	Sore e outros (2016) França
SiO_2	85,80	92,47	83,05	98,64	90,80
K_2O	0,56	1,98	5,65	0,125	2,57
Al_2O_3	0,72	0,21	1,82	0,38	0,56
MgO	0,22	0,12	3,59	0,218	0,19
Na_2O	0,16	-	0,13	0,12	0,10
MnO	0,23	0,33	0,15	-	0,29
SO_3	-	0,14	0,34	-	-
CaO	0,59	0,55	0,69	0,249	0,93
Fe_2O_3	0,36	0,09	0,58	0,238	0,27
Rb_2O	-	0,02	0,03	-	-
P_2O_5	0,25	0,45	3,81	-	0,66
TiO_2	0,05	-	0,10	0,03	0,04
ZnO	-	-	0,03	-	-
Outros	11,06	3,64	0,03	0,00	3,59
PF	2,46	3,65	-	-	3,67

Fonte: Da autora (2017)

Quanto à classificação de resíduos sólidos, a NBR 10004:2004 propõe que a CCA trata-se de um resíduo Classe II A, que consiste em um resíduo não perigoso e não inerte. Esta classificação favorece a sua utilização como matéria prima secundária ou incinerada, potencializando o seu valor energético.

O carbono fixo presente na cinza da casca de arroz, segundo Pouey (2008), é proveniente do óxido de potássio, considerado a maior impureza, que quando aquecido a 350 °C dissocia-se formando o potássio metálico. Ainda, o K_2O atua como fundente e acelera a cristalização.

Para Houston (1972 *apud* DAFICO, 2001, p. 02) as principais impurezas da cinza da casca de arroz são os álcalis K_2O e Na_2O que variam conforme a utilização de fertilizantes na plantação. O percentual desses álcalis pode chegar a cerca de 5%. É possível observar a ocorrência de outras impurezas com percentual em torno de 1% para CaO , MgO e P_2O_5 .

3.3 Silicato de Sódio Alternativo (SSA)

O resíduo da CCA é incorporado em diversos processos, como exemplo de aplicação: nano-sílica para produção de cimento (SINYOUNG *et al.*, 2017); membrana de fibra cerâmica (HUBADILLAH *et al.*, 2017); cimento resistente a gelo e degelo (WANG *et al.*, 2017); geopolímero (STURM *et al.*, 2016) e silicato de sódio alternativo para produção de geopolímero (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016) foco desta pesquisa.

Segundo Heath, Paine e McManus (2014) a produção do silicato de sódio convencional pode gerar cerca de 300 g de CO_2 por kg, possuindo elevado custo energético e ambiental. Já Duxson e outros (2007) estimam que são emitidos 1,514 kg de CO_2 por Kg de silicato de sódio.

Diante deste cenário pesquisadores como Kalapathy e outros (2000), Foletto e outros (2006), Zivica (2006), Bernal e outros (2011), Longhi (2015), Tchakouté e outros (2016 a e b) e Kamseu e outros (2017) estudaram a dissolução da sílica amorfa em solução alcalina para produção do silicato de sódio alternativo, com redução de emissão de CO_2 , como mostra no Quadro 2.

Quadro 2 - Método utilizado pelos pesquisadores para produção SSA

Autores/Ano	Título do Artigo	Método
Kalapathy e outros (2000)	<i>A simple method for production of pure silica from rice hull ash</i>	➤ Lavagem com ácido; ➤ Ajuste do pH com HCl 1 N; ➤ As dispersões foram agitadas durante 2 h e filtrados; ➤ Lavados com H₂O; ➤ Misturou-se: CCA+NaOH+H₂O ➤ Aquecidas por 1 h sobre agitação constante.
Foletto e outros (2006)	<i>Conversion of rice hull ash into soluble sodium silicate</i>	➤ Misturou-se: CCA+NaOH+H₂O ➤ Utilizou-se do sistema de refluxo, com: Temperatura de 100-200 °C; ➤ Filtrou-se o material.
Zivica (2006)	<i>Effectiveness of new silica fume alkali activator</i>	➤ Mistura-se: Escória+NaOH+H₂O expressa em Na₂O a 7%
Bernal e outros (2011)	<i>Activation of Metakaolin/Slag Blends Using Alkaline Solutions Based on Chemically Modified Silica Fume and Rice Husk Ash</i>	➤ Queima da casca do arroz a 600 °C por 2 h; ➤ Moída em moinho de bolas; ➤ Misturou-se: CCA+NaOH+H₂O ➤ Vedou-se por 24h com temperatura de 25 °C.

Longhi (2015)	Álcali-ativação do lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo	➤ Misturou-se: CCA+NaOH+H₂O - Em agitador magnético; ➤ Utilizou-se do sistema de refluxo, com: - Temperatura a 100 °C duração 1 h ➤ Filtrou-se a vácuo a solução.
Tchakouté e outros (2016a)	<i>Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements</i>	➤ Lixiviação dos agentes metálicos da CCA; ➤ Lavagem com água até pH neutro; ➤ Processo de queima a 600 °C por 2 h; ➤ Misturou-se: CCA+NaOH+H₂O com temperatura de 80 °C por 2 h; ➤ Utilizado após 1 dia.
Tchakouté e outros (2016b)	<i>Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study</i>	➤ Lixiviação dos agentes metálicos da CCA; ➤ Lavagem com água até pH neutro; ➤ Processo de queima a 600 °C por 2 h; ➤ Misturou-se: CCA+NaOH+H₂O com temperatura de 100 °C por 2 h; ➤ Utilizado após 1 semana.

Kamseu e outros (2017)	<i>Substitution of sodium silicate with rice husk ash-NaOH solution in metakaolin based geopolymer cement concerning reduction in global warming</i>	➤ Mistura-se, substituindo o percentual de CCA por Silicato de Sódio Comercial (SS) e concentração molar de 8, 10 e 12 M: NaOH+H₂O + 100% de CCA 75% de CCA + 25% de SS 50% de CCA + 50% de SS 25% de CCA + 75% de SS Armazenamento em temperatura ambiente por 24 h.
------------------------	--	---

Fonte: Da autora (2017)

Kalapathy e outros (2000) realizou a extração da sílica presente na cinza da casca de arroz em uma solução ácida, observando natureza amorfa e presença dos grupos siloxano ($\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$) e silanol ($\equiv \text{Si-OH}$)₃.

O silicato de sódio produzido a partir da reação da cinza da casca de arroz com o hidróxido de sódio, conforme Foletto e outros (2006), mostraram que essa produção gera valor agregado para o resíduo, obtendo uma dissolução de 90% da sílica contida na CCA. As variações estudadas foram as razões molares entre NaOH/SiO₂ e H₂O/SiO₂.

Segundo pesquisa Zivica (2006), a solução ativadora a base de fumo de sílica mostrou-se adequada para reação de geopolimerização, e resultando na densificação da estrutura dos poros.

Bernal e outros (2011) estudaram uso de soluções de silicato alcalino produzidas pela mistura de fumo de sílica e cinza de casca de arroz com solução de NaOH, como ativadores alternativos. Foram observadas tendências de resistência mecânica semelhante aos silicatos de sódio comerciais. Para a solução com CCA houve influência na formação do gel no processo de geopolimerização, isso devido a menor reatividade.

Longhi (2015) comparou a produção de geopolímeros com silicato de sódio comercial e o silicato de sódio alternativo, produzido a partir da cinza da casca de

arroz. Quanto à análise mecânica do silicato alternativo, verificou menores valores no desempenho mecânico em relação aos geopolímeros produzidos com o silicato comercial.

Tchakouté e outros (2016a) estudaram a dissolução da sílica amorfa da cinza da casca do arroz para produção de solução alcalina, observando eficácia para produção de geopolímeros principalmente com relações molares $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ entre 0,93 e 1,25. Concluindo que é possível substituir a areia e o carbonato de sódio com utilização da cinza.

Ainda, Tchakouté e outros (2016b) produziram silicato de sódio alternativo a partir de dois resíduos: cinza da casca de arroz e o vidro. O silicato produzido a partir do resíduo de vidro mostrou-se com melhor desempenho mecânico do que o silicato produzido com cinza da casca do arroz. Os autores concluíram que os dois silicatos alternativos são soluções ativadoras pertinentes para produção do geopolímero e uma escolha ecológica quando comparada com o silicato de sódio comercial.

No estudo de Kamseu e outros (2017), realizaram a dissolução da sílica da cinza da casca de arroz em solução alcalina de hidróxido de sódio, variando a molaridade em 8, 10 e 12 M. Foi realizada também a substituição da solução alcalina produzida com cinza em 25, 50, 75 e 100% com o silicato de sódio comercial. Foram observados melhores resultados com combinação de 75% de silicato de sódio alternativo e 25% de silicato comercial, resultando em geopolímero com estrutura mais densa e alta resistência à flexão.

Assim, a solução de silicato de sódio alternativa da cinza da casca de arroz deve ter sustentabilidade frente às soluções de silicato de sódio e silicato de potássio (KAMSEU *et al.*, 2017). Este é um desafio principalmente para os países em desenvolvimento, no intuito de consolidar o atendimento a gestão de resíduos sólidos.

Diante do exposto, a produção de geopolímeros utilizando cinza de casca do arroz como fonte complementar de silício em substituição ao silicato de sódio comercial é uma alternativa promissora para viabilizar a síntese de geopolímeros com menor custo e menor impacto ambiental.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do experimento serão descritos neste capítulo. A produção do geopolímeros foi realizada usando como fonte complementar de sílica o silicato de sódio comercial (SS) e o silicato de sódio alternativo (SSA), concentração de NaOH 8 e 10 M e a razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3,0; 3,5 e 4,0.

A metodologia utilizada para produzir silicato de sódio alternativo (SSA) a partir da cinza da casca de arroz como fonte complementar de SiO_2 para a fabricação de geopolímeros foi baseada nos trabalhos de Longhi (2015), Tchakouté e outros (2016a e b) e Kamseu (2017).

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para produção do geopolímero foram divididos entre precursor geopolimérico e os materiais para produção da solução ativadora.

4.1.1 Precursor Geopolimérico

O precursor empregado para produção do geopolímero foi o Metacaulim HP (MK) da empresa Metacaulim do Brasil, conforme ficha técnica disponibilizada pelo fabricante na Tabela 6, utilizado como fonte de alumina e sílica.

Tabela 6 - Ficha Técnica do Metacaulim HP

Propriedades Físico-Químicas	Valores típicos	Valores limites (NBR 15.894)
SiO₂	57%	44% a 65%
Al₂O₃	34%	32% a 46%
CaO + MgO	< 0,1%	< 1,5%
SO₃	< 0,1%	< 1%
Na₂O	< 0,1%	< 0,5%
Eq.Alcalino Na₂O	< 1,5%	< 1,5%
Fe₂O₃	2%	-
TiO₂	1,5%	-
Umidade	0,5%	< 2%
Perda ao Fogo	3%	< 4%
Resíduo #325	6%	< 10%
Desempenho com Cimento (7 dias)	115%	> 105%
Atividade Pozolânica Chapelle	880mg Ca(OH) ₂ /g	> 750mg Ca(OH) ₂ /g
Área Específica BET	230.000cm ² /g	150.000cm ² /g
Massa Específica	2,56kg/dm ³	-
Coloração: Creme claro		

Fonte: Da autora (2017)

Nota: Adaptado do Metacaulim do Brasil

Os dados de atividade pozolânica sugerem este metacaulim possui alta re-atividade e, possivelmente, alta disponibilidade para dissolução das partículas de sílica.

4.1.2 Solução Ativadora

O sistema geopolimérico deve possuir pH altamente alcalino para o processo de geopolimerização ocorrer, assim é utilizada uma solução ativadora a partir de fontes de álcali. Este trabalho utilizou o hidróxido de sódio e o silicato de sódio como fonte complementar de silício.

4.1.2.1 Hidróxido de Sódio

O hidróxido de sódio em pérolas (NaOH) utilizado foi do fabricante Química Moderna, com pureza mínima de 97%, no qual 77,48% são Na_2O e 22,52% são H_2O .

4.1.2.2 Silicato de Sódio Comercial

O Silicato de Sódio Neutro R3442 comercial (SS), $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$, empregado foi da empresa DIATOM Mineração LTDA, utilizado como fonte complementar do SiO_2 , possuindo composição química SiO_2 (29,90%), Na_2O (8,72%) e H_2O (61,38%), com propriedades físicas descrita na Tabela 7, conforme fabricante.

Tabela 7- Ficha Técnica do Silicato de Sódio Comercial

Características físicas	
Produto	R3342
Na_2O (%)	8,7 - 9,0
SiO_2 (%)	28,5 - 30,0
Relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	3,30 - 3,45
Sólidos Totais (%)	37,2 - 39,0

Umidade (%)	61,0 - 62,8
Densidade (g/l)	1,390 - 1,410
°Be	40,5 - 42,0
Viscosidade (cP)	400 - 800

Fonte: Da autora (2017)

Nota: Adaptado de DIATOM Mineração LTDA

4.1.2.3 Cinza da Casca de Arroz

A cinza da casca de arroz (CCA) utilizada foi Silroz 325 da empresa Marina Tecnologia, localizada no Rio Grande Sul, suas propriedades são descrita na Tabela 8, conforme fornecedor.

Tabela 8 - Características da CCA - Silroz 325

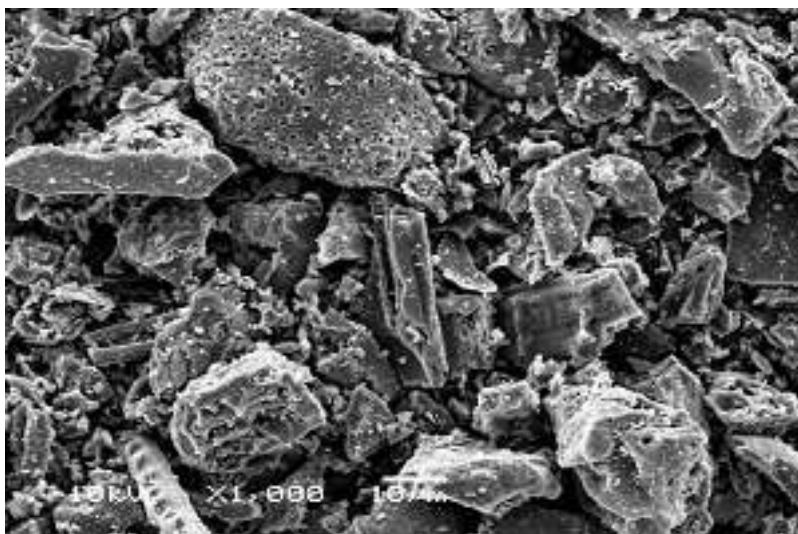
Produto	SILROZ 325
Massa específica (g/cm³)	2,15
Diâmetro médio de partícula (µm)	22,7
Área específica (m²/g)	25 – 30
pH	8 – 10
Teor de SiO₂ (%)	80,0 Mín
Teor de Carbono (%)	20,0 Máx
Outros (%)	2,0 Máx
Resíduo na peneira de 325 mesh (%)	1,0 Máx
Teor de umidade (%)	1,5 Máx

Fonte: Da autora (2017)

Nota: Adaptado de <http://www.silroz.com/>

A imagem de MEV (Figura 6), fornecida pelo fabricante, é semelhante ao resultado obtido pelos pesquisadores Ananthi, Geetha e Ramesh (2016), e revela uma estrutura composta, principalmente, de partículas irregulares e porosas.

Figura 6 - MEV da cinza Silroz 325



Fonte: <http://www.silroz.com/>

4.2 Métodos

A metodologia utilizada, neste trabalho, foi dividida nas seguintes etapas: 1) cálculos dos reagentes para produção dos geopolímeros; 2) caracterização da matéria prima utilizada no trabalho; 3) produção das soluções ativadoras com silicato de sódio comercial ou silicato de sódio alternativo (produzidos com a cinza da casca de arroz); 4) caracterização dos silicatos de sódio alternativo (produzidos com a cinza da casca de arroz); 5) produção de geopolímeros; 6) ensaios de resistência mecânica dos geopolímeros; 7) medida por espectroscopia de infravermelho.

4.2.1 Cálculo dos Reagentes para produção dos Geopolímeros

Segundo Davidovits (1982 *apud* MING *et al.*, 2016, p. 661) as transformações das fases são controladas inicialmente através das relações entre Si, Al e Na. Para obtenção de alta resistência e durabilidade devem compreender as relações molares de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ valores de 1,00 e 4,00, respectivamente.

te. Assim, na Tabela 9, estão identificadas as razões molares com maior desempenho recomendadas para produção do geopolímero (DAVIDOVITS, 1989).

Tabela 9 - Recomendação das razões molares com maior desempenho para geopolímeros

Razão molar dos óxidos	Intervalo
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,50-4,50
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,80-1,20
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	15-17,50
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,20-0,28

Fonte: Da autora (2017)

Nota: Adaptado de Davidovits (1989 *apud* MING *et al.*, 2016, p. 616)

A produção dos geopolímeros foi realizada em duas fases, conforme Quadro 3. A primeira fase contemplou a produção dos geopolímeros de referência com silicato de sódio comercial (SS) variando as razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e concentração de molar do NaOH. A segunda etapa consistiu na produção de geopolímeros com o silicato de sódio alternativo (SSA) a partir da cinza da casca de arroz variando também as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e NaOH.

Quadro 3 - Identificação dos geopolímeros produzidos

Processo		Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$			NaOH (M)		Silicato de Sódio		Amostras
		3,0	3,5	4,0	8	10	SS	SSA	
1ª Fase	Referência	X			X		X		3,0NaOH8MSS
		X				X	X		3,0NaOH10MSS
			X		X		X		3,5NaOH8MSS
			X			X	X		3,5NaOH10MSS
				X	X		X		4,0NaOH8MSS
				X		X	X		4,0NaOH10MSS

2ª Fase	Alternativo	X			X		X	3,0NaOH8MSSA
		X				X	X	3,0NaOH10MSSA
			X		X		X	3,5NaOH8MSSA
			X			X	X	3,5NaOH10MSSA
				X	X		X	4,0NaOH8MSSA
				X		X	X	4,0NaOH10MSSA

Fonte: Da autora (2017)

Na Tabela 10, é possível verificar o consumo dos materiais (metacaulim, silicato de sódio comercial, cinza da casca arroz, hidróxido de sódio e água) para produção dos geopolímeros, conforme as razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e a molaridade do NaOH, considerando as análises químicas dos reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 10 - Consumo dos Materiais

Amostras	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	Na ₂ O/ SiO ₂	Molaridade	MK (g)	Na ₂ O ₃ Si CAA (g)	NaOH (g)	H ₂ O (mL)
Geopolímeros Produzidos com Silicato de Sódio Comercial (SS)								
3,0NaOH8MSS	3,0	1	0,33	8	273,46	106,02	69,95	218,59
3,0NaOH10MSS				10				174,88
3,5NaOH8MSS	3,5	1	0,29	8	273,46	206,35	58,56	183
3,5NaOH10MSS				10				146,4
4,0NaOH10MSS	4,0	1	0,25	8	273,46	307,69	46,79	146,22
4,0NaOH8MSS				10				116,98
Geopolímeros Produzidos com Silicato de Sódio Comercial (SSA)								
3,0NaOH8MSSA	3,0	1	0,33	8	273,46	37,96	82,5	257,81
3,0NaOH10MSSA				10				206,25
3,5NaOH8MSSA	3,5	1	0,29	8	273,46	73,89	82,5	257,81
3,5NaOH10MSSA				10				206,25

4,0NaOH10MSSA				8				257,81
	4,0	1	0,25		273,46	110,17	82,5	
4,0NaOH8MSSA				10				206,25

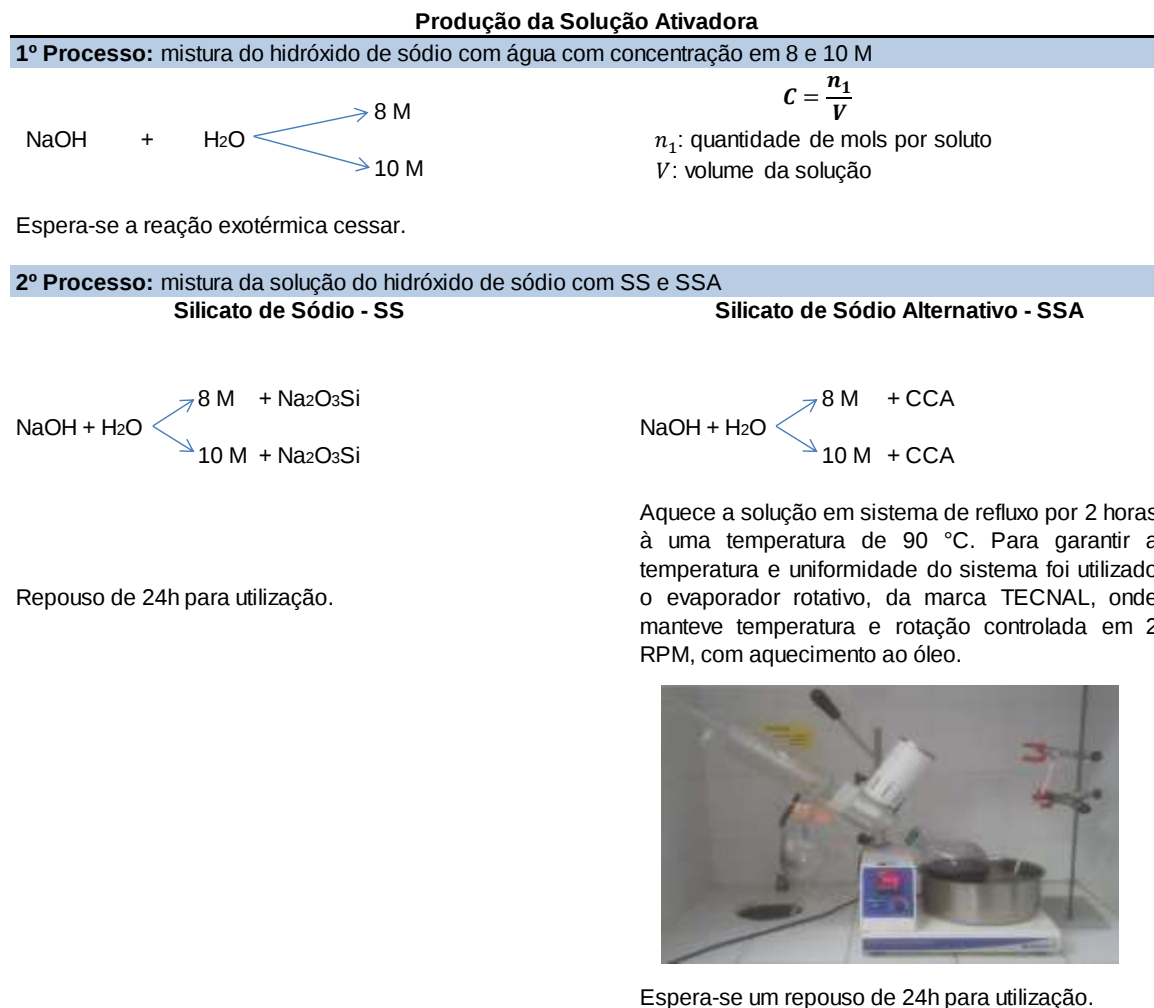
Fonte: Da autora (2017)

4.2.2 Preparação dos Geopolímeros

A fase de preparação dos geopolímeros é dividida em dois processos: produção da solução ativadora e síntese do geopolímero. A produção da solução ativadora contemplou a utilização do silicato de sódio comercial (SS) ou o silicato de sódio alternativo (SSA), produzido a partir da cinza da casca de arroz, como fonte complementar de sílica.

4.2.2.1 Produção de Solução Ativadora

A solução ativadora foi desenvolvida variando a concentração molar do NaOH e a fonte complementar de SiO₂ a partir do silicato de sódio. A metodologia para produção das soluções ativadoras está descrita na Figura 7.

Figura 7 - Metodologia para produção da solução ativadora

Fonte: Da autora (2017)

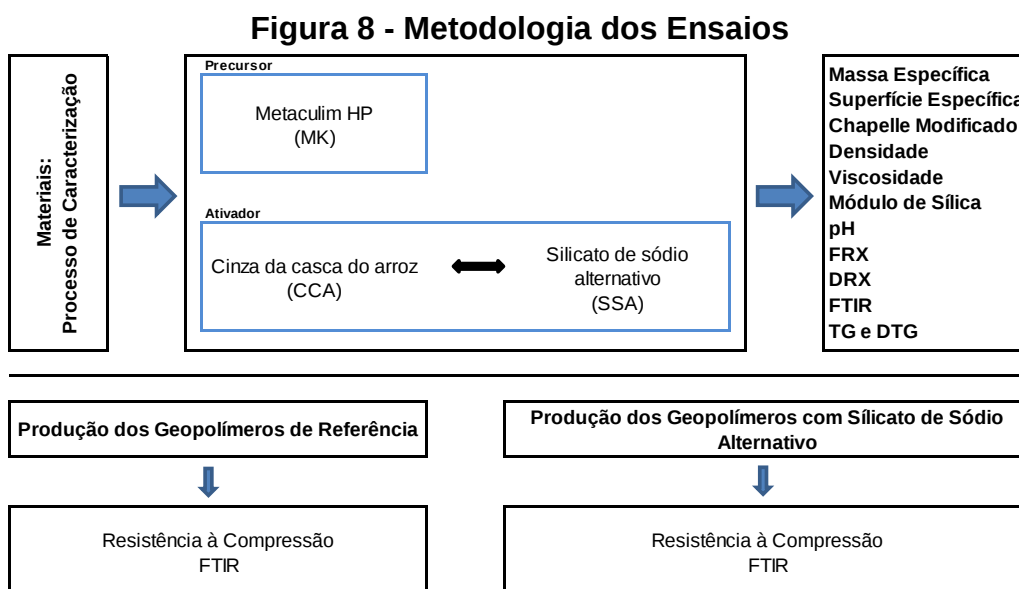
A faixa de temperatura estabelecida nas pesquisas anteriores varia entre 80 a 200 °C com duração entre 1 a 2 horas, devido à limitação operacional foram utilizadas a temperatura de 90 °C nesta pesquisa durante 2 horas. Diferente das demais pesquisas, não foi realizado o processo de lavagem em ácido e filtração da cinza não dissolvida, a fim de diminuir o tempo e energia na produção do silicato de sódio alternativo.

4.2.2.2 Solução Geopolimérica

Para produção de cada geopolímero especificado no Quadro 3, o metacaulim foi misturado com as respectivas soluções ativadoras, e homogeneizados em agitador mecânico a 160 RPM durante dois minutos. (definir a descrição)

4.2.3 Caracterização dos Materiais

A Cinza da Casca de Arroz e o Metacaulim foram caracterizados para produção do silicato alternativo e dos geopolímeros, respectivamente. Na Figura 8 encontra-se a sequência de ensaios realizados para caracterizar os materiais de partida e avaliar o desempenho dos geopolímeros.



Fonte: Da autora (2017)

4.2.3.1 Massa Específica

O ensaio da massa específica, utilizado para materiais finamente pulverizados, foi realizado conforme NBR 6474/2001 - NM 23 por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier, utilizando querosene como fluido. Assim, o Metacaulim (MK) e a Cinza da Casca de Arroz (CCA).

Para análise da densidade absoluta do silicato de sódio alternativo (SSA) foi utilizado o Método do Picnômetro, aferido de 50 ml, os resultados foram expressões em g/ml e °Bé (densidade em graus Baumé).

4.2.3.2 Superfície Específica

O ensaio da superfície específica foi realizado conforme o método da NBR NM 76/1991, conhecido como método de Blaine, onde é comparado com uma amostra padrão medindo o tempo necessário para que certo volume de ar atravessasse uma camada compacta do material, cuja porosidade seja conhecida. O Metacaulim e a Cinza da Casca de Arroz foram caracterizados, podendo ser associado que a reatividade do material aumenta diretamente com a maior superfície específica.

4.2.3.3 Chapelle Modificado

Conforme o NBR 15895:2010 é possível verificado a reatividade pozolânica do Metacaulim (MK) pelo método Chapelle Modificado, devendo ser maior que 750 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ metacaulim. O ensaio de Chapelle modificado é uma metodologia laboratorial simples e rápida, proporcionando um resultado químico quantitativo da atividade pozolânica do material a partir da determinação do teor de óxido de cálcio fixado. Assim, o ensaio para verificar o potencial reativo do Metacaulim.

4.2.3.4 Viscosidade Dinâmica

O ensaio de viscosidade dinâmica é uma das principais propriedades reológicas de um fluido, onde é inversa à fluidez. Portanto, mede a resistência ao escoamento, sendo diretamente proporcional a densidade. O viscosímetro utilizado no ensaio foi BROOKFIELD DIGITAL VISCOMETER DV-E, com limite de leitura em 5000 cP, para análise do silicato de sódio alternativo (SSA), a haste utilizada foi a nº 5, Foto 5.

Foto 5 - Viscosímetro digital utilizado para as medidas dos SSA



Fonte: Da autora (2017)

4.2.3.5 Módulo de Sílica

O módulo de sílica foi realizado através quantificação molar do SiO_2 e Na_2O presentes na solução de silicato de sódio alternativo (SSA). A quantidade molar de sílica foi obtida a partir da diferença do peso inicial e residual da cinza da casca do arroz (CCA). Assim, as soluções foram filtradas com filtro JP40 – faixa branca, o sistema é representado na Foto 6, e seca em estufa a 105°C por 24 horas. A quantificação molar do Na_2O do silicato de sódio alternativo (SSA) foi realizada através da titulação com ácido sulfúrico (1% em peso) até pH 7.

Foto 6 - a) Sistema de filtração, b) Amostras filtradas e Não Filtradas e c) Legenda das Amostras.



Fonte: Da autora (2017)

4.2.3.6 Análise do pH

O equipamento utilizado para análise das soluções de silicato de sódio alternativo (SSA) do pH foi o pHmetro de Bancada Medições, modelo PHS3E.

4.2.3.7 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

O equipamento utilizado para análise semi-quantitativa dos óxidos do Metacaulim (MK) e dos geopolímeros, foi o modelo Primini da Rigaku. As amostras foram previamente secas em estufa a 105 °C durante 2 horas, e peneiradas em malha de #200.

A análise semi-quantitativa dos óxidos da Cinza da Casca de Arroz (CCA) foi realizada no modelo Ray Ny EDX-720 da Shimadzu, no laboratório do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR) da UFRN.

4.2.3.8 Difração de Raios X (DRX)

A amostra de Metacaulim e Cinza da Casca de Arroz foram analisadas no difratômetro de raios-X modelo XRD-6000 da Shimadzu, com as seguintes condições de operação: radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV/30 mA), velocidade do goniômetro de $0,02^\circ$ 2θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 10 a 80° 2θ , realizado no laboratório do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR) da UFRN.

4.2.3.9 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de FTIR foi realizado para identificar as ligações químicas do Metacaulim, da cinza da casca de arroz e dos geopolímeros. Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro da SHIMADZU modelo IRPrestige-21. As amostras em pó, foi misturadas com KBr e comprimidas em pastilha e analisadas no intervalo espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} , em resolução 2 cm^{-1} .

4.2.3.10 Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) da CCA

Foi utilizada a termobalança modelo SDT Q500 da TA Instruments para realizar as medidas de TG e DTA do Metacaulim e a da Cinza da Casca de Arroz. O ensaio foi realizado com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até 900°C , em atmosfera de ar com vazão $60\text{ ml}/\text{min}$. Este experimento foi realizado no laboratório do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR) da UFRN.

4.2.3.11 Resistência à Compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado com três corpos de prova cilíndricos para cada amostra de geopolímero, possuindo dimensões 25x50 mm, confeccionados em molde de PVC e curados em temperatura ambiente.

Os corpos de prova foram ensaiados nas idades de 7 e 28 dias, após moldagem, em uma prensa hidráulica de acionamento elétrico e módulo eletrônico de leitura, IMEC modelo PC200C com capacidade de 2000 kN, e velocidade de carregamento correspondente de 0,20 MPa/s, conforme limite da NBR 7215/1996. Este ensaio foi realizado no laboratório de construção civil da UniFavip/DeVry.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Metacaulim (MK)

5.1.1 Massa Específica do Metacaulim

No ensaio de Le Chatelier, foi identificado que o Metacaulim possui massa específica equivalente a $2,53 \text{ g/cm}^3$, semelhante ao valor informado pelo fabricante (Tabela 6). O resultado obtido está entre os valores alcançados como mesmo tipo Metacaulim pelos pesquisadores Bigno (2008) e Mota e outros (2015) $2,48$ e $2,65 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

5.1.2 Chapelle Modificado do Metacaulim

O resultado obtido no ensaio para o Metacaulim foi de $820 \text{ mg Ca(OH)}_2/\text{g}$ para o consumo da amostra, sendo muito superior ao estabelecido como limite da NBR 15895:2010 em $750 \text{ mg Ca(OH)}_2/\text{g}$. O valor determinado está abaixo do referenciado pelo fabricante (Tabela 6), ainda assim, esse Metacaulim pode ser considerado como material de elevada reatividade pozolânica. Dessa forma esse metacaulim deve possuir alto grau de amorficidade, e por isso adequado a ser utilizado como precursor geopolimérico.

5.1.3 FRX do Metacaulim

Na Tabela 11, é apresentado o resultado do ensaio de composição química do Metacaulim. Os teores de SiO_2 e Al_2O_3 determinados experimentalmente fo-

ram, respectivamente, 54,23% e 37,30%. Observa-se ausência de Na_2O que deveria ser considerado no cálculo das relações molares caso estivesse presente na composição.

Tabela 11 - Composição de química do MK

Composição Química	
Óxidos	%
SiO_2	54,23
Al_2O_3	37,30
K_2O	1,39
CaO	0,88
MgO	0,28
Fe_2O_3	4,52
Outros	1,40

Fonte: Da autora (2017)

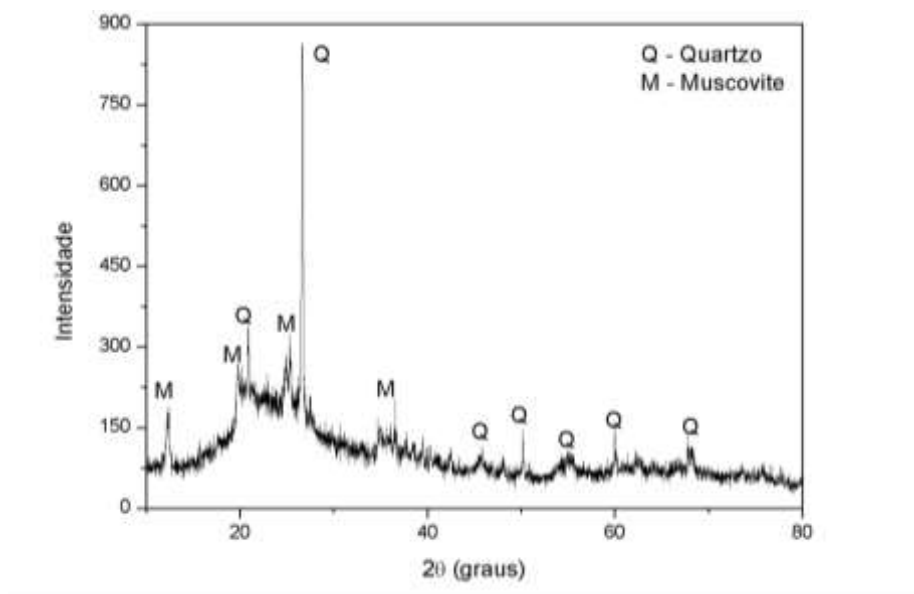
5.1.4 DRX do Metacaulim

No difratograma do Gráfico 8, o metacaulim possui predominância de halos amorfos, com picos característicos do quartzo a 2θ em $26,6^\circ$, onde conforme Bigino (2008) confirma que o tratamento térmico causou desordem da estrutura da caulinita.

Segundo Sarkar, Dana e Sukhen Das (2015) e Ozer e Uzun (2015), os picos registrados no difratograma correspondem à presença de impurezas de quartzo e muscovita em menor quantidade. He (2012) afirma que o metacaulim (MK) na faixa entre $15 - 32^\circ$ corresponde ao halo amorfo, indicando que há sílica e alumina amorfa.

Segundo Boschi, Lot e Melchiades (2016), a presença de algumas fases cristalinas como o quartzo e a muscovita nos metacaulins afetam a sua reatividade na geopolimerização.

Gráfico 8. Difratoograma do MK.

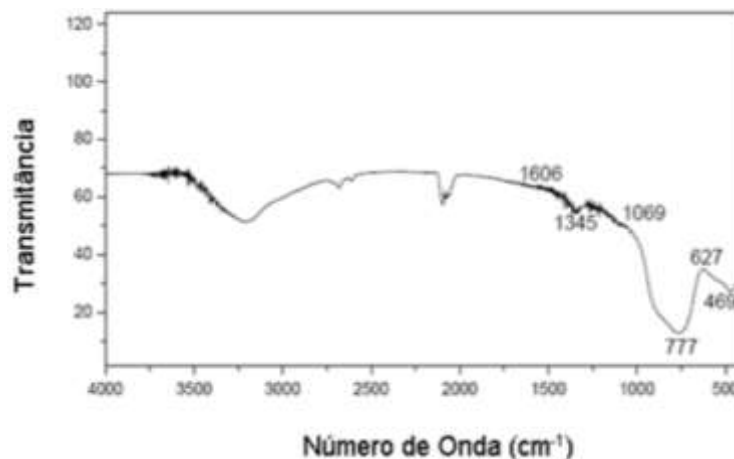


Fonte: Da autora (2017)

5.1.5 FTIR do Metacaulim

Segundo Sarkar, Dana e Sukhen Das (2015) o estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si acontece no intervalo entre 1074 e 811 cm^{-1} devido à presença de sílica amorfa. No espectro mostrado do Gráfico 9, observa-se um ombro em 1069 cm^{-1} atribuído a este estiramento. Essa banda é muito importante devido à mudança de Si-O-Si com substituição de Al nos sítios tetraédricos da estrutura de sílica quando produzido o geopolímero.

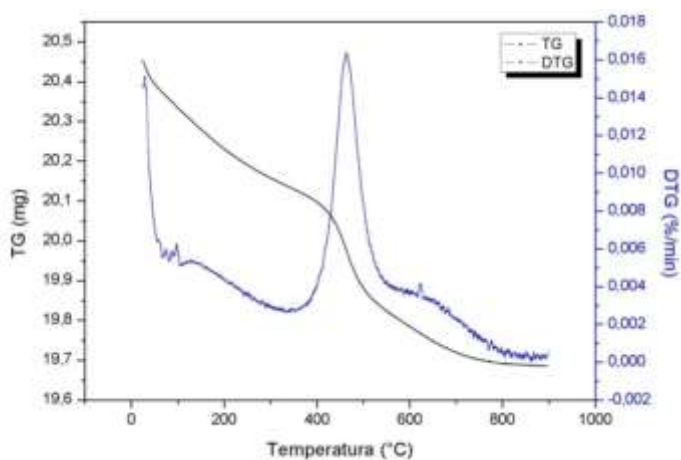
Os picos característicos do metacaulim (777 , 1345 e 469 cm^{-1}) evidenciam no espectro o desaparecimento dos picos característicos da caulinita ou diminuição da sua intensidade Si-O, Si-O-Al, e vibrações Al-OH. No espectro não são observados os picos característico da caulinita que deveriam aparecer na região espectral (entre 1400 a 400 cm^{-1}) deixando uma larga faixa assimétrica intensa em 1069 cm^{-1} , evidenciando que o material passou por um eficiente processo de desidroxilação, e que deve ser um bom precursor geopolimérico (BORTOLATT *et al.*, 2014).

Gráfico 9. Espectro de FTIR do MK

Fonte: Da autora (2017)

5.1.6 TG e DTG do Metacaulim

No Gráfico 10, a curva de TG é identificada na faixa de temperatura entre 404 a 510 °C que ocorre a perda de massa inicial, menor que 1% referente à liberação das hidroxilas estruturais. No intervalo de temperatura relacionado à desidroxilação da caulinita (529 °C), observa-se perda de massa inferior a 1%, o que sugere que o processo industrial foi eficiente e que a amostra é predominantemente metacaulim (GARDOLINSKI *et al.*, 2003).

Gráfico 10. Curva da TG e DTG do Metacaulim

Fonte: Da autora (2017)

5.2 Caracterização da Cinza da Casca do Arroz (CCA)

5.2.1 Massa Específica da CCA

O resultado obtido para massa específica da Cinza da Casca de Arroz foi de $2,16 \text{ kg/dm}^3$, semelhante ao valor obtido na pesquisa de Dafico (2001) e informado pelo fabricante. Esse valor sugere que a produção da cinza da casca de arroz foi eficiente uma vez que a casca de arroz tem baixa densidade em torno de $1,30 \text{ kg/dm}^3$ (MAYER, HOFFMANN e RUPPENTHAL, 2006).

5.2.2 Superfície Específica da CCA

A superfície específica da CCA medida por Blaine foi de $16718,94 \text{ m}^2/\text{kg}$. O resultado deste parâmetro obtido pelo método BET (segundo dados do fabricante) foi entre $25000 - 30000 \text{ m}^2/\text{kg}$. No trabalho realizado por Cordeiro, Toledo Filho e Fairbairn (2009) foi obtido resultado da superfície específica para cinza da casca de arroz de $33672 \text{ m}^2/\text{kg}$ pelo método BET. O resultado mostra alta superfície específica deste material. A elevada superfície específica, aliada ao estado amorfo, da cinza da casca do arroz contribui para o comportamento pozolânico da cinza.

5.2.3 FRX da Cinza da Casca do Arroz

Verifica-se compatibilidade com as informações do teor de SiO_2 entre o fornecedor e a caracterização da composição química da CCA realizada neste trabalho, sendo aproximadamente 83% (Tabela 12). Esse valor coincide com os percentuais encontrados por outros pesquisadores. Tchakouté e outros (2016a)

considera que os óxidos de manganês, fosfato e enxofre são impurezas na cinza da casca do arroz.

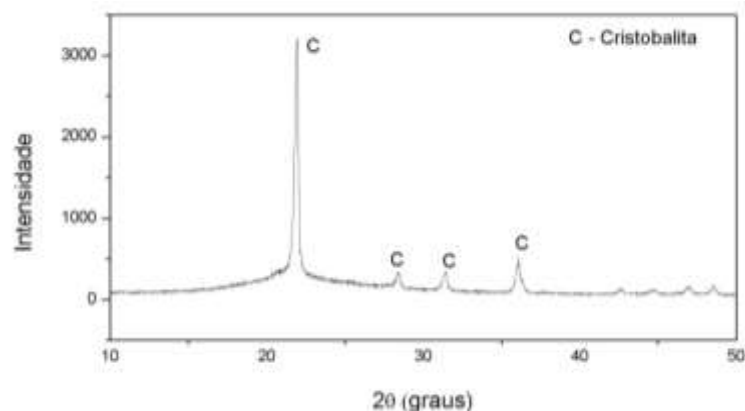
Tabela 12 - Composição química da CCA

Composição Química	
Óxidos	%
SiO₂	83,504
K₂O	5,451
MnO	4,509
SO₃	2,120
CaO	1,808
Fe₂O₃	1,304
Rb₂O	0,563
P₂O₅	0,483
CuO	0,141
ZnO	0,001
Outros	0,116

Fonte: Da autora (2017)

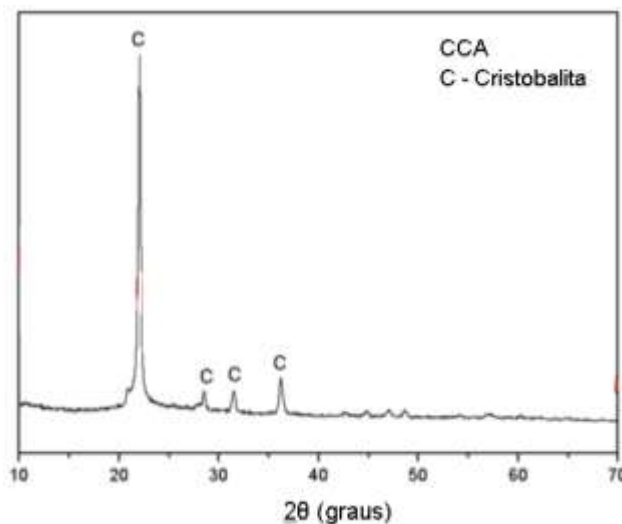
5.2.4 DRX da Cinza da Casca do Arroz

No difratograma do Gráfico 11, foram observados picos cristalinos característicos de cristobalita desordenada e o halo amorfo próximo de 15 e 30 graus. Constando as fases de cristobalita associadas aos picos 21,94°; 28,44°; 30,51° e 36,06°. Em pesquisa realizada por Hwang e Huynh (2015) existe semelhança no difratograma com picos característicos em 22,1°, 28,5°; 32,0° e 36,3°.

Gráfico 11 - Difratoograma da CCA

Fonte: Da autora (2017)

A análise no ensaio de DRX da Cinza da Casca do Arroz foi semelhante aos resultados obtidos pelos pesquisadores Hwang e Huynh (2015), com o difratograma mostrado no Gráfico 12.

Gráfico 12 - Difratoograma da CCA de Hwang e Huynh

Fonte: Adaptado de Hwang e Huynh (2015)

Existem três formas polimórficas da sílica cristalina: quartzo, tridimita e a cristobalita, sendo as duas últimas alotrópicas (GRIMSHAW, 1971, p. 18 *apud* HARINA, 1997). O quartzo α é o mais estável a temperatura ambiente, quando

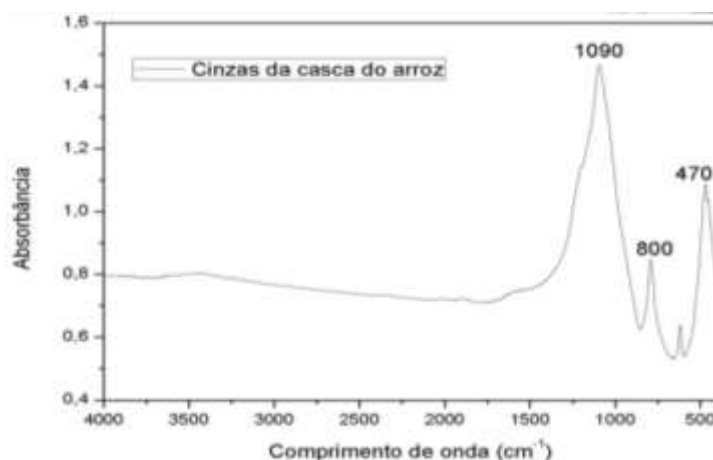
aquecimento a 573 °C transforma-se em quartzo β . O sucessivo aquecimento até 1470 °C forma-se a tridimita, que é transformada em temperaturas acima de 1710 °C em cristobalita. É possível que a presença desta forma de sílica ordenada tenha sido devido ao controle no tratamento térmico para obtenção da cinza da casca de arroz.

Nakata e outros (1989 *apud* POUEY, 2006, p. 74) em pesquisa verificaram que em análise de DTG um pico exotérmico entre 981-991 °C é transformação da sílica amorfa em cristobalita, o que gera uma percepção que CCA utilizada pode ter sido aquecida a essa temperatura ou houve um resfriamento brusco, ocasionando a cristobalita, confirmando as informações da Tabela 3.

5.2.5 FTIR da Cinza da Casca de Arroz

O espectro da cinza da casca de arroz neste trabalho apresenta as mesmas bandas encontradas no trabalho de Manique (2011), conforme pode ser observado no Gráfico 13, nas quais são evidentes os estiramentos em 475, 800, 1090 e 3450 cm^{-1} .

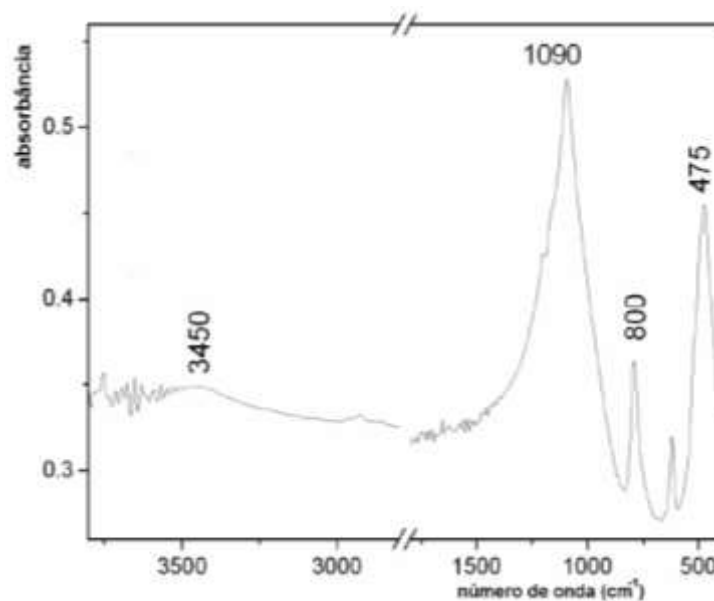
Gráfico 13 - Espectro de FTIR da CCA



Fonte: Da autora (2017)

A análise do ensaio de FTIR da CCA foi semelhante aos resultados obtidos pela pesquisadora Manique (2011) (Gráfico 14), de uma amostra de CCA produzida na indústria Cotrisel em São Sepé/RS.

Gráfico 14 - Espectro de FTIR da CCA realizado por Manique



Fonte: Manique (2011)

Conforme Yu e outros (1999), Panias e outros (2007), Garcia-Lodeiro e outros (2008), Garcia-Lodeiro e outros (2010), Madejova e Komadel (2011) e Manique (2011) as vibrações em 3450 cm^{-1} são características do estiramento -OH , HOH .

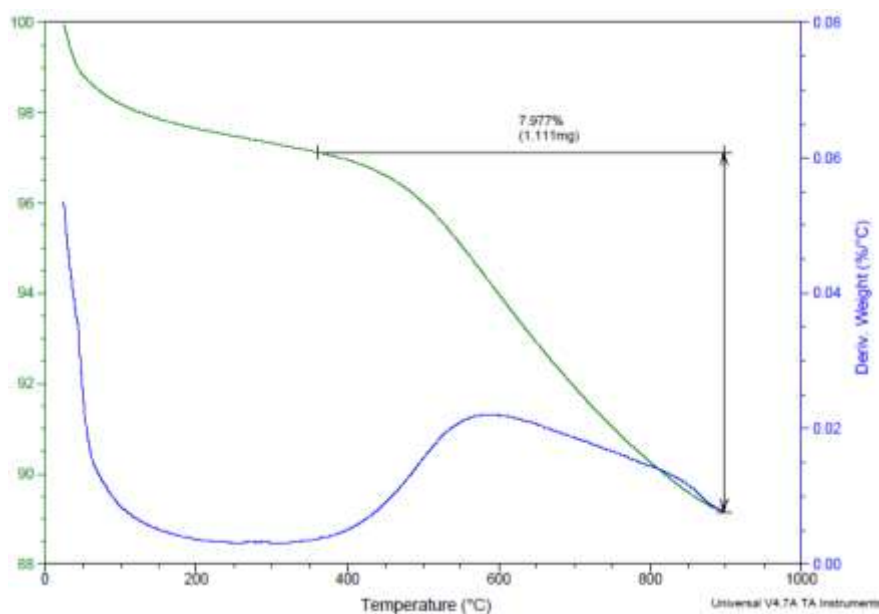
O pico 1090 cm^{-1} está relacionado à vibração de alongamento assimétrico Si-O-Si e que, conforme Tchakouté e outros (2016b), dá uma indicação do comprimento e ângulo das ligações em uma rede de silicato.

O pico a 800 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento simétrico Si-O-Si e o pico 470 cm^{-1} são vibrações de deformação angular Si-O-Si ou O-Si-O . Ainda, segundo Hwang e Huynh (2015) o pico próximo 460 cm^{-1} está associado ao grau de “amorfização” do material. Neste trabalho, este estiramento está em 470 cm^{-1} e sugere que há presença sílica amorfa.

5.2.6 Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTG) da Cinza da Casca do Arroz

No Gráfico 15, a análise da decomposição térmica da CCA indica perda aproximadamente de 3% de massa até 100 °C. Essa região está relacionada à perda de água fisicamente adsorvida. Entre 102 e 600 °C, observa-se a decomposição da celulose e da lignina (ANANTHI, GEETHA E RAMESH, 2016). Na curva termogravimétrica da CCA existe um conjunto de eventos sucessivos entre 350 e 900 °C totalizando aproximadamente 8% de perda de massa. Não é possível distinguir os processos individuais nas condições que foram conduzidas o experimento, mas as etapas previstas até 600 °C devem ter se somado a outros eventos de pirólises da matéria orgânica remanescente. De qualquer forma, menos de 10% da amostra é material orgânico, o que mostra que esta cinza teve um adequado tratamento térmico. Este valor está coerente com outros valores de perda ao fogo, observados em outros trabalhos (CORDEIRO, TOLEDO FILHO e FAIRBAIRN, 2009).

Gráfico 15 - Curva de TG e DTG da CCA



Fonte: Da autora (2017)

5.3 Caracterização do Silicato de Sódio Alternativo (SSA)

Segundo Weldes e Lange (1969), a solução de silicato de sódio pode ser identificada a partir das variáveis como densidade, viscosidade, módulo de sílica e concentração de álcalis.

5.3.1 Densidade do Silicato de Sódio Alternativo (SSA)

Conforme a Tabela 13, é possível identificar que a densidade da solução de silicato de sódio alternativo (SSA) sofre maior interferência da concentração molar do NaOH. Segundo Ferreira (2013), isso ocorre devido a maior disponibilidade de moléculas quando aumenta a concentração de hidroxilas de sódio. As densidades medidas das amostras de silicato de sódio alternativo produzidas com CCA são próximas ao valor de densidade informado pelo fabricante do silicato de sódio comercial utilizado.

Tabela 13 - Ensaio de Densidade do SSA

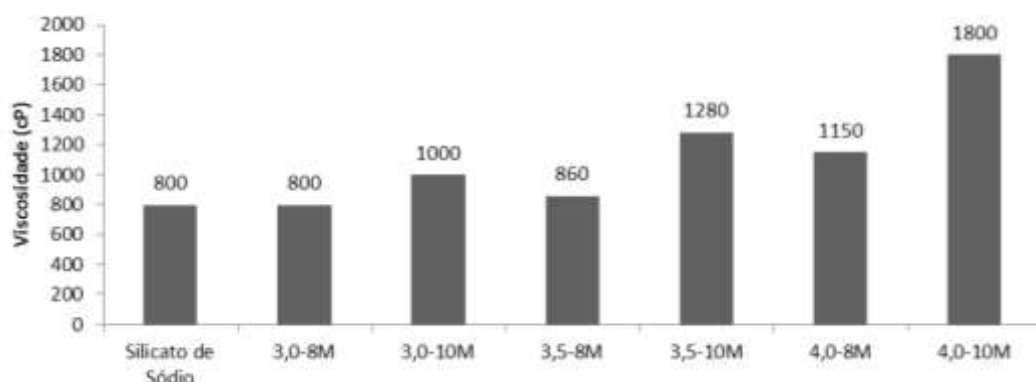
Amostras	Densidade (g/ml)	°Bé
3,0NaOH8MSSA	1,35	37,89
3,0NaOH10MSSA	1,36	38,18
3,5NaOH8MSSA	1,41	42,18
3,5NaOH10MSSA	1,48	47,04
4,0NaOH8MSSA	1,43	43,62
4,0NaOH10MSSA	1,56	51,92
Silicato de Sódio Comercial	1,390 - 1,410	40,5 - 42,0

Fonte: Da autora (2017)

5.3.2 Viscosidade do Silicato de Sódio Alternativo (SSA)

A viscosidade do silicato de sódio produzido com a CCA é diretamente proporcional à concentração de hidróxido de sódio, como pode ser observado no Gráfico 16. Segundo Ferreira (2013), a viscosidade depende também da relação $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, ou seja, quanto maior for o módulo de sílica maior será a viscosidade do silicato, o autor obteve valor máximo de viscosidade em 1200 cP para produção de silicato de sódio alternativo a partir da cinza da casca de arroz. Isso também foi observado nas amostras de silicatos produzidas neste trabalho. Os valores de viscosidade variaram entre 800 e 1800 cP. A amostra comercial de silicato tem viscosidade 800 cP que é equivalente ao silicato de sódio alternativo com razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3$ e $\text{NaOH} = 8 \text{ M}$.

Gráfico 16 - Comparação entre a Concentração e Viscosidade do SSA



Fonte: Da autora (2017)

5.3.3 Módulo de Sílica do Silicato de Sódio Alternativo (SSA)

O módulo de Sílica SSA varia entre 2,05 e 2,42 (Tabela 14) em função do aumento da proporção de silício em relação ao sódio. Segundo Longhi (2015), os silicatos de sódio comerciais possuem relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ entre 1 a 3,6 no mercado brasileiro. Entretanto, o valor do silicato de sódio comercial usado como refe-

rência possui módulo de sílica entre 3,30 e 3,45, maior do que os valores alcançados neste trabalho. Possivelmente, devido às dificuldades de filtração durante a etapa de filtração.

Tabela 14- Módulo de Sílica do SSA

Amostras	SiO₂:Na₂O
3,0NaOH8MSSA	2,05
3,0NaOH10MSSA	2,11
3,5NaOH8MSSA	2,19
3,5NaOH10MSSA	2,23
4,0NaOH8MSSA	2,30
4,0NaOH10MSSA	2,42

Fonte: Da autora (2017)

5.3.4 pH do Silicato de Sódio Alternativo (SSA)

Os valores de pH dos silicatos de sódios produzidos estão na Tabela 15. Todas as amostras apresentaram valores de pH entre 12,20 e 13,62. Os maiores valores foram observados para maior concentração de NaOH e aumento da razão SiO₂/Al₂O₃.

Tabela 15 - Medição do pH do SSA

Amostras	pH
3,0NaOH8MSSA	12,20
3,0NaOH10MSSA	12,74
3,5NaOH8MSSA	12,43
3,5NaOH10MSSA	12,96
4,0NaOH8MSSA	12,76
4,0NaOH10MSSA	13,62

Fonte: Da autora (2017)

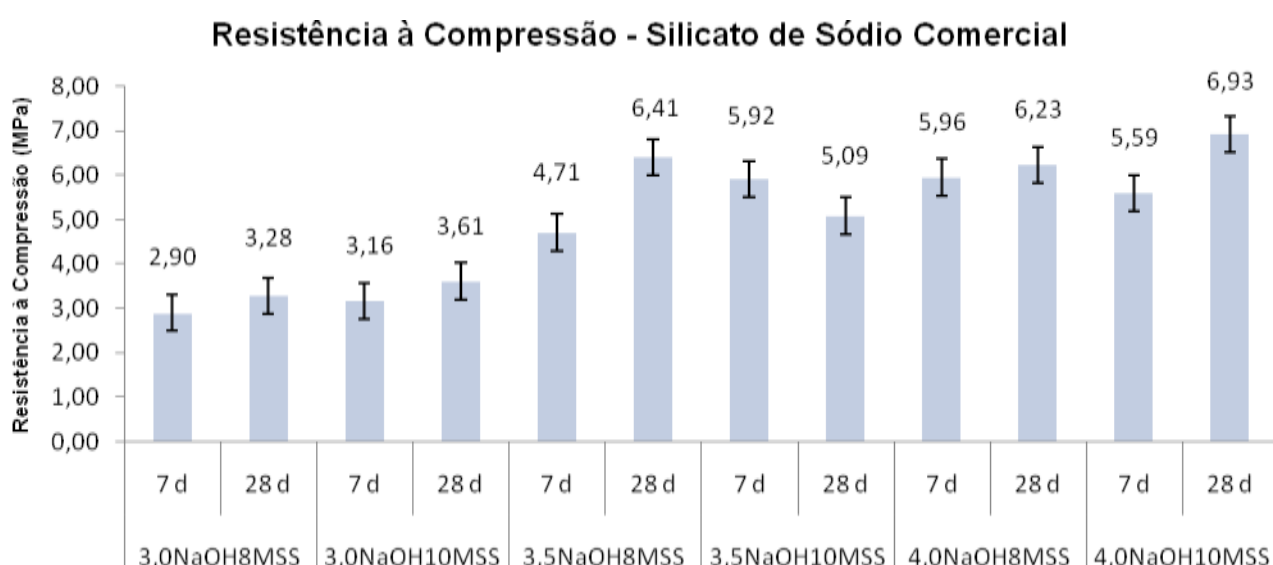
5.4 Caracterização dos Geopolímeros

5.4.1 Resistência à Compressão

No Gráfico 17, são apresentados os dados de resistência à compressão dos geopolímeros produzidos a partir do silicato de sódio comercial, a resistência à compressão aumentou com as maiores relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e concentração de álcalis, obtendo melhor resultado para a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual 4,0 e concentração molar de 10 M, aos 28 dias. Observou-se ausência aparente de processo de carbonatação nos corpos de prova, pode considerar que não houve quantidade de álcalis em excesso.

Verifica-se que as amostras aos 7 e 28 sofreram um incremento na resistência à compressão. Ming e outros (2016) afirmam que altas resistências à compressão estão associadas à maior dissolução dos materiais, gerando os aluminossilicatos responsáveis pelo processo de geopolymerização. Assim, a resistência depende da fase do gel, das quantidades de fases para formação do gel e as naturezas amorfas dos materiais.

Gráfico 17 - Resultado da Resistência à Compressão do Geopolímero Produzido com Silicato de Sódio Comercial

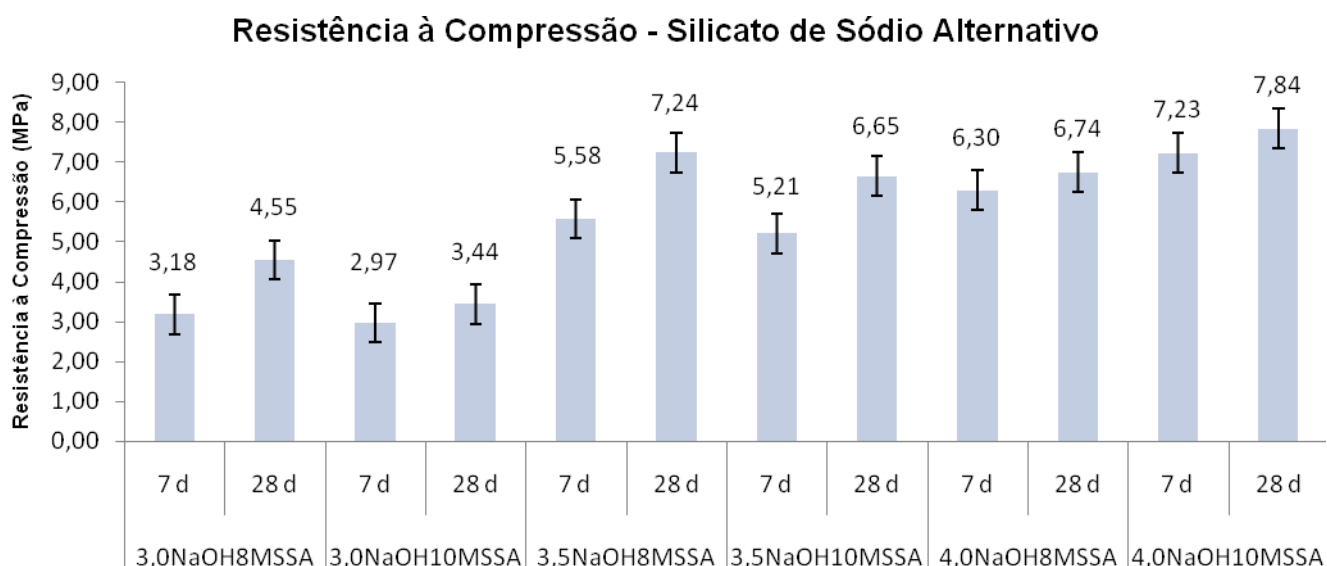


Fonte: Da autora (2017)

Enquanto a resistência à compressão mais baixa está relacionada, segundo Tchakouté e outros (2016a), com a menor quantidade de átomos de Si e razoável ausência de sílica solúvel do silicato de sódio a partir da cinza da casca de arroz. Ming e outros (2016) afirmam que a concentração de álcali quando em excesso ocasionam a formação de carbonato de sódio, produzindo à carbonatação, logo, os álcalis devem ser suficientes apenas para garantir o equilíbrio das redes de geopolimerização.

No Gráfico 18, observa-se uma tendência para a maior resistência à compressão conforme o aumentou das relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e concentração de álcalis, a amostra 4,0NaOH10MSSA, com relação molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 4,0 e 10 M obteve o melhor desempenho mecânico, podendo estar associada com a formação de oligômeros, conforme Xu e Van Deventer (2003). Assim, os íons menores de Na^+ causam o emparelhamento mais fácil com o ânion do silicato para dar forma aos oligômeros pequenos. Observou-se ausência aparente de processo de carbonatação nos corpos de prova, pode considerar que não houve quantidade de álcalis em excesso.

Gráfico 18 - Resultado da Resistência à Compressão do Geopolímero Produzido com Silicato de Sódio Alternativo

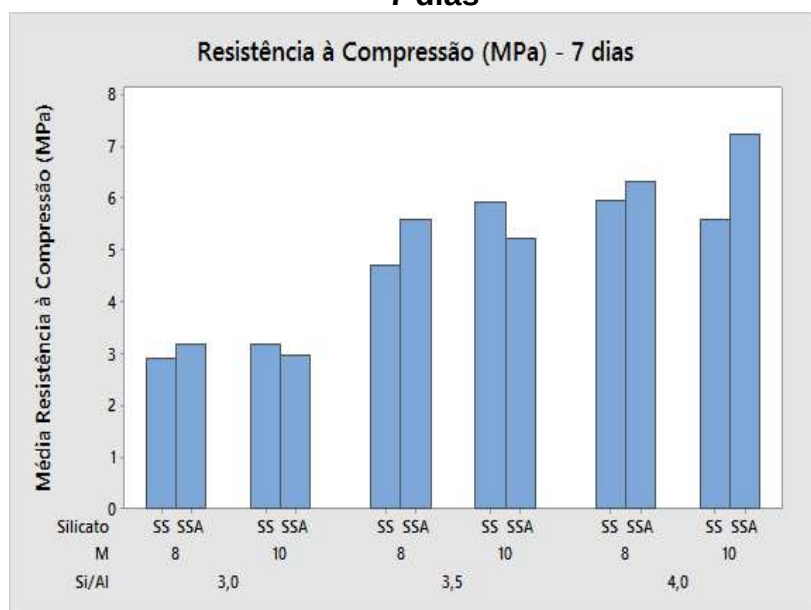


Fonte: Da autora (2017)

Os geopolímeros produzidos com silicato de sódio alternativo obtiveram melhores resultados quanto à resistência à compressão quando comparados ao geopolímeros produzidos com silicato de sódio comercial, possivelmente a reatividade pozolânica da cinza da casca de arroz devido ao processo de produção controlado influenciou positivamente a geopolimerização.

Nos Gráficos 19 e 20, observa-se a comparação dos resultados de resistência à compressão do SS e SSA aos 7 e 28 dias, respectivamente. No Gráfico 19, ressalta-se uma tendência quanto a concentração molar de 8 M e aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com incremento da resistência à compressão do geopolímero produzido com o silicato de sódio alternativo aos 7 dias.

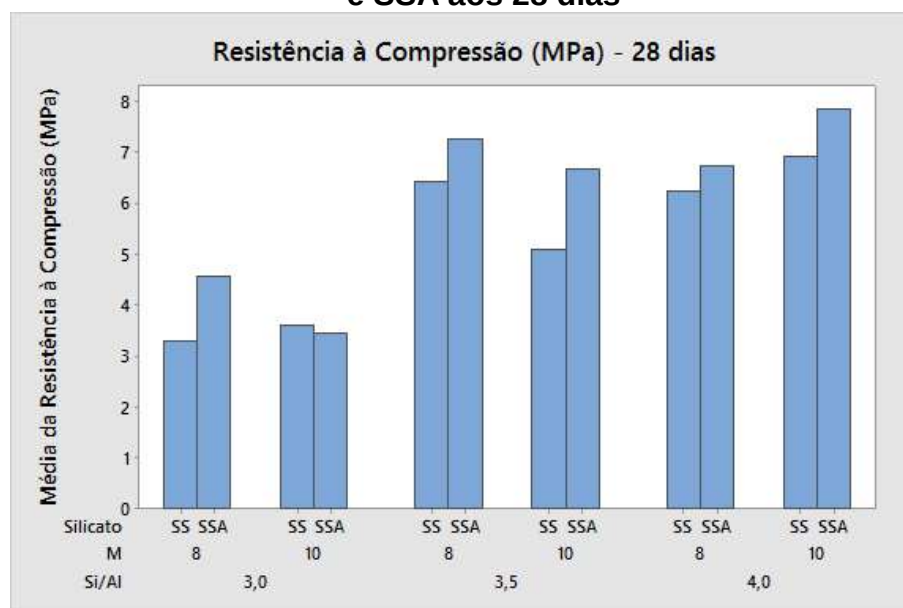
Gráfico 19 - Comparação da Resistência à Compressão entre SS e SSA aos 7 dias



Fonte: Da autora (2017)

No Gráfico 20, foi concluído a mesma tendência de incremento de resistência à compressão dos SSA encontradas aos 7 dias. E para concentração molar de 10 M apenas a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3 ficou abaixo quando comparado com o SSA e SS.

Gráfico 20 - Resistência à Compressão de geopolímeros produzidos com SS e SSA aos 28 dias



Fonte: Da autora (2017)

5.4.2 FTIR

Na análise dos espectros de FTIR de geopolímeros, segundo pesquisadores Bigno (2008), Leonelli e Romagnoli (2013), Longhi (2015), Ozer e Uzun (2015), Tchakouté e outros (2016a e b) e Kamseu e outros (2017), as atribuições características das reações de geopolimerização são as descritas no Quadro 4.

Quadro 4 - Atribuições de FTIR para geopolímeros de acordo com literatura

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
443 e 452	Vibração da ligação Si-O-Si
450 – 470	Vibração de flexão das ligações Si-O
468	Vibração de deformação angular da ligação Si-O-Si.
540	Flexão das ligações Si-O-Al
543	Transformação da ligação Si-O-Si para a formação de material cristalino
694	Estiramento simétrico da Si-O

600 – 800	Vibração das ligações Al-O-Si
718 – 720	Vibração de flexão da Si-O-Al
798	Alongamento das ligações Al(IV)-O
815	Vibração de alongamento assimétrico da ligação Si-O-Si
840 – 880	Flexão das ligações Si-OH
914 – 920	Alongamento das ligações Al(VI)-OH
1001 - 1024	Estiramento assimétrico da Si-O-Si e Si-O-Al
1080 – 1100	Alongamento das ligações Si-O
1083	Vibração de alongamento assimétrico das ligações Si-O-Si e Al-O-Si
1380 - 1656	Vibração OH
1450	Na ₂ CO ₃
1560	Alongamento da ligação C-O de íons carboxílicos
1650	Vibração de alongamento da ligação O-H
1640	Ligação molecular da H ₂ O
2300 - 3500	Vibração de alongamento -OH, HOH
3200	Vibração OH
3800 – 3600	Alongamento da -OH

Fonte: Da autora (2017)

Nota: Adaptado de Bigno (2008), Leonelli e Romagnoli (2013), Longhi (2015), Ozer e Uzun (2015), Tchakouté e outros (2016a e b) e Kamseu e outros (2017)

Tchakouté e outros (2016b) identificaram que o processo de geopolimerização gera a formação de um gel, e que este pode ser comprovado através do pico entre 1001 – 1024 cm⁻¹. Ainda, pode-se considerar o grau de geopolimerização através destes picos característicos, que são atribuídos ao estiramento assimétrico da Si-O-Si e Si-O-Al.

No Gráfico 21, a amostra 3,0NaOH8MSSA possui número onda em 1001 cm⁻¹ que se corrobora a ocorrência do processo de geopolimerização e formação do gel, conforme considerações Tchakouté e outros (2016b).

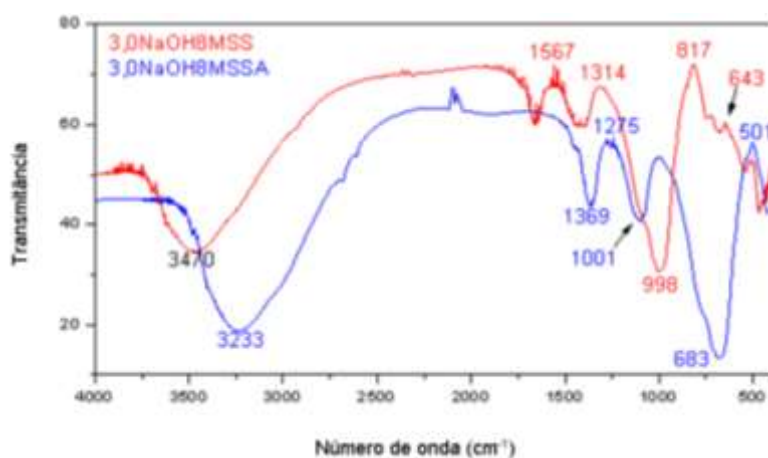
As bandas em 1069 e 1090 cm⁻¹ nos espectros de infravermelho do metacaulim e cinza da casca do arroz, respectivamente, sofreram deslocamento no processo de geopolimerização para 1001 cm⁻¹, sugerindo a dissolução dos materiais, e reorganização das redes de aluminossilicatos (LEONELLI E ROMAGNOLI, 2013). Santa (2016) atribui este estiramento em 1001 cm⁻¹ à substituição de SiO₄⁻⁴ por AlO₄⁻³.

Quanto a amostra 3,0NaOH8MSS, observa-se a ocorrência do deslocamento para direita do pico em 998 cm^{-1} e menor intensidade, podendo ser atribuído a menor dissolução do metacaulim, restringindo o grau de geolimerização, pois são dependentes da proporção para formação do gel. O pico 817 cm^{-1} da amostra 3,0NaOH8MSS confirma a vibração de alongamento assimétrico de uma estrutura amorfa de SiO_2 atribuída a ligação Si-O-Si.

As duas amostras (3,0NaOH8MSSA e 3,0NaOH8MSS) possuem picos compreendidos na faixa de $3440 - 2800\text{ cm}^{-1}$, o qual se refere ao alongamento de flexão -O na molécula de H_2O que ocorre devido a hidratação, observa-se no Gráfico 21.

Na amostra 3,0NaOH8MSS 1567 cm^{-1} pode ser considerado, Leonelli e Romagnoli (2013), por íons carboxílicos, onde a presença pode indicar a existência de hidróxido de sódio ou silicato de sódio que não reagiram.

Gráfico 21 - Espectro do FTIR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,0 - 8\text{ M} - \text{SS e SSA}$



Fonte: Da autora (2017)

A amostra 3,0NaOH10MSSA apresentou pico em 1022 cm^{-1} , onde Vassalo (2013) identifica que picos próximos a 1020 cm^{-1} sugerem um material rico em Si e uma maior dissolução e formação do gel geopolimérico, ou seja, maior intensidade na dissolução da SiO_2 , mostrado no Gráfico 22.

O espectro da amostra 3,0NaOH10MSS apresenta pico em 1000 cm^{-1} sugere que houve menor dissolução SiO_2 comparado com a amostra anterior. Vas-

salo (2013) afirma que este pico em 1000 cm^{-1} demonstra grande quantidade de material cristalino, atribuído ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si ou Si-O-Al (Quadro 4).

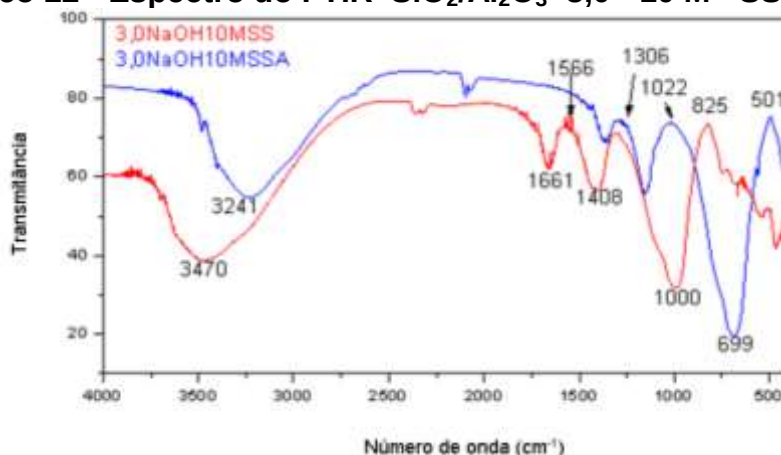
Os picos 699 e 3241 cm^{-1} identificados na amostra 3,0NaOH10MSSA relaciona-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O e vibração de alongamento da ligação -OH, HOH, segundo Kamseu e outros (2017) corresponde a formação de hidratados.

Segundo Santa (2016), bandas próximas a 700 cm^{-1} são referentes aos tetraedros dos geopolímeros, na faixa $775\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à formação dos tetraedros de polímero inorgânico através das vibrações simétricas. O pico em 501 cm^{-1} refere-se à formação de material cristalino, conforme Tchakouté e outros (2016b), através da ligação Si-O-Si. Como observado no DRX da cinza da casca de arroz, observou-se a existência de materiais cristalinos, comprovando a atribuição de sílica cristalina.

Na amostra 3,0NaOH10MSS, a banda em 825 cm^{-1} está relacionada com vibração de alongamento assimétrico de uma estrutura amorfa de SiO_2 com a ligação Si-O-Si, coerente com síntese do geopolímero.

Santa (2016) expõe que bandas próximas a 800 cm^{-1} são associadas aos modos vibracionais do AlO_4 na cinza da casca do arroz, como é observado no espectrograma do Gráfico 22, onde desaparecem no processo de geopolimerização com surgimento de bandas próximas a região de 700 cm^{-1} .

Gráfico 22 - Espectro do FTIR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,0$ - 10 M - SS e SSA



Fonte: Da autora (2017)

Os espectros das amostras 3,5NaOH8MSS e 3,5NaOH8MSSA mostram vibração da ligação Si-O-Si e Si-O-Al em 469 e 493 cm^{-1} , respectivamente (Gráfico 23). Santa (2016) afirma que bandas próximas à região de 460 cm^{-1} são provenientes ao plano de curvatura de Al-O e Si-O, que são encontrados na faixa 463 - 672 cm^{-1} .

Os picos em 1022 e 1046 cm^{-1} estão associados ao grau de geopolimerização da amostra 3,5NaOH8MSS e 3,5NaOH8MSSA, respectivamente. Segundo Kamseu e outros (2017), as bandas entre 950 – 1150 cm^{-1} resultam da reação de geopolimerização do metacaulim com solução ativadora.

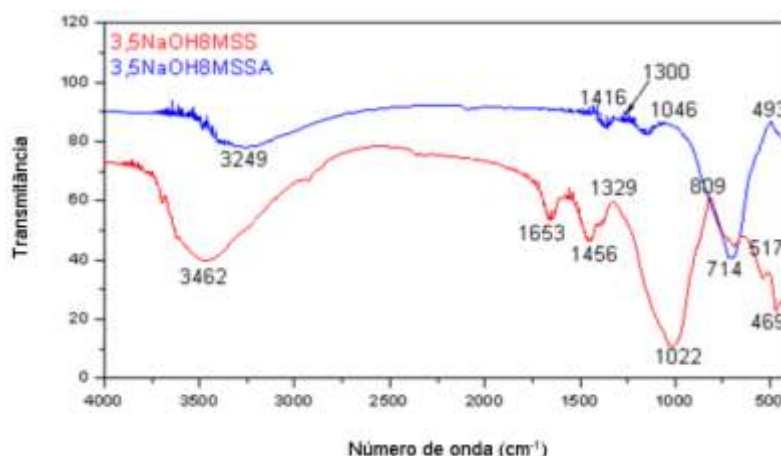
Segundo Leonelli e Romagnoli (2013), a frequência das bandas de absorção está relacionada com razão Si/Al, onde quanto maior for a quantidade de átomos de alumínio haverá um deslocamento dos picos de absorção de cerca de 80-90 cm^{-1} na direção dos números de onda mais baixos.

O comprimento de onda de 714 cm^{-1} indica, conforme Ozer e Uzun (2015), que a estrutura geopolimérica da amostra 3,5NaOH8MSSA foi gerada através reação de silicatos e aluminatos em solução altamente alcalina. Para Vassalo (2013) bandas na região próxima de 710 cm^{-1} sugere a formação de Al, que está relacionado ao processo de geopolimerização.

García e outros (2017) complementam que o alongamento das ligações Si-O quando ocorre deslocamento para direita o arranjo estrutural muda conforme a evolução da pozolanicidade. De acordo com Santa (2016), na região entre 775-650 cm^{-1} ocorrem vibrações simétricas atribuídas aos tetraedros de polímeros inorgânicos formados, conforme no Quadro 4.

No espectro da amostra 3,5NaOH8MSSA não é observado o pico 800 cm^{-1} presente na amostra de cinza da casca do arroz. Sugere-se que houve a dissolução da cinza da casca do arroz, influenciando no processo de geopolimerização com a formação de bandas próximas a região de 700 cm^{-1} (SANTA, 2016).

Gráfico 23 - Espectro do FTIR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,5$ - 8 M - SS e SSA



Fonte: Da autora (2017)

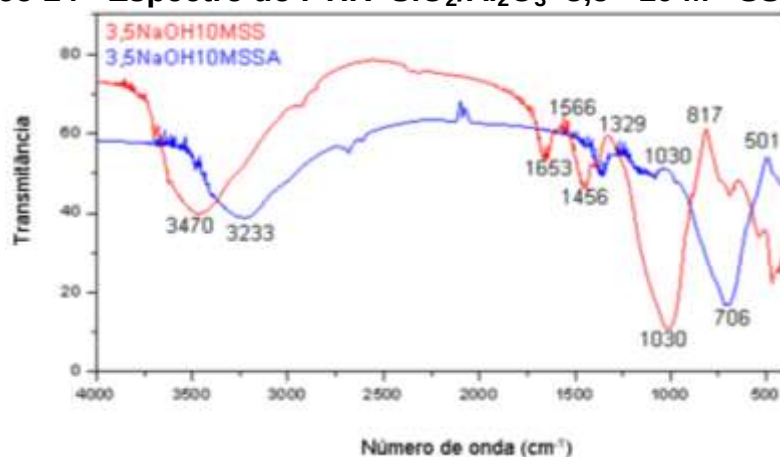
Conforme García e outros (2017), a banda em 1030 cm^{-1} é atribuído a vibração de alongamento das ligações Si-O e Si(Al)-O, sendo identificado nas duas amostras: 3,5NaOH10MSS e 3,5NaOH10MSSA no Gráfico 24. Leonelli e Romagnoli (2013) afirmam que a região $1080 - 1100\text{ cm}^{-1}$ compreendem as vibrações de alongamento das ligações Si-O-Si, o qual possui maior intensidade a cerca de 1050 cm^{-1} .

Assim, Tchakouté e outros (2016b) informa que a banda a 817 cm^{-1} está relacionada com vibração de alongamento assimétrico de uma estrutura amorfa de SiO_2 com a ligação Si-O-Si, como é identificado na amostra 3,5NaOH10MSS. A região próxima a 800 cm^{-1} podem está associado vibração de alongamento assimétrico de uma estrutura amorfa de SiO_2 atribuída a ligação Si-O-Si, conforme no Quadro 4.

Sendo, o comprimento de onda 706 cm^{-1} está próximo a faixa determinada por Kamseu e outros (2017) onde afirma que as bandas 718 a 720 cm^{-1} corresponde a vibração de flexão da Si-O-Al, observado na amostra 3,5NaOH10MSSA. Indicando a ligação das estruturas tetraédricas em torno dos átomos de silício.

Na amostra 3,5NaOH10MSS o pico 1653 cm^{-1} conforme Vassalo (2013) é atribuído a faixa $1630 - 1660\text{ cm}^{-1}$ sugere grupos isolados de baixa absorção, porém a intensidade é devido a concentração de sódio, onde o pH mais elevado proporciona a despolimerização dos aluminossilicatos.

Gráfico 24 - Espectro do FTIR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,5 - 10 \text{ M} - \text{SS}$ e SSA



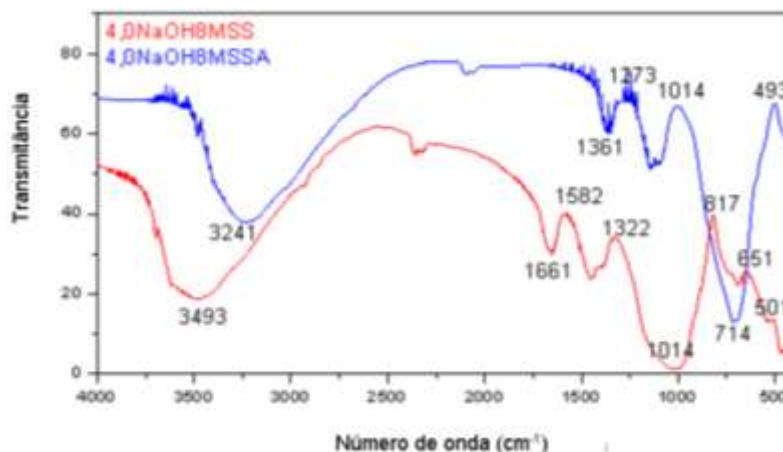
Fonte: Da autora (2017)

A formação do gel através da geopolimerização pode ser identificada pela banda em 1014 cm^{-1} presente nos espectros das amostras $4,0\text{NaOH}8\text{MSS}$ e $4,0\text{NaOH}8\text{MSSA}$, Gráfico 25.

Kamseu e outros (2017) elucidam que a ausência de bandas próximas a 720 cm^{-1} conferem baixa resistência mecânica. É possível observar na amostra $4,0\text{NaOH}8\text{MSSA}$ que existe banda em 714 cm^{-1} , compreendendo a faixa $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$ atribuído a vibração das ligações Al-O-Si.

Conforme Vassalo (2013), a região entre $463 - 672 \text{ cm}^{-1}$ correspondem às vibrações dos tetraedros de sílica ou alumina, onde as amostras possuem os picos compreendidos. As bandas 3493 e 3241 cm^{-1} são compreendidos na faixa de $2300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ relacionado à vibração de alongamento OH e HOH.

Gráfico 25 - Espectro do FTIR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,0 - 8 \text{ M} - \text{SS}$ e SSA



Fonte: Da autora (2017)

As bandas em 1030 e 1038 cm^{-1} resultam do processo de geopolimerização nas amostras 4,0NaOH10MSS e 4,0NaOH10MSSA, Gráfico 26, assim Kamseu e outros (2017) dizem que a mudança para um número maior de onda indica o nível de interação química do precursor e a solução ativadora.

Ainda, é possível observar a banda em 706 cm^{-1} atribuída à vibração de flexão da ligação Si-O-Al na amostra 4,0NaOH10MSSA. A banda em 1424 cm^{-1} pode ser relacionada com Na_2CO_3 através da proximidade na região de 1450 cm^{-1} também identificada na amostra 4,0NaOH10MSSA em 1432 cm^{-1} .

A amostra 4,0NaOH10MSS possui banda em 1645 cm^{-1} , que está próxima à região de 1640 cm^{-1} que, segundo Leonelli e Romagnoli (2013), atribuída à flexão da água, o que indica que durante o ensaio houve o consumo da H_2O .

Gráfico 26 - Espectro do FTIR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,0$ - 10 M - SS e SSA



Fonte: Da autora (2017)

Os espectros das amostras de geopolímeros produzidos com o silicato de sódio alternativo (SSA) mostraram a dissolução da cinza da casca de arroz através da ausência do pico característico em 800 cm^{-1} e formação de bandas próximas a 700 cm^{-1} , conferindo uma faixa entre 706 – 714 cm^{-1} que são referentes aos tetraedros dos geopolímeros.

Ainda, todas as amostras de silicato de sódio comercial (SS) e silicato de sódio alternativo (SSA) compreenderam bandas 998 – 1038 cm^{-1} com estiramento assimétrico da Si-O-Si e Si-O-Al, associado ao grau de geopolimerização através da formação do gel.

6 CONCLUSÃO

Foram produzidos silicatos de sódio alternativo a partir da cinza da casca de arroz, na qual foi observado alto teor de sílica amorfa, para produção da solução ativadora. Foram obtidas soluções de silicato com densidades (1,35 a 1,56 g/ml) próximas aos valores do silicato de sódio comercial, sendo os maiores valores observados com o aumento as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e concentração de NaOH. Estas soluções não foram filtradas ou tratadas com ácido, como na literatura. A parâmetro de viscosidade do silicato de sódio alternativo foi equivalente ao silicato de sódio comercial para razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,0 e 3,5; enquanto para razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,0 mostrou maior viscosidade. Quanto ao módulo de sílica observou-se a relação de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ entre 2,05 a 2,42 dentro do limite dos fornecedores nacionais de silicato de sódio (1 a 3,6), contudo, abaixo da faixa (3,30 a 3,45) informada pelo fornecedor do silicato de sódio comercial utilizado como referência. O baixo módulo de sílica podendo ser atribuído à deficiência na dissolução da cinza da casca de arroz.

Foi possível produzir geopolímeros nas razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,0; 3,5 e 4,0 e concentração do álcali de NaOH de 8 e 10 M, utilizando silicato de sódio produzido pela dissolução da cinza em solução alcalina.

Os geopolímeros produzidos com silicato de sódio alternativo obtiveram pequeno incremento aos 28 dias no desempenho mecânico, quando comparados aos geopolímeros produzidos com o silicato de sódio comercial.

Nos espectros dos ensaios de FTIR ficou constatado o processo de geopolimerização das amostras a partir da formação do gel, identificado através do intervalo entre $1001 - 1024 \text{ cm}^{-1}$, atribuídos ao estiramento assimétrico da Si-O-Si e Si-O-Al. Os picos próximos a 700 cm^{-1} identificados nos espectros são referentes aos tetraedros dos geopolímeros, formação dos tetraedros de polímero inorgânico através das vibrações simétricas, e formação de diferentes classes de oligômeros de sílica em função da concentração inicial de NaOH.

Portanto, nesta pesquisa, observou-se que a produção de solução de silicato de sódio utilizando cinza da casca de arroz é viável para produção do geopolímero. Esse processo resulta em menor impacto ambiental, redução de custo e

utilização de fontes alcalinas alternativas como fonte complementar de sílica, para produção de cimentos geopoliméricos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomendam-se para trabalhos futuros:

- Produzir geopolímeros com relação fixa da razão sólido/líquido para controlar a viscosidade do sistema;
- Moldagem dos geopolímeros em corpos de prova de dimensão maior, a fim de melhorar o preenchimento dos moldes;
- Avaliar o comportamento perante critérios de durabilidade de geopolímeros produzidos com silicato de sódio alternativo;
- Realizar ensaios de MEV e DRX para caracterizar a microscopia de geopolímeros produzidos com silicato de sódio alternativo.

REFERENCIAS

ALONSO, S.; PALOMO, A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 25-30, 2001.

ANANTHI, A; GEETHA, D; RAMESH, P. Preparation and Characterization of Silica Material from Rice Husk Ash – An Economically Viable Method. **Chemistry and Materials Research** 8, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004/2004: Resíduos sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

_____. **NBR 6474 NM 23 – Cimento portland e outros Materiais em pó – Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR 15895: Materiais pozolânicos: determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado: método Chapelle modificado**. Rio de Janeiro, 2010.

_____. **NBR NM 76: Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine)**. Rio de Janeiro, 1991.

BARROS, M. V. C. Desenvolvimento de um sistema misto de pasta à base de geopolímero e cimento portland para correção de perda de circulação. **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, Natal, 2013.

L. B. BORTOLATTO, L.; MOREIRA, J.; CONSONI, D.; RIELLA, H.; KUHNEN, N.; MARTINS, M. **Síntese e caracterização da zeólita y a partir de metacaulim**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis/SC. 2014.

BERNAL, A. Activation of Metakaolin/Slag Blends Using Alkaline Solutions Based on Chemically Modified Silica Fume and Rice Husk Ash. **Waste and Biomass Valorization**, v. 3, p. 99-108, 2011.

BIGNO, I. C. Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agroindustriais. **Instituto Militar de Engenharia**, Rio de Janeiro, 2008.

BORGES, P. H. R.; LOURENÇO, T. M. F.; FOUREAUX, A. F. S.; PACHECO, L. S. **Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II)**. Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 14, n. 2, p. 153-168, abr./jun. 2014.

BOSCHI, A.; LOT, A.; MELCHIADES, F. **Efeito das características das matérias-primas de partida no desempenho de geopolímeros**. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016. Águas de Lindóia, SP.

BUCHWALD, A.; VANOOTEGHEM, M.; GRUYAERT, E. E. A. Purdocement: application of alkali-activated slag cement in Belgium in the 1950s. **Materials and Structures**, v. 48, p. 501-511, 2004.

CESARI, V. F. **Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio**. 2015. 128 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

CONCRETE DECOR. **Geopolymer Concrete Shows Extreme Fire-Proof Qualities**. U. S., 2017. Disponível em: <<http://www.concretedecor.net/departments/technology/geopolymer-concrete-shows-extreme-fire-proof-qualities/>>. Acessado em: 12 fev.2017.

CORDEIRO, G.; FILHO TOLEDO, R.; FAIRBAIRN, E.; **Influência da substituição parcial de cimento por cinza ultrafina da casca de arroz com elevado teor de carbono nas propriedades do concreto**. Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 99-107. 2009.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A. Alkali activation of fly ashes . Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Fuel**, v. 84, p. 2048–2054, 2005.

DAFICO, D. A. **Estudo da Dosagem do Concreto de Alto Desempenho Utilizando Pozolanas Provenientes da Casca de Arroz**. Florianópolis, 2001. 191 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633-1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: man-made rocks geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. **Journal of Material Education**, 16, 91-139, 1994.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and applications. **Geopolymer Institute**, 3rd edition, France, 2011.

DENG, M. *et al.* Simple process for synthesis of layered sodium silicates using rice husk ash as silica source. **Journal of Alloys and Compounds**, China, v. 683, p. 412-417, 2016.

DUXSON, P. E. A. The role of inorganic polymer technology in the development of "green concrete". **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1590-1597, 2007.

DUXSON, P. *et al.* Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 832-839, 2005.

FAO (2014), “**The State of Food and Agriculture 2014: Innovation in family farming**”, FAO, Rome. Disponível em: <www.fao.org/3/a-i4040e.pdf>. Acessado em: 12 fev 2017.

FERONE, C. *et al.* Thermally treated clay sediments as geopolymer source material. **Applied Clay Science** **107**, 2015. 195–204.

FERREIRA, M. **Obtenção de silicato de sódio por lixívia alcalina a partir da cinza da casca de arroz (cinza da casca de arroz) para uso como defloculante**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2013, p. 85.

FOLETTTO, E. Conversion of Rice Hull Ash into Soluble Sodium Silicate. **Materials Research**, v. 9, p. 335-338, 2006.

FUTURARC. **Global Change Institute**. Austrália, 2012. Disponível em: <<http://blightanner.com.au/credit/global-change-institute-futurarc/>>. Acessado em: 10 set.2016.

GARCÍA, R. *et al.* The pozzolanic properties of paper sludge waste. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1484–1490, jul. 2008.

GARCÍA LODEIRO, I. *et al.* Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 1, p. 27–32, jan. 2010.

GARCÍA, D.; JURADO, L.; ÁLVAREZ, F.; RAMÍREZ, H. Structural study of geopolymers obtained from alkali-activated natural pozzolan feldspars. **Ceramics International** **43**, 2017. 2606–2613.

GARDOLINSKI, J.; MARTINS FILHO, H.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 30-35, 2003.

GEOPOLYMER INSTITUTE. **70,000 tonnes Geopolymer Concrete for airport**. Austrália, 2014. Disponível em:< <https://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport/>>. Acessado em: 10 set.2016.

GHARZOUNI, A.; JOUSSEIN, E.; SAMET, B.; BAKLOUTI, S.; ROSSIGNOL, S. Effect of thereactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation. **J Non-Cryst Solids** **410**, 2015. 127–34.

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

HARIMA, E. **Estabilização da fase beta e obtenção da fase alfa da cristobalita a partir do resíduo da casca de arroz queimada**. Universidade de São Paulo, 1997, p. 99.

HE, J. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GEOPOLYMERS FOR INFRASTRUCTURAL APPLICATIONS. **University of Mining and Technology**, China, 2012.

HEATH, A.; PAINE, K.; MCMANUS, M. Minimising the global warming potential of clay based geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 78, p. 75-83, 2014.

HUBADILLAH, S. *et al.* A novel green ceramic hollow fiber membrane (CHFM) derived from rice husk ash as combined adsorbent-separator for efficient heavy metals removal. **Ceramics International**, v. 43, p. 4716-4720, 2017.

HWANG, C. L.; HUYNH, T. P. Effect of alkali-activator and rice husk ash content on strength development of fly ash and residual rice husk ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials** **101**, 2015. 1–9.

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2013), **Censo Agropecuário 2013**, Rio de Janeiro.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, p. 257-262, 2000.

KAMSEU, E. *et al.* Substitution of sodium silicate with rice husk ash-NaOH solution in metakaolin based geopolymer cement concerning reduction in global warming. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3050-3060, 2017.

KANIA, E. N.; ALLAHVERDI, A.; PROVIS, J. L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. **Cement & Concrete Composites** **34**, 2012. 25-33.

LONGHI, M. A. Alkali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2015. 184.

MADEJOVA, J; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 410 – 432, 2011.

MANIQUE, M. C. **Caracterização e Utilização da Cinza de Casca de Arroz como Adsorvente na Purificação de Biodiesel de Óleo de Fritura**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MAYER, F.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. XIII SIMPEP. 2006.

MCLELLAN, B. E. A.. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1080-1090, 2011.

MEHTA, P.K. **Rice husk ash - A unique supplementary cementing material**. In: *Advances in Concrete Technology*. CANMET. Ottawa, 1992, p. 407-431.

MING, L. *et al.* Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A Review. **Progress in Materials Science** **83**, 2016.595–629

MOTA, J. *et al.* Estudo comparativo entre o desempenho de argamassas inorgânicas contendo metacaulim – Opções de substituição de parte do cimento e simples adição à mistura. **XI Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas**, 2015. Porto Alegre.

OZER, I; SOYER-UZUN, S. Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. **Ceramics International**, 2015.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P.. Development of Inorganic Polymeric Materials Based on Fired Coal Fly Ash. *Acta Metallurgica Slovaca*, 12 (321 - 327), 2007.

PALOMO, A.; GRUTZEK, M.; BLANCO, M. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323-1329, 1999.

PLASTIC TODAY. **Spray-applied geopolymer liner used in large diameter sewer pipe repair technology**. U. S., 2014. Disponível em: <<https://www.plasticstoday.com/content/spray-applied-geopolymer-liner-used-large-diameter-sewer-pipe-repair-technology/49287936320616>>. Acessado em: 10 set.2016.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

POUHET, R.; CYR, M. Formulation and performance of flash metakaolin geopolymer concretes. **Constructon and building materials** **120**, 2016. 150-160.

PROVIS, J.; BERNAL, S. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, p. 299-327, 2014.

PROVIS, L.; VAN DEVENTER, J. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 2309-2317, 2007.

RAO, K.; PRANAV, D.; ANUSHA, P. Stabilization of Expansive Soil with Rice Husk Ash, Lime and Gypsum - An Experimental Study. **International Journal of Engineering Science and Technology**, Índia, v. 3, p. 8076-8085, 2011.

ROMAGNOLI M.; LEONELLI C., KAMSE E., GUALTIERI M. L. Rheology of

geopolymer by DOE approach. **Construction and Building Materials**. Dipartimento Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università di Modena e Reggio Emilia, Italy, p. 351, 2012.

SANTA, R. Síntese de geopolímeros a partir de cinzas pesadas e metacaulim para avaliação das propriedades de solidificação/imobilização de resíduos tóxicos. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2016, p. 189.

SARKAR, M.; DANA, K.; DAS, S. Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers. **Journal of Molecular Structure**, v. 1098, p. 110 e 118, 2015.

SCHNEIDER, M. *et al.* Sustainable Cement Production: present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n.7, p. 642-650, 2011

SILVA, J. Mecanismo de ação do silicato de sódio como depressor em flotação. **Universidade Federal de Pernambuco**, p. 79, 2011.

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

SINYOUNG, S. *et al.* Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes. **Journal of Environmental Management**, Tailândia, v. 190, p. 53-60, 2017.

SHAF, T. B. INFLUÊNCIA DE MATÉRIAS-PRIMAS NA MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA DE COMPÓSITOS GEOPOLIMÉRICOS. **Instituto Militar de Engenharia**, Rio de Janeiro, 2008.

SORE, S. *et al.* Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash. **Construction and Building Materials**, França, v. 124, p. 301-311, 2016.

STURM, P. *et al.* Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 961-966, 2016.

TCHAKOUTE, H. *et al.* Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 188-194, 2015.

TCHAKOUTÉ, H. *et al.* Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study. **Construction and Building Materials** 114, 2016. 276–289.

TCHAKOUTÉ, H. K. *et al.* Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements. **Journal of Building Engineering**, v. 6, p. 252-261, 2016.

THE ZEOBOND GROUP. **Your Carbon Footprint doesn't have to be set in concrete.** 2017. Disponível em: <http://www.zeobond.com/products-e-crete.html>>. Acessado em: 10 set.2016.

TROCHEZ, J. J.; MEJÍA, R.; RIVERAA, J.; BERNALB, S. Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratios. **Materiales de Construcción** **65**, 2015.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; SCHWARTZMAN, A. The Potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilize Toxic Metals Part II. **Material and Leaching Characteristics, Minerals Engineering**, 1999. 75-91.

VASSALO, A. D. S. É. Obtenção de Geopolímero a partir de Metacaulim Ativo. **Universidade Federal de Minas Gerais**, Belo Horizonte, 2013. 104 f. Dissertação de Mestrado.

WANG, K. *et al.* Effects of the metakaolin-based geopolymer on high-temperature performances of geopolymer/PVC composite materials. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 586-592, 2015.

WANG, T. *et al.* Hydration kinetics, freeze-thaw resistance, leaching behavior of blended cement containing co-combustion ash of sewage sludge and rice husk. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 361-370, 2017.

WBCS. Cement industry calls for long-term policy certainty as it aspires to reduce CO2 emissions by 20-25% by 2030. **WBCSD.ORG**, 2015. Disponível em: <<http://www.wbcds.org/cement-industry-calls-for-long-term-policy-certainty-as-it-aspires-to-reduce-co.aspx>>. Acesso em: 15 Jan 2016.

WELDES, H.H.; LANGE, K.R. Properties of soluble silicates. **Ind. & Eng. Chemistry**, v. **61**, n. 4, p.29-44, 1969.

XU, H.; VAN DEVENTER, J.; JANNIE, S. Geopolymerisation of multiple minerals. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 1131-1139, 2003.

XU, M. X. *et al.* Preparation and characterization of a self-supporting inorganic membrane based on metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science** **115**, 2015. 254-259.

YANG, K.; SONG, J.; ASHOUR, A; LEE, E. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. **Constr. Build. Mater** **22**, 2008. 1981–1989.

YAO, X. *et al.* Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. **Thermochimica**, v. 493, p. 49-54, 2009.

YU, P. *et al.* Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy. **Americam Ceramic Society**, v. 83, p 742 – 748, 1999.

ZENG, S.; WANG, J. Characterization of mechanical and electric properties of geopolymers synthesized using four locally available fly ashes. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 386-399, 2016.

ZHANG, Z. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**, v. 539, p. 23-33, 2012.

ZHANG, Z. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 163-171, 2013.

ZHANG, Z. *et al.* Preparation and characterization of a reflective and heat insulative coating based on geopolymers. **Energy Build** 87, 2015. 220–5.

ZIVICA, V. Effectiveness of new silica fume alkali activator. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, p. 21-25, 2006.