



Universidade Federal de Pernambuco

Centro Acadêmico do Agreste

Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental

Jofre Silva Lima

**EFEITO DA RELAÇÃO MOLAR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ E DAS CONDIÇÕES DE CURA NAS
PROPRIEDADES DE GEOPOLÍMEROS OBTIDOS COM SILICATO DE CINZA DA
CASCA DE ARROZ**

Caruaru, 2018

JOFRE SILVA LIMA

**EFEITO DA RELAÇÃO MOLAR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ E DAS CONDIÇÕES DE CURA NAS
PROPRIEDADES DE GEOPOLÍMEROS OBTIDOS COM SILICATO DE CINZA DA
CASCA DE ARROZ**

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

Área de concentração: Estruturas e Materiais

Orientadora: Prof^a Dr^a Érika Pinto Marinho

Catálogo na fonte:
Bibliotecária – Paula Silva CRB/4 - 1223

L732e Lima, Jofre Silva.
 Efeito da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e das condições de cura nas propriedades de geopolímeros obtidos com silicato de cinza da casca de arroz. / Jofre Silva Lima. – 2018. 95f.: 30 cm.

 Orientadora: Érika Pinto Marinho.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2018.
 Inclui Referências.

 1. Engenharia de estruturas (Brasil). 2. Materiais de construção (Brasil). 3. Estudo de viabilidade (Brasil). 4. Indústria da construção civil – Custos. 5. Ligações químicas. I. Marinho, Érika Pinto (Orientadora). II. Título.

620 CDD (23. ed.)UFPE (CAA 2018-007)

JOFRE SILVA LIMA

**EFEITO DA RELAÇÃO MOLAR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ E DAS CONDIÇÕES DE CURA NAS
PROPRIEDADES DE GEOPOLÍMEROS OBTIDOS COM SILICATO DE CINZA DA
CASCA DE ARROZ**

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

Aprovado em: 22/02/2018.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^º. Dr. Elder Alpes Vasconcelos (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, o princípio, meio e fim de todas as coisas.

Aos meus pais, Jailton e Lúcia, cujo apoio incondicional em todos os momentos, os direcionamentos precisos, pela paciência e por sempre estarem presentes. Por sempre abrirem caminhos para que tudo fosse mais simples. Ao meu irmão Jones, que sempre esteve do meu lado, por sempre ter as palavras necessárias. À minha irmã Hillary, cuja chegada trouxe brilho novo e vigor para nossas vidas.

Aos meus avós maternos, Heleno (in memoriam) e Lourdes (in memoriam) pelo carinho, exemplo e apoio.

A vó Neide (in memoriam) e tio Dindo (in memoriam), cujas partidas durante a execução deste trabalho, embora dolorosas, me impulsionaram para o término.

À professora Érika Pinto Marinho, minha orientadora, pela (muita) paciência, pela dedicação, pelos conselhos preciosos, precisos e pertinentes para a elaboração do trabalho. Obrigado mesmo!

Aos demais professores do PPGECA/UFPE/CAA pelos ensinamentos repassados, essenciais para execução deste trabalho. Em especial aos professores Ana Cecília Vieira da Nóbrega e Elder Alpes Vasconcelos pelos bons conselhos dados durante a qualificação e pelo apoio ainda depois, sempre aptos para me ajudar.

À secretaria do Programa de pós-graduação, nas pessoas de Marcelo e Euclécia por sempre resolverem os problemas burocráticos, com toda a paciência e boa vontade.

Aos amigos veteranos no estudo dos geopolímeros: Priscila, Guilherme e Fábio. Pela ajuda e por sempre tirarem minhas dúvidas. Em especial a Priscila, cuja ajuda fez toda a diferença.

À equipe do laboratório de química: aos técnicos laboratoriais Amanda, Claudete e Wagner e aos químicos Agilson e Henrique pela (muita) paciência e disposição constante para ajuda.

À equipe do laboratório de construção civil: à professora Giuliana Furtado Franca Bono, aos técnicos Everton e Fabíola pelo apoio sempre que necessário.

À equipe do NUPRAR e do laboratório de materiais cimentantes da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, aos professores Antônio Eduardo Martinelli e Dulce Maria de

Araujo Melo, como também a Fátima, Cássia, Alexandre, Elisa, Rodolfo, Ângelo, Marcelo, Paulo Henrique, Rodrigo e Júlio pelos conhecimentos passados e pelos dados obtidos.

Ao CNPq, através do projeto Casadinho/PROCAD, pelo apoio financeiro que viabilizou parte desta pesquisa.

Pelos amigos feitos e reencontrados no PPGECAm. Aos meus amigos em geral, cujo apoio foi essencial para execução deste trabalho. Vocês tornaram a jornada menos árdua e mais divertida.

RESUMO

Geopolímeros são uma classe de materiais cimentantes que demonstram ser uma alternativa ao cimento Portland, devido ao seu baixo teor de emissão de carbono. Para minimizar ainda mais a produção de dióxido de carbono, como também o seu custo, faz-se necessária a procura de novas fontes para obtenção de silicato de sódio, um dos seus principais componentes. Assim, a fim de investigar a viabilidade do uso de cinza de casca de arroz como fonte complementar de sílica na síntese de geopolímeros, foram preparados corpos de prova com diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,0; 3,5 e 4,0), em duas condições de cura (temperatura ambiente e imersa em água a 60°C) e realizados ensaios de desempenho mecânico e de FTIR. Em relação à resistência à compressão, a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou diferenças significativas, com incrementos na resistência com o aumento da relação molar. A fonte complementar de sílica também apresentou influência significativa, com resultados maiores para os moldados com silicato alternativo, para a maioria das amostras. Enquanto as condições de cura não influenciaram significativamente. Para o silicato alternativo produzido com cinza de casca de arroz, melhores resultados de resistência à compressão ($6,33 \pm 0,23$ MPa) foram obtidos na amostra com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4,0 e 60°C aos 7 dias. No ensaio de FTIR foi possível identificar a natureza das ligações químicas e a relação dos parâmetros estudados com a estrutura microestrutural do material produzido.

Palavras-chave: Geopolímeros. Cinza da casca de arroz. Condições de cura. Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

ABSTRACT

Geopolymers are cementitious materials identified as potential candidates for substitution of Portland cement due to the fact that the production of geopolymeric materials generates lower carbon dioxide emission. However, it is possible further reduce carbon emission and costs of production of geopolymers, using alternative materials to substitute the sodium silicate, one of the most important components of geopolymers. Therefore, this study aimed to investigate the feasibility of synthesizing sodium waterglass from rice husk ash and application of this solution as an activator to produce geopolymers. Samples were prepared with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios (3.0, 3.5 and 4.0) and submitted to two different curing conditions (in air at the ambient temperature and immersed in water at 60 °C). After that, their mechanical and spectroscopic properties were characterized. The results showed that the compressive strength was significantly influenced by the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio. The compressive strength increases with the increase of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio. The additional silica source showed a significant influence on compressive strength. The geopolymers produced with sodium waterglass from rice husk showed higher compressive strength for most samples studied. Meanwhile, the curing conditions did not show a significant influence on the compressive strength. For the geopolymers produced with sodium waterglass from rice husk, higher compressive strength results (6.33 ± 0.23 MPa) were obtained in the sample with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio equal to 4.0 and temperature of 60°C at 7 days. In the FTIR spectrum it was possible identify the nature of the chemical bond and the relationship between the studied factors and the microstructure of the new material.

Keywords: Geopolymers. Rice Husk Ash. Curing conditions. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de Geopolimerização	21
Figura 2 – Geopolimerização do Metacaulim em NaOH	24
Figura 3 – Estrutura do geopolímero	62

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1 – Produção da CCA e aplicações	32
Fluxograma 2 – Etapas do Programa Experimental	36
Fluxograma 3 – Esquema da caracterização dos materiais	37
Fluxograma 4 – Esquema dos ensaios realizados nas pastas geopoliméricas	42

LISTA DE FOTOS

Foto 1 – Sistema de produção do silicato alternativo.....	39
---	----

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Comparação entre o modelo de previsão de evolução microestrutural durante a reação de geopolimerização e a condutividade elétrica.....	23
Gráfico 2 – Difratoograma da Cinza da Casca de Arroz.....	48
Gráfico 3 – Difratoograma do Metacaulim	49
Gráfico 4 – FTIR do Metacaulim	50
Gráfico 5 – FTIR da Cinza da Casca de Arroz.....	51
Gráfico 6 – Curva da TG e DTG do Metacaulim.....	52
Gráfico 7 – Curva da TG e DTG da Cinza da Casca de Arroz.....	53
Gráfico 8 – Resultados da Resistência à Compressão	57
Gráfico 9 – Influência da Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na resistência à compressão.....	58
Gráfico 10 – Influência do silicato na resistência à compressão	59
Gráfico 11 – Influência das condições de cura na resistência à compressão	60
Gráfico 12 – FTIR dos geopolímeros com Silicato Tradicional curados a 25°C	62
Gráfico 13 – FTIR dos geopolímeros com Silicato Tradicional curados a 60°C	64
Gráfico 14 – FTIR dos geopolímeros com Silicato Alternativo curados a 25°C	65
Gráfico 15 – FTIR dos geopolímeros com Silicato Alternativo curados a 60°C	67
Gráfico 16 – FTIR dos geopolímeros com Silicato Tradicional	68
Gráfico 17 – FTIR dos geopolímeros com Silicato Alternativo.....	69
Gráfico 18 – FTIR dos geopolímeros curados em temperatura ambiente.....	71
Gráfico 19 – FTIR dos geopolímeros curados imersos em água, em estufa a 60°C.....	72

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais vibrações presentes em materiais geopoliméricos.....	25
Quadro 2 – Aplicações dos geopolímeros	28
Quadro 3 – Materiais que foram utilizados no trabalho	35
Quadro 4 – Ensaio Fisico-químico realizado na caracterização dos silicatos	40
Quadro 5 – Resumo das pastas geopoliméricas produzidas	41
Quadro 6 – Ensaio realizado nas matérias-primas e nos geopolímeros	43
Quadro 7 – Posição de bandas encontradas no metacaulim e suas atribuições em relação às bandas de referência	50
Quadro 8 – Posição de bandas encontradas na cinza da casca de arroz e suas atribuições em relação às bandas de referência	51
Quadro 9 – Posição de bandas encontradas e suas atribuições em relação às bandas de referência geopolímeros com Silicato Tradicional curados a 25°C.....	86
Quadro 10 – Posição de bandas encontradas e suas atribuições em relação às bandas de referência geopolímeros com Silicato Tradicional curados a 60°C.....	87
Quadro 11 – Posição de bandas encontradas e suas atribuições em relação às bandas de referência geopolímeros com Silicato Alternativo curados a 25°C	88
Quadro 12 – Posição de bandas encontradas e suas atribuições em relação às bandas de referência geopolímeros com Silicato Alternativo curados a 60°C	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química dos silicatos.....	40
Tabela 2 – Massa específica dos materiais utilizados	46
Tabela 3 – Área específica dos materiais utilizados.....	47
Tabela 4 – Análise semi-quantitativa por fluorescência de raios-X do metacaulim e da cinza da casca de arroz.....	48
Tabela 5 – Resistência à compressão para o estudo preliminar das condições de cura aos 7 dias	54
Tabela 6 – Resistência à compressão para o estudo preliminar das condições de cura aos 28 dias	55
Tabela 7 – Resistência à compressão para o estudo preliminar das condições de filtragem do silicato alternativo.....	56
Tabela 8 – Resultado da Caracterização dos Silicatos	56
Tabela 9 – Resistência à compressão aos 7 dias.....	85
Tabela 10 – Resistência à compressão aos 28 dias.....	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo Geral.....	18
2.2	Objetivos Específicos.....	18
3	REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1	Geopolímeros	19
3.2	Síntese de Geopolímeros	21
3.3	Precusores Geopoliméricos	26
3.4	Relação Molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	27
3.5	Soluções Ativadoras.....	28
3.6	Cinza da Casca de Arroz.....	31
3.7	Efeito das Condições de Cura em Geopolímeros.....	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1	Materiais.....	35
4.2	Metodologia Experimental.....	35
4.2.1	<i>Caracterização dos materiais</i>	<i>36</i>
4.2.2	<i>Estudo Preliminar para determinação das condições de cura</i>	<i>38</i>
4.2.3	<i>Estudo Preliminar para determinação das condições de produção do silicato com cinza da casca de arroz.....</i>	<i>38</i>
4.2.4	<i>Produção do Silicato Alternativo</i>	<i>39</i>
4.2.5	<i>Caracterização dos Silicatos.....</i>	<i>40</i>
4.2.6	<i>Produção de geopolímeros</i>	<i>40</i>
4.2.7	<i>Ensaio realizados nos geopolímeros.....</i>	<i>41</i>
4.3	Métodos de Caracterização.....	42
4.3.1	<i>Resistência à Compressão</i>	<i>44</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Caracterização dos Materiais	46
5.1.1	<i>Massa Específica</i>	<i>46</i>
5.1.2	<i>Área Específica</i>	<i>46</i>
5.1.3	<i>Composição Química.....</i>	<i>47</i>
5.1.4	<i>Difração de raios-X (DRX).....</i>	<i>48</i>
5.1.5	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>49</i>

5.1.6	<i>Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TGA/DTG)</i>	52
5.2	Estudos preliminares	53
5.2.1	<i>Condições de Cura</i>	54
5.2.1.1	7 dias	54
5.2.1.2	28 dias	54
5.2.2	<i>Silicato alternativo</i>	55
5.3	Caracterização dos Silicatos	56
5.4	Geopolímeros	57
5.4.1	<i>Resistência à Compressão</i>	57
5.4.1.1	<i>Influência da Relação Molar SiO₂/Al₂O₃</i>	58
5.4.1.2	<i>Influência do Silicato</i>	59
5.4.1.3	<i>Influência das Condições de Cura</i>	60
5.4.1.4	<i>Influência da Idade</i>	61
5.4.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	61
5.4.2.1	<i>Influência da Relação Molar SiO₂/Al₂O₃</i>	61
5.4.2.2	<i>Influência das Condições de Cura</i>	68
5.4.2.3	<i>Influência do Silicato</i>	70
6	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS	75
	APÊNDICE	85
	Apêndice A – Médias, desvios padrão e variância para o ensaio de resistência à Compressão	85
	Apêndice B – Principais Bandas Encontradas para o FTIR dos Geopolímeros	86
	ANEXOS	90
	Anexo A – Teste "t" de Welch para o estudo preliminar das amostras de Silicato Filtrado e não filtrado	90
	Anexo B – Análise de Variância para o estudo preliminar das amostras de condição de cura aos 7 dias	92
	Anexo C – Análise de Variância para o estudo preliminar das amostras de condição de cura aos 28 dias	94

1 INTRODUÇÃO

Geopolímeros são uma nova classe de materiais cimentantes descoberta no final dos anos 1970 e devido às suas propriedades, como alta resistência mecânica, resistência à chama e propriedades térmicas e mecânicas, suas aplicações abrangem diversas áreas, desde o uso na construção civil, como substituto do cimento Portland até aplicações na área médica (PEREIRA, 2013; DAVIDOVITS, 2015). Estes materiais são produzidos a partir da polimerização de silício, alumínio e oxigênio para formar uma estrutura tridimensional amorfa (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007).

Os geopolímeros são materiais que demonstram ser uma alternativa ao cimento Portland, por se tratar de um material com uma menor emissão de carbono em sua produção, chegando a emitir 80% menos carbono. E, ainda assim, os concretos geopoliméricos apresentam propriedades semelhantes ou superiores às encontradas no cimento tradicional. Dentre estas, pode-se destacar a sua alta resistência mecânica à compressão, baixa permeabilidade, boa resistência ao ataque químico e ao fogo (TURNER; COLLINS, 2013; YAN; DUAN; REN, 2017).

Para produzir geopolímeros, é necessário que ocorra a reação de polimerização entre um aluminossilicato e uma solução ativadora (AZIMI *et al.*, 2016). Qualquer material que seja rico em alumínio e silício amorfos pode ser utilizado como fonte de aluminossilicato e qualquer solução que propicie um meio altamente alcalino pode ser utilizada como solução ativadora. De acordo com a literatura, diversos fatores podem influenciar as reações de geopolimerização, dentre eles, se destacam a relação molar entre o silício e o alumínio, e as características da solução ativadora, como concentração e o álcali utilizado (XU, 2002). É a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que determina as propriedades finais do geopolímero (DAVIDOVITS, 2005). Estas relações estão relacionadas com as aplicações do material (AZIMI *et al.*, 2016).

A solução ativadora afeta a reação de geopolimerização e o produto final. O álcali utilizado está associado à dissolução do aluminossilicato, a concentração está relacionada com a resistência mecânica do geopolímero (EDUOK, 2016).

O ativador alcalino pode conter também um silicato alcalino, este atua como complemento, para que as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ necessárias sejam obtidas. Habitualmente, emprega-se silicato de sódio comercial. Contudo, dependendo da forma de produção de silicato, a emissão de CO_2 atmosférico pode chegar a proporção de 1,5 kg de dióxido de carbono para cada quilo de solução (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016a). Sendo equivalente a aproximadamente

50% da emissão de carbono associada ao processo de produção de um concreto geopolimérico (NAZARI; SANJAYAN, 2017). Diante disso, a comunidade científica tem buscado encontrar outras formas de obtenção deste silicato a fim de minimizar a produção de CO₂ e, assim, tornar a síntese de geopolímeros mais atrativa. Entre os trabalhos encontrados na literatura, cita-se a produção de silicato a partir de resíduos como resíduos de vidro (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016b), cinza da casca de arroz (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016a) e cinza de folha de bambu (KOW *et al.*, 2014).

A cinza da casca de arroz (CCA) é um resíduo obtido da queima da casca de arroz para obtenção de energia. De acordo com a literatura, a CCA é composta por valores que variam entre 80% e 95% de SiO₂, sendo este silício amorfo (PODE, 2016). Atualmente, a CCA é um pozolana utilizada tanto no Brasil quanto no resto do mundo, sendo comercializada para a adição em pastas, argamassas e concretos de cimento Portland (POUEY, 2006).

A utilização de CCA para produção de silicato alternativo tem se mostrado adequado para produção de geopolímeros (KAMSEU *et al.*, 2017; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016a; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016b; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016c; CAICEDO; RODRÍGUEZ; GUTIÉRREZ, 2015; BOUZÓN *et al.*, 2014). Este trabalho avaliou os efeitos da relação SiO₂/Al₂O₃ e das condições de cura com o silicato obtido através da dissolução da cinza da casca de arroz em uma solução alcalina.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir e estudar o efeito da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,0; 3,5 e 4,0) e da cura nas propriedades de geopolímeros com silicato obtido através da cinza de casca de arroz.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar química, física e microestruturalmente o precursor geopolimérico (metacaulim) e a fonte complementar de silício (cinza de casca de arroz);
- Avaliar o efeito da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para geopolímeros produzidos com silicato de cinza da casca de arroz no desempenho mecânico de geopolímeros;
- Avaliar o efeito da temperatura, condições de cura e tempo de cura no desempenho mecânico de geopolímeros;
- Avaliar o efeito da fonte complementar de silício no desempenho mecânico dos geopolímeros;
- Investigar os aspectos espectroscópicos relacionados relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para geopolímeros produzidos com silicato de cinza da casca de arroz para elucidar aspectos da reação de geopolimerização, como a formação de geopolímeros e a dissolução das matérias-primas;
- Investigar os aspectos espectroscópicos relacionados à temperatura e às condições de cura na reação de geopolimerização;
- Investigar os aspectos espectroscópicos relacionados à fonte complementar de silício na reação de geopolimerização.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Geopolímeros

Geopolímeros são materiais de natureza inorgânica, formados a partir da dissolução de aluminossilicatos em meio alcalino, com ligações poliméricas de Si-O-Al. São uma classe de materiais, descobertos por Joseph Davidovits nos anos 1970, sintetizados por ativação alcalina de aluminossilicatos em temperatura ambiente ou altas temperaturas (YAO *et al.*, 2009; ZANG *et al.*, 2016; DAVIDOVITS, 1989). Os geopolímeros têm uma versatilidade muito grande e suas aplicações potenciais incluem materiais refratários, pedras decorativas, materiais para isolamento térmico, telhas de cerâmica, materiais com aplicações médicas, pastas, argamassas, concretos, compósitos para recuperação e reforço de infraestruturas, materiais de alta tecnologia para interior de aeronaves e automóveis, sistemas de resina de alta tecnologia, materiais de imobilização de contaminantes tóxicos e radioativos e algumas aplicações no campo das artes (DAVIDOVITS, 2015).

Os concretos geopoliméricos demonstram ser uma alternativa de menor consumo de carbono em sua produção, quando comparados aqueles obtidos a partir do cimento Portland. A emissão de dióxido de carbono dos concretos geopoliméricos é 80% inferior, quando comparados aos concretos tradicionais, com cimento Portland. Isto torna os geopolímeros materiais mais atrativos do ponto de vista ambiental. Além disso, os geopolímeros apresentam propriedades semelhantes ou superiores àquelas encontradas no cimento tradicional. Dentre estas, pode-se destacar a sua alta resistência mecânica à compressão, baixa permeabilidade, boa resistência ao ataque químico e ao fogo (TURNER; COLLINS, 2013; YAN; DUAN; REN, 2017).

Por causa da sua alta resistência mecânica, baixo consumo energético e baixa emissão de dióxido de carbono na sua produção, os geopolímeros se tornaram uma alternativa promissora e sustentável ao cimento Portland, dada a enorme demanda por cimento na indústria da construção. Os geopolímeros são também uma maneira efetiva de reciclar e reutilizar vários subprodutos da indústria, que podem ser utilizados como matéria-prima para sua produção (ZHANG *et al.*, 2016).

O concreto produzido a partir do cimento Portland é o segundo material mais utilizado no mundo, perdendo apenas para a água. A produção anual de cimento Portland é de três bilhões

de toneladas. Entretanto, a sua produção gera uma quantidade significativa de dióxido de carbono, uma vez que para produzir 1kg de cimento Portland, é liberado 1kg de CO₂ no meio ambiente e de 5 a 8% da emissão de gases estufa advinda de atividades antropogênicas vem da produção do cimento. Estima-se que esta produção dobrará até 2020 (NAZARI; SANJAYAN, 2017; MEHTA; SIDDIQUE, 2016).

Para que ocorra a síntese de geopolímeros é necessária uma solução alcalina, denominada solução ativadora e uma fonte de alumínio e silício que é transformada em um precursor geopolimérico. Os materiais mais utilizados como fontes de alumínio e silício são metacaulim, cinza volante e escória de alto forno (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007; MAJIDI, 2009).

O aluminossilicato pode ser qualquer composto pozolânico ou fonte de alumínio e sílica que seja facilmente dissolvido em uma solução alcalina e este aluminossilicato atua como um precursor geopolimérico (KHALE; CHAUDHARY, 2007). Os tipos de soluções alcalinas mais utilizadas são: soluções de hidróxidos alcalinos ou uma mistura de soluções de um silicato alcalino e um hidróxido alcalino, estas são as soluções ativadoras (SEVERO *et al.*, 2013).

Os geopolímeros são análogos das zeólitas já que a química envolvida é similar, entretanto os produtos resultantes são diferentes em ordenação da estrutura interna. Durante a geopolimerização, uma vez que o aluminossilicato é misturado com a solução alcalina, é rapidamente formada uma pasta geopolimérica e não há tempo suficiente para formação de uma estrutura cristalina, esta é a principal diferença entre as zeólitas e os geopolímeros. Enquanto as zeólitas apresentam uma estrutura cristalina, os geopolímeros são materiais amorfos (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007).

Diversos fatores podem afetar a reação de geopolimerização, como concentração da solução ativadora, o metal alcalino na solução ativadora, velocidade e tempo de agitação, composição do material precursor, temperatura e condições de cura, pH e os cátions presentes na solução alcalina, tempo de cura, a circulação de ar, a relação molar entre os átomos de silício e alumínio, a relação molar entre o metal alcalino e silício e a relação líquido/sólido (XU, 2002; HE *et al.*, 2016; HOUNSI *et al.*, 2014; KEN; RAMLI; BAN, 2015; PROVIS, 2014; PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; NAZARI; SANJAYAN, 2017; DAVIDOVITS, 2005; DAVIDOVITS, 2015; SEVERO *et al.*, 2013; TIPPAYASAM *et al.*, 2016; YUN-MING *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017; CHENG *et al.*, 2015; OZER; SOYER-UZUN, 2015; LEONG *et al.*, 2016).

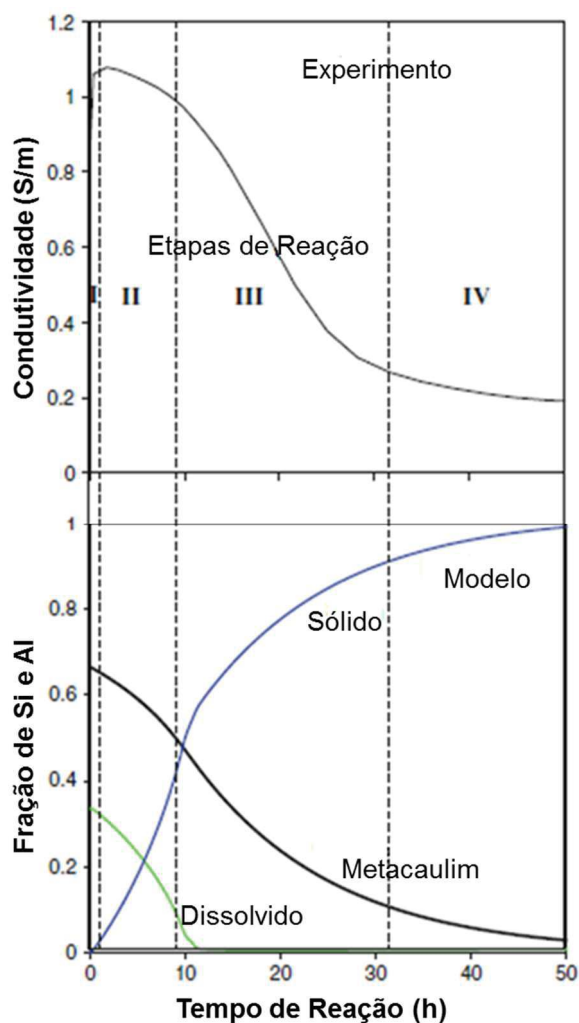
e silício dissolvidos da superfície, quebrar cineticamente a barreira entre a superfície das partículas de Al-Si e a fase de gel, como também acelerar a difusão de complexos de alumínio e silício (XU, 2002; DUXSON *et al.*, 2007).

A formação do gel ocorre simultaneamente com a dissolução e a difusão. Temperatura, pH e o cátion presentes na solução alcalina são os três principais fatores que afetam esta fase. Uma alta temperatura, um alto pH (ou alta concentração da solução ativadora) e um cátion de metal alcalino com um tamanho atômico maior, estimulam a fase de condensação e promovem uma completa geopolimerização (XU, 2002; DUXSON *et al.*, 2007).

A última etapa consiste na secagem e endurecimento do gel. Durante esta etapa nenhuma reação química ocorre, apenas a evaporação da água e a liberação de parte da solução alcalina. E temperatura, umidade e circulação de ar podem determinar se o produto da geopolimerização terá uma alta resistência mecânica ou possuirá rachaduras (XU, 2002; KHALE; CHAUDHARY, 2007; LEMOUGNA *et al.*, 2016).

Modelos matemáticos foram propostos para exemplificar estas etapas. No Gráfico 1, é apresentada uma comparação entre o modelo de previsão de evolução microestrutural durante a reação de metacaulim com uma solução de silicato de sódio e a evolução da condutividade elétrica com tempo de reação, de acordo com as etapas de geopolimerização. Segundo este modelo, podemos perceber a relação entre a mudança da inclinação da curva de condutividade com as mudanças de etapa no modelo. Importante lembrar que, neste caso, as etapas da reação são: I dissolução, II dissolução e reorientação, III difusão, e IV formação do gel (PROVIS, 2014).

Gráfico 1 – Comparação entre o modelo de previsão de evolução microestrutural durante a reação de geopolimerização e a condutividade elétrica

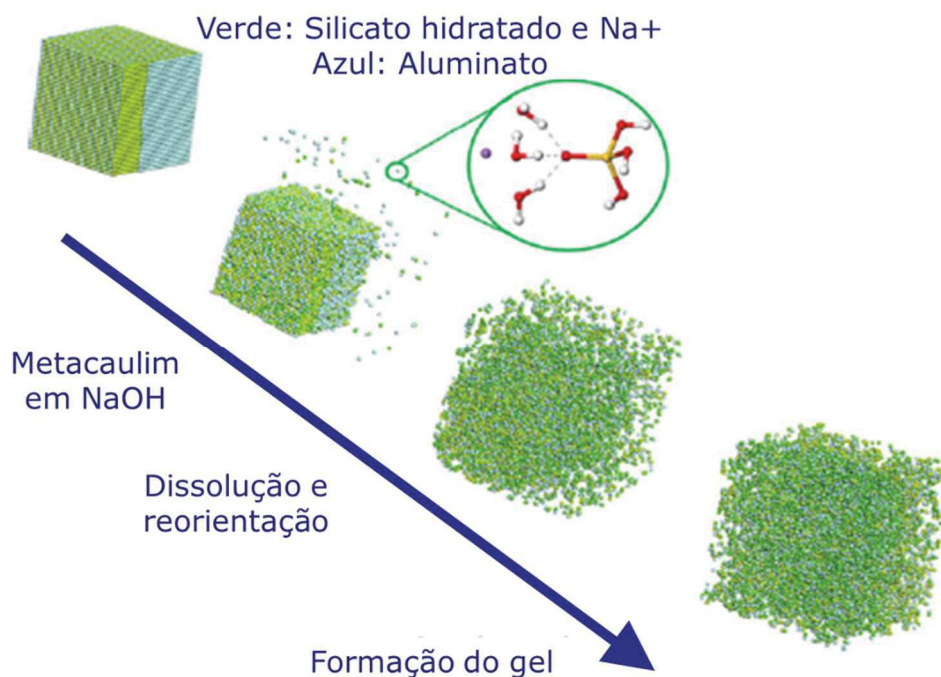


Fonte: O Autor (2018)

Nota: adaptado de Provis (2014)

Na Figura 2, é apresentada a simulação tridimensional de outro modelo, onde é possível reproduzir as características microestruturais fundamentais do processo de reação do metacaulim em hidróxido de sódio: as partículas de metacaulim são atacadas pela solução alcalina, e as partículas de alumínio e silício liberadas pela sua dissolução podem, então, se rearranjar e transformar-se em um gel (PROVIS, 2014).

Figura 2 – Geopolimerização do Metacaulim em NaOH



Fonte: O Autor (2018)

Nota: adaptado de Provis (2014)

A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) tem sido utilizada para evidenciar a formação da rede geopolimérica (REES *et al.*, 2007). Os principais estiramentos relacionados à reação de geopolimerização são sumarizados no Quadro 1.

Na realização de um estudo espectroscópico deste material mais importantes são aquelas relacionadas à formação do geopolímero (entre 950 e 1250 cm^{-1}), com o deslocamento desta banda característica no material geopolimérico formado, em relação àquela encontrada no material aluminossilicato (GOMES *et al.*, 2010; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; BELMOKHTAR *et al.*, 2017).

Os picos em 913 cm^{-1} e 796 cm^{-1} no FTIR do metacaulim, referentes à ligação Al-OH e à ligação simétrica Si-O-Si, respectivamente, são relativos à superfície das partículas sólidas do metacaulim (KANI; MEHDIZADEH, 2017; KAMSEU *et al.*, 2017). O desaparecimento destes picos indica a dissolução destas espécies.

O aparecimento de um pico próximo de 1460 cm^{-1} é atribuído ao fenômeno de efluorescência (formação de Na_2CO_3). A formação destes compostos é o resultado da reação entre o hidróxido de sódio (presente na solução ativadora) e o dióxido de carbono (presente no ar), indica o excesso destes álcalis dentro do sistema, onde o Na^+ interage na formação da rede

geopolimérica compensando as cargas de Al na coordenação tetraédrica (AZEVEDO; STRECKER, 2017; BELMOKHTAR et al., 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

Quadro 1 – Principais vibrações presentes em materiais geopoliméricos

COMPRIMENTO DE ONDA	TIPO DE LIGAÇÃO
3800 – 3450	Vibrações O-H
3200 – 3400	Tipo –OH (H ligado)
1650 - 1600	Vibrações H-O-H
950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
1165	Tensão Assimétrica Si-O-Si
1115 – 1140	Tensão Assimétrica Si-O-Si e Al-O-Si
1077	Tensão Assimétrica Si-O-Si e Al-O-Si
950 – 980	Tensão Si-O (Si-O-R*)
913	Ligação –OH (Al-OH)
882	Tensão Si-O e ligação Si-OH
860 – 880	Tensão Assimétrica Al –O
800	Vibrações de AlO ₄
798	Tensão Simétrica Si-O-Si
727	Tensão Simétrica Si-O-Si e Al-O-Si
620	Tensão Simétrica Si-O-Si e Al-O-Si
561	Tensão Simétrica Al-O-Si
460-470	Ligações Si-O-Si e O-Si-O

Fonte: O Autor (2018)

Nota: Adaptado de García (2013), Liu *et al.* (2016b) e Zhang *et al.* (2016)

3.3 Precursores Geopoliméricos

Os precursores geopoliméricos são aluminossilicatos empregados para dissolução em uma solução alcalina para geração de geopolímeros. Qualquer composto pozolânico ou fonte de alumínio e sílica que seja facilmente dissolvido em uma solução alcalina pode ser empregado como um precursor geopolimérico (KHALE; CHAUDHARY, 2007).

O metacaulim foi o primeiro material utilizado para síntese de geopolímeros (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007; DAVIDOVITS, 1989). O metacaulim é obtido a partir da queima da caulinita em temperatura controlada. O calor ajuda a aumentar a reatividade da caulinita na reação de geopolimerização. A calcinação bem feita da caulinita leva a fases amorfas altamente pozolânicas (YUN-MING *et al.*, 2016). Desde então, outros materiais vêm sendo utilizados para síntese de geopolímeros, estes ricos em alumínio e silício amorfo; como minerais de aluminossilicatos naturais, cinza volante, escória de alto forno, lama vermelha, cinza da casca de arroz e cinza de óleo de palma; sendo a maioria destes resíduos industriais (ZHANG *et al.*, 2016).

Grande parte das características macroscópicas dos geopolímeros fabricados com diferentes aluminossilicatos podem parecer similares. Entretanto, sua microestrutura e propriedades físicas, mecânicas, químicas e térmicas variam em função da matéria-prima utilizada (DUXSON *et al.*, 2007). Por exemplo, os geopolímeros produzidos de matérias-primas calcinadas ou tratadas termicamente (como: metacaulim, cinza volante ou escória de alto forno) costumam apresentar melhores propriedades mecânicas (YUN-MING *et al.*, 2016). E as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ necessárias para atingir a mesma resistência mecânica da cinza volante são diferentes das do metacaulim (AUGHENBAUGH; WILLIAMSON; JUENGER, 2015).

Embora bastante citados na literatura, os resíduos industriais utilizados como precursores para reação de geopolimerização podem apresentar alguns problemas. No caso da cinza volante, apesar do alto teor de silicatos e aluminatos amorfos (ZHANG *et al.*, 2016), existem algumas dificuldades no controle da sua composição química, já que a qualidade da cinza depende do tipo e da qualidade do carvão e das condições de queima da usina (RIABI; NAZARI; GHASEMI, 2012). Assim, a produção da cinza volante é de mais difícil controle do que a produção do metacaulim, já que a cinza volante advém de diversos tipos de processos industriais (AUGHENBAUGH; WILLIAMSON; JUENGER, 2015).

A lama vermelha é um subproduto do processo Bayer de extração de alumínio de minérios de bauxita, e também atrativa para a síntese de geopolímeros, uma vez que é um material rico

em silício e alumínio e tem uma alta alcalinidade (que pode substituir parcialmente o hidróxido alcalino usado na síntese do geopolímero). No entanto, contém elevados níveis de metais tóxicos, como ferro, manganês, cobre, zinco, cádmio, chumbo, cromo e níquel que podem interferir na reação de geopolimerização (ZHANG *et al.*, 2016).

Os geopolímeros produzidos com metacaulim são vistos como um sistema modelo, o qual não envolve a complexidade dos subprodutos industriais, que podem ter variações devido à obtenção e eventuais contaminações (PIRES, 2015). Ainda hoje o metacaulim é o precursor geopolimérico mais utilizado pelos pesquisadores devido à sua elevada taxa de dissolução em meio alcalino e à facilidade de controle da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CESARI, 2015).

3.4 Relação Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

A relação molar entre sílica e alumina é um dos parâmetros mais importantes para a síntese de um geopolímero e afeta diretamente a dissolução, hidrólise e reação de condensação dos geopolímeros. Uma maior dissolução, por exemplo, aumenta a disponibilidade de silício e alumínio para reação química. Enquanto a reação de condensação está diretamente relacionada com os produtos finais da reação (KEN; RAMLI; BAN, 2015; GHARZOUNIA *et al.*, 2016). Portanto, a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ está diretamente relacionada com a aplicação final do geopolímero produzido. Por exemplo, para obras de engenharia com fins estruturais, o valor de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ indicado varia entre 3,3 e 4,5; dependendo da matéria-prima empregada (LEMOUGNA *et al.*, 2016). No Quadro 2, são apresentadas outras aplicações dos geopolímeros de acordo com as relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas.

Outras características também estão relacionadas com a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Geopolímeros com relações entre 2 e 2,5 apresentam menos metacaulim residual que aqueles preparados com relações 3,0; 3,5 e 4,0. Com o aumento das relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, os geopolímeros apresentam um aumento da resistência mecânica, devido ao incremento das ligações Si-O-Si e da sílica residual como reforço. Geopolímeros com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 3$ apresentam uma estabilidade química menor que aqueles com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2,5$; com a presença de eflorescência na superfície, que é atribuída ao alto teor de álcali residual livre (HE *et al.*, 2016).

Como o precursor geopolimérico empregado normalmente é o metacaulim, cuja relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ gira em torno de 1, é preciso o complemento do silício, preferencialmente de forma

solubilizada. Geralmente este complemento ocorre com algum silicato aquoso, como o silicato de sódio (PIRES, 2015).

Quadro 2 – Aplicações dos geopolímeros

RELAÇÃO MOLAR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	APLICAÇÃO
2	• Tijolos • Cerâmicas • Proteção Anti-Fogo
4	• Cimentos e concretos com baixa emissão de CO_2 • Encapsulamento de Resíduos Tóxicos e Radioativos
6	• Proteção Anti-Fogo – Compósitos com Fibras • Equipamentos para Fundição • Compósitos Resistentes ao Fogo de 200°C a 1000°C • Ferramentas para Aeronáutica (<i>Titanium process</i>)
>6	• Selantes para Indústria – 200°C a 600°C • Ferramentas para Aeronáutica (<i>SPF Aluminium</i>)
40 –70	• Resistente ao Fogo e a altas temperaturas – Compósitos com Fibras

Fonte: O Autor (2018)

Nota: Adaptado de Davidovits (2005)

3.5 Soluções Ativadoras

A solução ativadora é um dos mais importantes fatores na geopolimerização, controlando os mecanismos iniciais da reação, dissolvendo a alumina e a sílica presentes no precursor, promovendo as demais etapas da reação (EDUOK, 2016). Um meio altamente alcalino é necessário para ativar o silício e o alumínio presentes no precursor o que permite transformar uma estrutura parcial ou totalmente vítrea em um material muito compacto. Estes álcalis vêm de soluções ativadoras (KHALE; CHAUDHARY, 2007; SEVERO *et al.*, 2013).

Qualquer solução que propicie um meio altamente alcalino pode ser utilizada como ativador alcalino, no caso das soluções ativadoras, elas podem ser classificadas da seguinte forma, onde M representa qualquer metal alcalino (PETERMANN; SAEED; HAMMOND, 2010):

- Hidróxidos de metais alcalinos, MOH
- Sais de ácidos fracos, M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF
- Silicatos, $M_2O * nSiO_3$
- Aluminatos, $M_2O * nAlO_3$
- Aluminossilicatos, $M_2O * nAl_2SO_3 * (2-6) SiO_2$
- Sais de ácidos fortes, M_2SO_4

Os mais utilizados são hidróxidos de metais alcalinos ou uma combinação de um hidróxido de um metal alcalino com um silicato (EDUOK, 2016). O hidróxido alcalino se apresenta na forma MOH, onde M é qualquer metal alcalino. Embora possam ser empregados quaisquer metais da Família IA, os mais utilizados são os hidróxidos de Sódio (NaOH) e/ou Potássio (KOH) (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007). E a solução de silicato funciona para complementar o silício, para que se obtenham as proporções SiO_2/Al_2O_3 para cada tipo de utilização ou propriedade desejada (SEVERO *et al.*, 2013).

O tipo de cátion do hidróxido envolvido na reação afeta o desenvolvimento microestrutural do sistema. A habilidade de dissolução é, geralmente, associada com a resistência à compressão dos geopolímeros. Os aluminossilicatos são dissolvidos mais facilmente em hidróxido de sódio do que em hidróxido de potássio. Entretanto, os geopolímeros produzidos com potássio apresentam uma resistência à compressão 42% maior que aqueles produzidos com sódio (YUN-MING *et al.*, 2016). Isso porque a presença do íon K^+ aumenta a desordem na fase gel (ZHANG *et al.*, 2017).

A concentração do álcali é o mais importante fator de geopolimerização. Um aumento na concentração do ativador aumentará a velocidade de reação, gerando um material menos poroso e mais resistente. Entretanto, existe uma concentração limite, a partir da qual acontece o efeito inverso. O excesso de hidroxilas causará a precipitação do gel antecipadamente, resultando em um geopolímero com uma menor resistência (EDUOK, 2016).

A solubilidade do aluminossilicato aumenta com o aumento da concentração do íon hidróxido. Altas concentrações de NaOH resultam em alta resistência à compressão. Entretanto para o KOH, parece que a resistência do geopolímero cresce até a concentração 10M e decresce

em concentrações entre 10M e 15M, provavelmente devido ao excesso de íons K^+ na estrutura (KHALE; CHAUDHARY, 2007; HOUNSI *et al.*, 2014).

Em geral, pode-se afirmar que o íon OH^- age como catalisador da reação e o cátion de metal alcalino age como elemento formador da estrutura, balanceando a carga negativa da estrutura transportada pelo tetraedro de alumínio (DUXSON *et al.*, 2007).

Para geopolímeros com alta resistência mecânica, em alguns casos, é necessária a complementação do silício, inserindo um silicato alcalino na solução ativadora (MAJIDI, 2009). Estudos mostram que a utilização de uma solução alcalina advinda de uma combinação de um silicato alcalino e um hidróxido alcalino é mais reativa que aquela composta apenas por um hidróxido alcalino (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009).

A incorporação de silicatos com a solução ativadora, com a utilização dos silicatos de sódio e potássio contribui com a cinética das reações durante a ativação, melhorando o desempenho mecânico nas primeiras idades e as características estruturais. (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007). Entretanto, excesso de silicato no sistema pode reduzir a resistência mecânica porque reduz a evaporação de água e dificulta a formação da estrutura geopolimérica (EDUOK, 2016). Em geral, os ativadores com base sódio são mais usais devido à sua disponibilidade, baixo custo e alta reatividade. No entanto, silicatos e hidróxidos de potássio são mais recomendados para aplicações em alta temperatura (TIPPAYASAM *et al.*, 2016).

Os impactos ambientais dos geopolímeros estão diretamente associados com a produção do silicato alcalino. Para se ter uma ideia, a produção do silicato de sódio tradicional envolve a queima de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e quartzo (SiO_2) em temperaturas entre 1400 e 1500°C, gerando uma grande quantidade de CO_2 como produto secundário. Essa necessidade energética para produção do silicato reduz significativamente a sua sustentabilidade, emitindo 1,5 kg de dióxido de carbono para cada quilo de solução (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016a; KAMSEU *et al.*, 2017). A emissão de carbono advinda da produção do silicato de sódio equivale a quase metade de toda emissão de carbono de um concreto geopolimérico (NAZARI; SANJAYAN, 2017).

Por esta razão, novos materiais vêm sendo estudados como alternativa mais sustentável para a obtenção de silicatos, como resíduos de vidro (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016b), cinza de folha de bambu (KOW *et al.*, 2014), microsilica (CAICEDO; RODRÍGUEZ; GUTIÉRREZ, 2015), nanossilica (RODRÍGUEZ *et al.*, 2013) e cinza da casca de arroz (KAMSEU *et al.*, 2017; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016a; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016b; CAICEDO; RODRÍGUEZ; GUTIÉRREZ, 2015).

Dentre eles, um que vem se mostrando como bastante promissor é a cinza da casca de arroz. Devido ao seu alto teor de silício amorfo na composição química e por ser um resíduo de

muito gerado por todo mundo. Diversos estudos (KAMSEU *et al.*, 2017; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016a; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016b; TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016c; CAICEDO; RODRÍGUEZ; GUTIÉRREZ, 2015; BOUZÓN *et al.*, 2014; MEJÍA; GUTIÉRREZ; PUERTAS, 2013; LONGHI, 2015; GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017) apontam o silicato obtido através da CCA como um ativador alcalino eficiente para produção de geopolímeros.

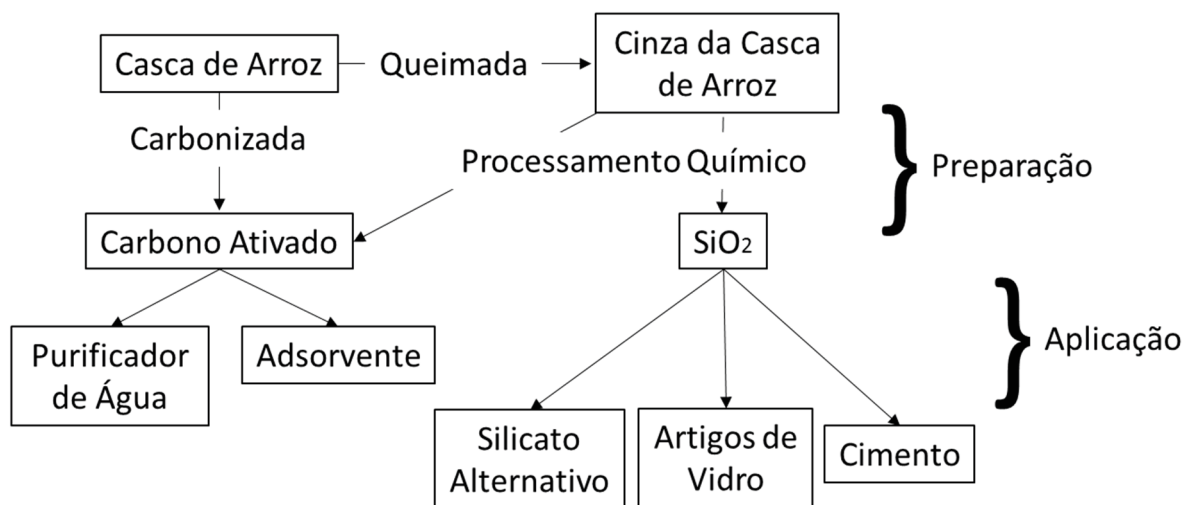
3.6 Cinza da Casca de Arroz

O arroz é um dos alimentos mais consumidos do mundo. A sua produção global no ano de 2014 foi de 741,3 milhões de toneladas. Neste mesmo ano o Brasil ocupou a 9ª colocação dentre os produtores deste grão, com mais de 12 milhões de toneladas de arroz com casca, gerando aproximadamente 2,4 milhões de toneladas de casca de arroz, convertidos em 485 mil toneladas de Cinza da casca de arroz (CCA) (PODE, 2016).

A CCA é obtida a partir da queima da casca de arroz para geração de energia. Para se ter uma ideia, 1 tonelada de arroz com casca produz aproximadamente 200 kg de casca, algo entre 80 e 110 kg de farelo, dependendo do grau de moagem, e de 680 a 730 kg de arroz branco. De 18 a 20% do peso da casca de arroz é convertido em CCA após a incineração. Esta é composta basicamente de sílica amorfa (80-95%), com traços de CaO, MgO, K₂O, Al₂O₃, Fe₂O₃ e Na₂O (PODE, 2016). Este alto teor de sílica na CCA deriva da membrana sílico-celulósica que se forma pela polimerização do ácido monossilícico (H₄SiO₄) quando a água evapora da estrutura da planta (PIRES, 2015). No Fluxograma 1, é mostrado um resumo da produção da CCA e de algumas das suas aplicações.

Diversos estudos têm sido feitos com a utilização de resíduos na obtenção de silicatos alternativos. Em um destes, com silicatos alternativos de sódio e potássio gerados a partir da nanossílica comparados com os silicatos comerciais de sódio e potássio concluiu que a resistência mecânica dos silicatos alternativos ficou inferior àquela encontrada nos silicatos tradicionais para as idades de 2 e 28 dias. Entretanto, para a idade de 60 dias, os resultados de resistência se mostraram similares. Quando comparados os álcalis, tanto as amostras com os silicatos tradicionais quanto nas amostras com silicatos alternativos, o silicato de sódio apresentou os melhores resultados para resistência mecânica em todas as idades (RODRIGUÉZ *et al.*, 2013).

Fluxograma 1 – Produção da CCA e aplicações



Fonte: O Autor (2018)

Nota: Adaptado de Liu *et al.* (2016a)

Um estudo comparativo entre o silicato de sódio comercial e dois silicatos de sódio alternativos gerados a partir de cinza da casca de arroz (no primeiro a cinza utilizada foi obtida por queima controlada em laboratório enquanto no segundo foi utilizada uma cinza comercial) concluiu que a cinza da casca de arroz pode ser utilizada como fonte de silicato, independentemente do tipo de queima. A cinza obtida por queima controlada se apresenta como um material amorfo, enquanto a cinza comercial contém também fases cristalinas. O estudo afirmou que tanto a sílica amorfa quanto a cristalina presentes na cinza tem a possibilidade de participar do processo de ativação alcalina. Entretanto, a resistência à compressão do geopolímero obtido com o silicato comercial se mostrou superior ao demais, independente do material aluminossilicato. Enquanto os geopolímeros obtidos com o silicato alternativo da cinza comercial mostrou resultados inferiores. Os materiais aluminossilicatos utilizados foram a cinza volante, a escória de alto e uma mistura de ambos (MEJÍA; GUTIÉRREZ; PUERTAS, 2013).

Uma pesquisa comparou a produção de silicato a partir de cinza de casca de arroz, cinza de casca de arroz moída e quartzo. Concluiu que o tempo de refluxo que dissolveu mais o silício da cinza da casca de arroz em hidróxido de sódio foi igual a 120 min e que os valores de resistência à compressão encontrados com o silicato alternativo são similares àqueles encontrados com o silicato comercial (BOUZÓN *et al.*, 2014).

Outro estudo concluiu que, embora o silicato tradicional produza, em geral, geopolímeros com resistência à compressão superior aos encontrados nos geopolímeros produzidos com silicato obtido pela cinza da casca de arroz, essa redução é aceitável pelo processo de produção

do silicato da cinza da casca de arroz ter menos custo energético e menor emissão de carbono. Neste trabalho nas misturas com menor relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ observou-se um valor muito próximo ou superior de resistência à compressão para o uso do silicato alternativo. Para estudo utilizou-se cinza pesada e lodo de caulim calcinado como aluminossilicatos (LONGHI, 2015).

Em um outro estudo com soluções híbridas de silicato alternativo de CCA e silicato de sódio tradicional, a melhor solução de silicato encontrada foi de 25% de silicato de sódio tradicional com 75% de silicato alternativo produzido através de CCA juntamente com o hidróxido de sódio. Foram estudados os hidróxidos de sódio em concentrações 8M, 10M e 12M, com relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,1$ (KAMSEU *et al.*, 2017).

3.7 Efeito das Condições de Cura em Geopolímeros

A cura está relacionada com todas as etapas da geopolimerização, e como consequência, com a resistência mecânica e a porosidade do geopolímero formado (XU, 2002; KHALE; CHAUDHARY, 2007). Os parâmetros envolvidos nas condições de cura são temperatura, umidade e circulação de ar. A cura aquecida melhora as propriedades dos geopolímeros, sendo a temperatura mínima 30°C, temperatura que pode ser obtida por condições ambientais em climas tropicais (LLOYD; RANGAN, 2010).

A elevação da temperatura de cura acelera a dissolução das partículas, a difusão e a formação do gel. Como consequência, ocorre a diminuição do tempo de pega, diminuição da porosidade e um acréscimo na resistência mecânica a medida que a temperatura é aumentada. Entretanto, estudos mostram que existe um valor limite no qual não ocorrem incrementos significativos de resistência à compressão (LEMOUGNA *et al.*, 2016; MUÑIZ-VILLARREAL *et al.*, 2011).

Um estudo com geopolímeros à base de metacaulim concluiu que 60°C é a temperatura ótima para a cura de geopolímeros. E que a cura em temperaturas superiores a 60°C mostrou-se prejudicial a longo prazo, com aumento da porosidade e uma diminuição na resistência à compressão. O estudo foi realizado com uma cura inicial de 40°C por 2h e uma segunda cura de 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 75°C e 90°C por 24h (MUÑIZ-VILLARREAL *et al.*, 2011).

Um outro estudo com geopolímeros à base de cinza volante mostrou que a cura em estufa com temperaturas de até 80°C proporciona um incremento na resistência à compressão com o aumento da temperatura de cura. Este estudo foi realizado com cura em temperatura ambiente (28°C) e em estufa nas temperaturas 40°C, 60°C e 80°C (NGUYEN *et al.*, 2017).

O tempo de cura aquecida também influencia as características dos geopolímeros. Em um estudo com tempos de cura aquecida variando de 4 a 96 horas concluiu-se que o tempo de cura afeta a resistência à compressão do geopolímero final. Ou seja, ocorre um aumento na resistência à compressão com o aumento do tempo. Entretanto, o ganho de resistência após o tempo de 24h foi apenas moderado. Portanto, em termos práticos, o tempo de cura não deve ser superior a 24h (LLOYD; RANGAN, 2010).

As condições de cura também afetam as propriedades dos geopolímeros. Um estudo comparativo com cura aquecida seca e com vapor concluiu que a resistência à compressão do concreto geopolímero curado a seco é aproximadamente 15% maior que o do concreto geopolímero curado com vapor nas mesmas temperaturas (LLOYD; RANGAN, 2010).

Outro estudo comparou a cura em autoclave (a 210°C e 2,0 MPa por 8h), a vapor (100°C por 7 dias) e submersa em água (por 2 e 28 dias) e concluiu que a cura em autoclave apresenta valores de resistência à compressão aos 28 dias maiores que os demais e que a cura a vapor apresenta maior resistência que a cura submersa. Neste estudo, inicialmente as amostras foram curadas em temperatura ambiente (20°C) por 16h. E após a cura em autoclave e a vapor, as amostras foram novamente curadas em temperatura ambiente até o momento do ensaio (YAZICI *et al.*, 2009).

Um outro estudo mostrou que a cura submersa em água melhora de maneira significativa as propriedades mecânicas dos geopolímeros, apresentando resultados melhores de resistência à compressão aos 90 dias quando comparada à cura em autoclave. E que esta seria a cura mais recomendada para geopolímeros (LIEW; SOJOBI; ZHANG, 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizado metacaulim como precursor geopolimérico; a cinza da casca de arroz e uma solução de silicato de sódio como fontes alternativas de silício. Hidróxido de sódio foi utilizado como solução ativadora juntamente com as fontes de silício. Os produtos utilizados foram todos de uso comercial, cuja procedência está apresentada no Quadro 3.

Quadro 3 – Materiais que foram utilizados no trabalho

MATERIAL	PROCEDÊNCIA
Metacaulim	Metacaulim do Brasil, Indústria e Comércio LTDA
Silicato de Sódio Neutro R3342	Diatom
Hidróxido de Sódio com pureza assegurada de 97% no mínimo	Química Moderna
Cinza da Casca de Arroz (Silroz 325)	Marina Tecnologia LTDA

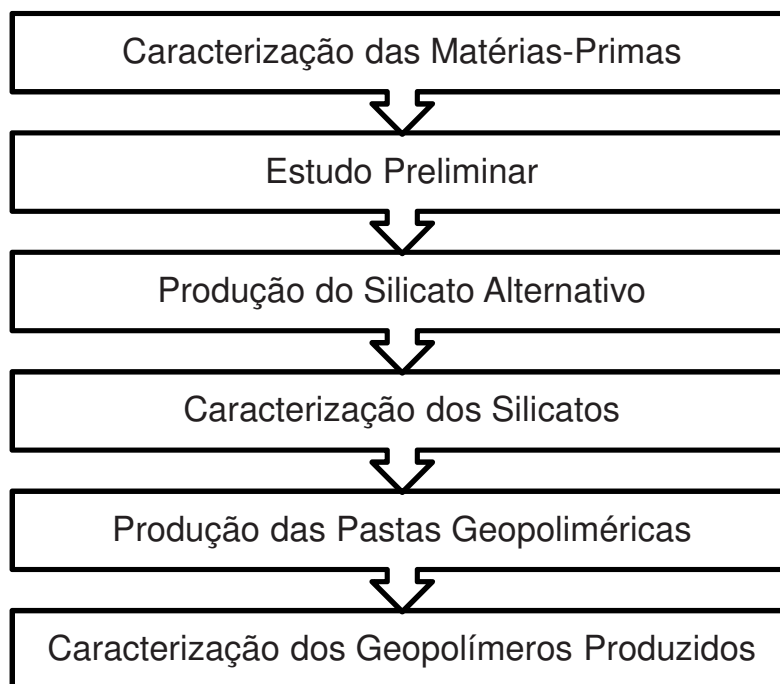
Fonte: O Autor (2018)

4.2 Metodologia Experimental

A metodologia experimental foi elaborada de acordo com os objetivos geral e específicos definidos para esta pesquisa, a fim de contribuir no desenvolvimento de uma nova alternativa para o silicato de sódio tradicional utilizado em geopolímeros.

A metodologia foi dividida em etapas, conforme o Fluxograma 2. O desenvolvimento desta pesquisa foi realizado nos Laboratórios de Química e Construção Civil da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) do Campus Acadêmico do Agreste (CAA), Caruaru/PE e no laboratório do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

Fluxograma 2 – Etapas do Programa Experimental

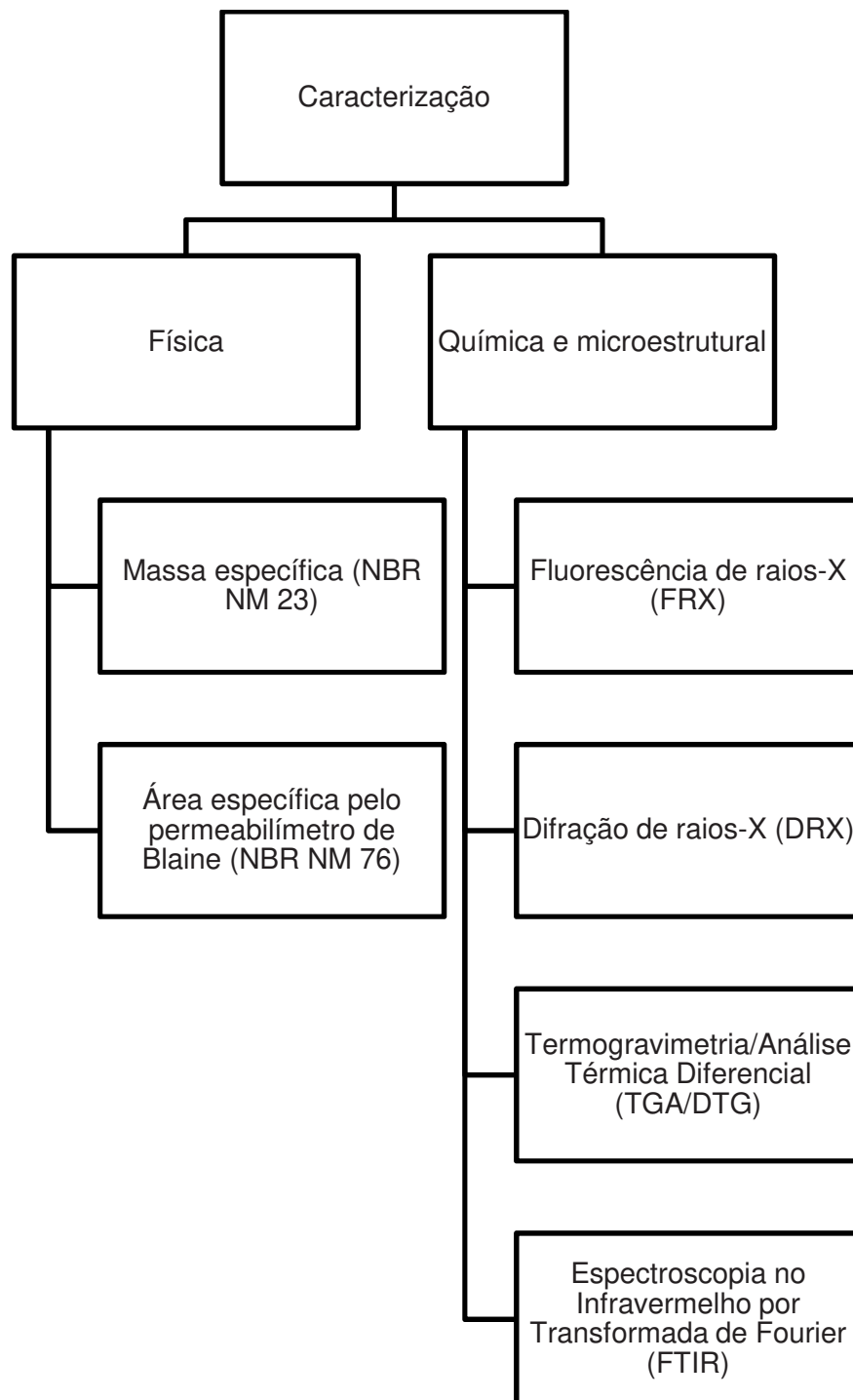


Fonte: O Autor (2018)

4.2.1 Caracterização dos materiais

Foram realizados ensaios de caracterização química, física e microestrutural do precursor geopolimérico, o metacaulim, e da fonte alternativa de silício, a cinza de casca de arroz. No Fluxograma 3, é apresentado um resumo das caracterizações que foram feitas.

Fluxograma 3 – Esquema da caracterização dos materiais



Fonte: O Autor (2018)

4.2.2 Estudo Preliminar para determinação das condições de cura

Para este estudo, foi realizado o ensaio de resistência à compressão aos 7 e 28 dias em pastas geopoliméricas com o metacaulim como precursor e uma solução de silicato de sódio e hidróxido de sódio como solução ativadora. Foi utilizada a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,5; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 1 e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 10 em diversas condições de cura para as idades de 7 e 28 dias. Foram escolhidas as duas condições de cura com melhor desempenho mecânico no ensaio de resistência à compressão como as condições de cura a serem realizadas no trabalho.

A cura foi feita totalmente em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), imersa em água por uma hora em estufa a 60°C e 80°C (denominadas 60°C úmida e 80°C úmida, respectivamente) e em estufa sem água por uma hora a 60°C e 80°C (denominadas 60°C seca e 80°C seca, respectivamente). A partir da segunda hora até o momento do ensaio, a cura ocorreu sem água a temperatura ambiente. O ensaio foi realizado com corpos de prova cilíndricos com dimensões 25x50 mm, confeccionados em PVC, em prensa hidráulica manual Solotest 1.509.230 com capacidade útil de 20.000 kgf. (196 kN) e menor divisão de 10 kgf.

4.2.3 Estudo Preliminar para determinação das condições de produção do silicato com cinza da casca de arroz

Para este estudo, foi realizado o ensaio de resistência à compressão aos 7 dias em pastas geopoliméricas com o metacaulim como precursor e uma solução de hidróxido de sódio com cinza de casca de arroz como solução ativadora. Foram utilizadas as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 1 e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 10 em cura ambiente para a idade de 7 dias. O silicato alternativo foi testado nas condições filtrado e não filtrado. A solução foi filtrada com filtro JP40 – faixa branca, com filtração a vácuo. O ensaio de resistência à compressão foi realizado com corpos de prova cilíndricos com dimensões 25x50 mm, confeccionados em PVC, em prensa hidráulica manual Solotest 1.509.230 com capacidade útil de 20.000 kgf. (196 kN) e menor divisão de 10 kgf.

4.2.4 Produção do Silicato Alternativo

O processo de produção do silicato alternativo consistiu na mistura entre cinza da casca de arroz, hidróxido de sódio e água em um sistema de refluxo por 2 horas à temperatura de 90°C. Foi utilizado um evaporador rotativo a vácuo com banho modelo TE-211 da marca Tecnal, a temperatura constante e rotação controlada de 2 rpm, com aquecimento a óleo (Foto 1).

O tempo de refluxo foi definido de acordo com um estudo feito da dissolução da sílica presente na cinza da casca de arroz, que concluiu que a melhor dissolução ocorreu para o tempo de 120 min (BOUZÓN *et al.*, 2014).

O novo silicato foi desenvolvido para que as relações $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ fossem mantidas iguais ao silicato de sódio tradicional de referência. Na Tabela 1, é mostrada a composição química do silicato de sódio tradicional comercial, de acordo com os dados do fabricante e a composição química esperada, de acordo com as composições dos materiais de partida, do silicato de sódio alternativo.

Foto 1 – Sistema de produção do silicato alternativo



Fonte: O Autor (2018)

Tabela 1 – Composição química dos silicatos

Óxidos	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	outros	PF
Silicato de Sódio Tradicional (SS)	30,00	9,00	-	-	61,00	-	-
Silicato Alternativo da Cinza da Casca de Arroz (SCCA)	29,03%	8,71%	1,25%	0,30%	59,02%	1,70%	3,48%

Fonte: O Autor (2018)

4.2.5 Caracterização dos Silicatos

Os silicatos de sódio podem ser completamente identificados por duas propriedades escolhidas dentre densidade, concentração de álcalis, módulo de sílica e viscosidade (WELDES; LANGE, 1969). Por isso, para este estudo foram realizados ensaios para caracterização dos silicatos (SS e SCCA) de viscosidade dinâmica, densidade específica e pH (Quadro 4).

Quadro 4 – Ensaios Físico-químicos realizados na caracterização dos silicatos

Parâmetro	Equipamento
Densidade Específica	Método do Picnômetro LQ (UFPE/CAA)
Viscosidade Dinâmica	Viscosímetro rotacional Brookfield dv-e, com limite de leitura em 5000 cP, com haste nº 5. LQ (UFPE/CAA)
pH	pHmetro de bancada Jenway 3510, em temperatura de 22,5°C LQ (UFPE/CAA)

Fonte: O Autor (2018)

4.2.6 Produção de geopolímeros

Foram produzidas pastas geopoliméricas com o metacaulim como precursor e a cinza da casca de arroz e uma solução de silicato de sódio como fontes alternativas de silício. Hidróxido de sódio foi utilizado como solução ativadora juntamente com as fontes de silício. Foram utilizadas as razões molares SiO₂/Al₂O₃ igual a 3,0; 3,5 e 4,0; Na₂O/Al₂O₃ igual a 1 e H₂O/Na₂O igual a 15.

A cura das amostras ocorreu, inicialmente, ao ar em temperatura ambiente (25°C) e em estufa a 60°C imersas em água por uma hora e então foram curados ao ar em temperatura ambiente da segunda hora até o momento do ensaio; para as idades de 7 e 28 dias. Foram produzidos 3 corpos de prova de cada tipo de mistura. Um resumo das misturas está relatado no Quadro 5.

Quadro 5 – Resumo das pastas geopoliméricas produzidas

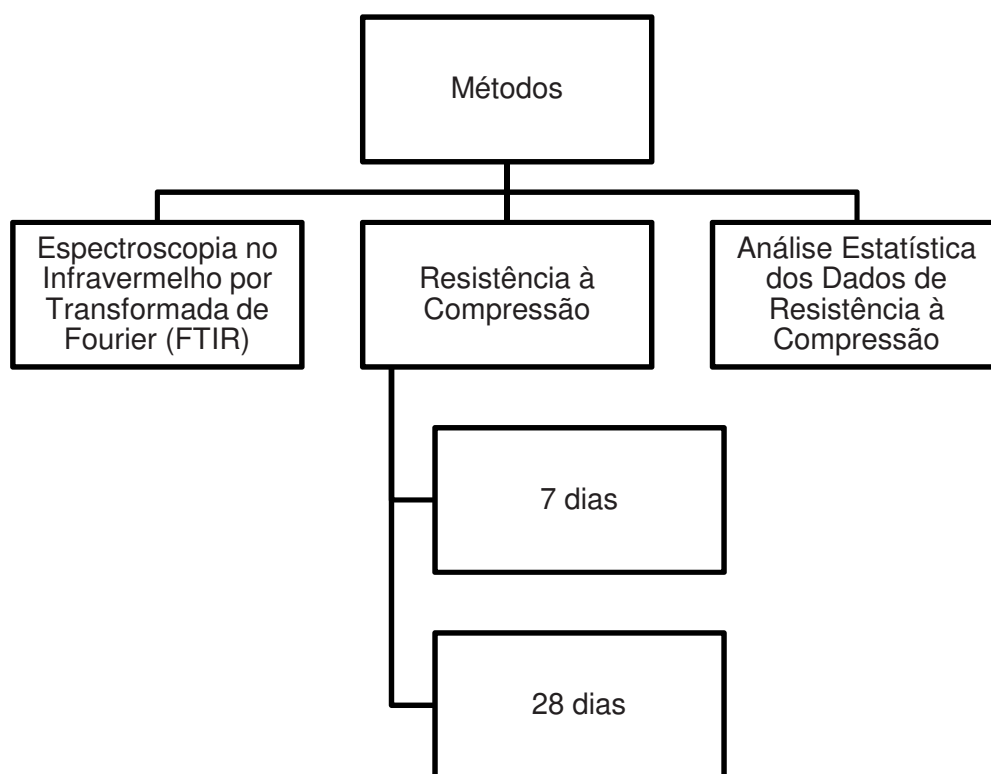
AMOSTRA	RELAÇÃO MOLAR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	SILICATO UTILIZADO	CONDIÇÃO DE CURA
3,0SS25	3,0	Silicato de Sódio Comercial (SS)	Ao ar, em temperatura ambiente (25°C)
3,0SS60	3,0	Silicato de Sódio Comercial (SS)	Em estufa, imersa em água, a 60°C, na primeira hora
3,0SCCA25	3,0	Silicato Alternativo da Cinza da Casca de Arroz (SCCA)	Ao ar, em temperatura ambiente (25°C)
3,0SCCA60	3,0	Silicato Alternativo da Cinza da Casca de Arroz (SCCA)	Em estufa, imersa em água, a 60°C, na primeira hora
3,5SS25	3,5	Silicato de Sódio Comercial (SS)	Ao ar, em temperatura ambiente (25°C)
3,5SS60	3,5	Silicato de Sódio Comercial (SS)	Em estufa, imersa em água, a 60°C, na primeira hora
3,5SCCA25	3,5	Silicato Alternativo da Cinza da Casca de Arroz (SCCA)	Ao ar, em temperatura ambiente (25°C)
3,5SCCA60	3,5	Silicato Alternativo da Cinza da Casca de Arroz (SCCA)	Em estufa, imersa em água, a 60°C, na primeira hora
4,0SS25	4,0	Silicato de Sódio Comercial (SS)	Ao ar, em temperatura ambiente (25°C)
4,0SS60	4,0	Silicato de Sódio Comercial (SS)	Em estufa, imersa em água, a 60°C, na primeira hora
4,0SCCA25	4,0	Silicato Alternativo da Cinza da Casca de Arroz (SCCA)	Ao ar, em temperatura ambiente (25°C)
4,0SCCA60	4,0	Silicato Alternativo da Cinza da Casca de Arroz (SCCA)	Em estufa, imersa em água, a 60°C, na primeira hora

Fonte: O Autor (2018)

4.2.7 Ensaios realizados nos geopolímeros

Para o ensaio de compressão foram confeccionados 3 corpos de prova cilíndricos (25x50 mm) ensaiados aos 7 e 28 dias em prensa hidráulica manual Solotest 1.509.230. Os dados de resistência à compressão foram submetidos à análise estatística, para uma melhor compreensão dos resultados. Como também foi realizado o ensaio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, conforme mostrado no Fluxograma 4.

Fluxograma 4 – Esquema dos ensaios realizados nas pastas geopoliméricas



Fonte: O Autor (2018)

4.3 Métodos de Caracterização

As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas a partir de análises físico-química e microestrutural a fim de compreender suas características, assim como realizar a adequada proporção para produzir os geopolímeros à base de tais materiais. No Quadro 6, são apresentadas as análises realizadas para a caracterização dos materiais. Algumas dessas análises também foram utilizadas para a caracterização dos geopolímeros produzidos.

Quadro 6 – Ensaios realizados nas matérias-primas e nos geopolímeros

Técnica	Objetivo	Equipamento	Condições Experimentais
Massa Específica	Obtenção da massa específica das matérias-primas, de acordo com a ABNT NBR NM 23:2001	Frasco Volumétrico de Le Chatelier LQ (UFPE/CAA)	-
Área Específica (Blaine)	Obtenção da área específica das matérias-primas, de acordo com a ABNT NBR NM 76:1998	Permeabilímetro de Blaine LCC (UFPE/CAA)	-
Fluorescência de Raios-X (FRX)	Identificação dos elementos químicos na composição química das matérias-primas. A partir dela são determinadas as proporções entre os materiais.	Shimadzu EDX-720/800HS NUPPRAR (UFRN)	-
Difração de raios-X (DRX)	Caracterização qualitativa da estrutura cristalina das matérias-primas. A partir dela é feita a identificação dos compostos cristalinos	Shimadzu XRD-6000 NUPPRAR (UFRN)	Com radiação CuK α (40 kV/30 mA), velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 10 a 80° 2 θ

Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TGA/DTG)	Acompanha a variação de massa de uma amostra, em função de incrementos de tempo ou temperatura.	TA Instruments SDT Q500 NUPPRAR (UFRN)	Sendo realizado em atmosfera de ar com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 900 °C.
Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	Identificação dos grupos funcionais através da vibração dos átomos no infravermelho	Shimadzu Prestige-21 LQ (UFPE/CAA)	as amostras em pó foram misturadas com KBr e comprimidas em pastilhas, varridas na faixa espectral em 4000 para 400 cm ⁻¹ .
Resistência à Compressão	Determinação da resistência à compressão aos 7 e 28 dias	Prensa manual Solotest 1.509.230 LCC (UFPE/CAA)	Capacidade útil de 20.000 kgf. (196 kN) e menor divisão de 10 kgf

Fonte: O Autor (2018)

4.3.1 Resistência à Compressão

Resistência de um material é a sua capacidade de resistir a algum tipo de tensão sem rompimento ou deformação excessiva. É uma propriedade inerente ao tipo de material e é determinada por um ensaio específico. O ensaio de resistência à compressão, em especial, é um dos mais usuais para caracterização mecânica de materiais cimentantes (HIBBELER, 2006).

Para este estudo, o ensaio de resistência à compressão foi realizado no estudo preliminar e nos geopolímeros produzidos. Todos os ensaios foram realizados com corpos de prova cilíndricos com dimensões 25x50 mm confeccionados em PVC, em prensa hidráulica manual Solotest 1.509.230 com capacidade útil de 20.000 kgf. (196 kN) e menor divisão de 10 kgf, no Laboratório de Construção Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Campus Agreste.

Depois de coletados os dados, foi realizado um tratamento estatístico, de acordo com os tipos de dados obtidos. Para o estudo preliminar do silicato, havia apenas dois grupos de amostras (não filtrado e filtrado). Neste caso, o teste “t” de Welch é a técnica indicada, pois este teste é utilizado para avaliar se há diferença significativa entre as médias de duas populações pequenas (WELCH, 1947).

Para o estudo preliminar das condições de cura, foi utilizado a Análise de Variância simples (Anova – Fator Único), este teste é utilizado quando se pretende avaliar dados que envolvam três ou mais populações através de um só fator, neste caso as condições de cura. Utilizou-se esta ferramenta estatística para investigar se existe diferença significativa entre as populações (DEVORE, 2010). Toda a análise estatística foi feita com intervalo de confiança de 95%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Materiais

5.1.1 *Massa Específica*

Na Tabela 2, são mostrados os resultados da massa específica do metacaulim e da cinza da casca de arroz. O valor encontrado para massa específica do metacaulim é similar àqueles encontrados por Diffo e outros (2015).

O valor para massa específica da cinza da casca de arroz é similar ao encontrado por outros autores (KAMSEU *et al.*, 2017; HABEEB; MAHMUD, 2010). Kamseu e outros (2017) utilizaram a cinza de casca de arroz também para a produção de pastas geopoliméricas.

Tabela 2 – Massa específica dos materiais utilizados

Material	Massa específica (g/cm ³)
Metacaulim	2,53
Cinza da casca de arroz	2,16

Fonte: O Autor (2018)

5.1.2 *Área Específica*

As propriedades dos geopolímeros são afetadas pela área específica das matérias-primas, já que esta propriedade está diretamente relacionada com a reatividade de um material (LIEW *et al.*, 2011). Na Tabela 3, são mostrados os resultados da área específica do metacaulim e da cinza da casca de arroz.

O valor para área específica medida pelo método de Blaine para o metacaulim é similar à encontradas por Diffo e outros (2015). Para a cinza da casca de arroz, o valor é similar ao encontrado por Siddique (2007).

Tabela 3 – Área específica dos materiais utilizados

Material	Área específica (m ² /kg)
Metacaulim	1242,31
Cinza da casca de arroz	1671,89

Fonte: O Autor (2018)

5.1.3 Composição Química

Na Tabela 4, consta a análise química que foi realizada por fluorescência de raios-X para o metacaulim e a cinza da casca de arroz. O metacaulim foi utilizado como precursor geopolimérico, ou seja, é a fonte de aluminossilicatos (SiO₂ e Al₂O₃), necessários para que ocorra a síntese dos geopolímeros. Observa-se, então que o metacaulim empregado neste estudo apresenta 53,06% de sílica (SiO₂) e 36,50% de alumina (Al₂O₃). Similar aos valores encontrados na literatura (DIFFO *et al.*, 2015; HUSEIEN *et al.*, 2016; GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017; MEHTA; SIDDIQUE, 2016).

A cinza da casca de arroz (CCA) atuou como fonte complementar de silício para a fabricação do silicato alternativo. Constatou-se que a CCA possui 80,00% de sílica, necessária para que as relações SiO₂/Al₂O₃ propostas neste trabalho. Este valor está dentro dos valores esperados e encontrados na literatura, que vão de 80 a 95% de SiO₂ (PODE, 2016; GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017).

A cinza da casca de arroz apresenta um percentual de óxido férrico superior àquele encontrado no metacaulim e que não é encontrado no silicato comercial. A presença de ferro em geopolímeros é um assunto pouco estudado. Mas é provável que sua presença seja importante para reação de geopolimerização (NAZARI; SANJAYAN, 2017). Para precursores ricos em ferro, pode haver uma interação estrutural entre o ferro e a estrutura geopolimérica. O ferro funcionaria como substituto do alumínio dentro dos locais octaédricos (GOMES *et al.*, 2010; GOMES *et al.*, 2014). Um estudo sugere que para a resistência à compressão, a relação atômica silício/alumínio seria semelhante à relação atômica silício/(alumínio+ferro) para os precursores ricos em ferro (GOMES *et al.*, 2014).

Tabela 4 – Análise semi-quantitativa por fluorescência de raios-X do metacaulim e da cinza da casca de arroz

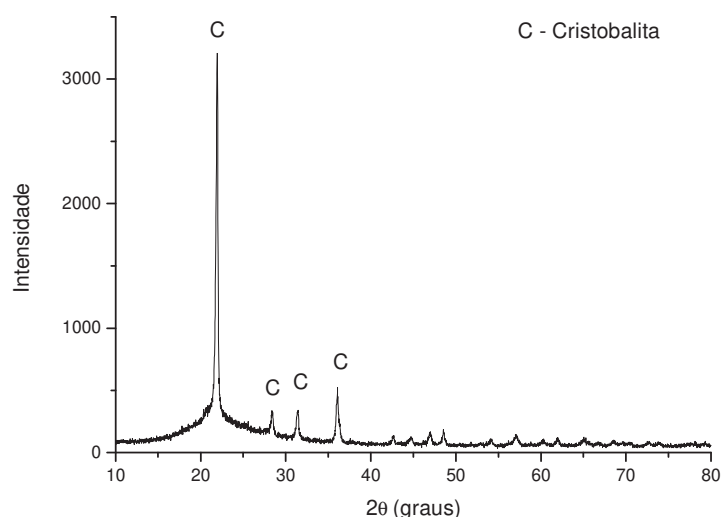
Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	SO ₃	Outros	PF	Umidade
Metacaulim	53,06%	36,50%	1,36%	0,86%	0,27%	0,42%	-	-	1,37%	2,15%	1,18%
CCA	80,00%	0,00%	3,44%	1,14%	-	0,82%	2,85%	1,34%	0,82%	9,59%	2,41%

Fonte: O Autor (2018)

5.1.4 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos Gráficos 3 e 4 mostram a composição mineral das matérias-primas usadas neste estudo. A cinza de casca de arroz (Gráfico 2) apresenta-se, basicamente, como um material amorfo, apenas com os picos característicos da cristobalita, similar aos encontrados por Mejía, Gutiérrez e Puertas (2013) e Siddique (2007). Cristobalita é uma das formas de sílica livre, juntamente com o quartzo e a tridimita. A presença de cristobalita indica que a queima da cinza da casca de arroz foi realizada a altas temperaturas, durante muito tempo de combustão (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Gráfico 2 – Difratograma da Cinza da Casca de Arroz

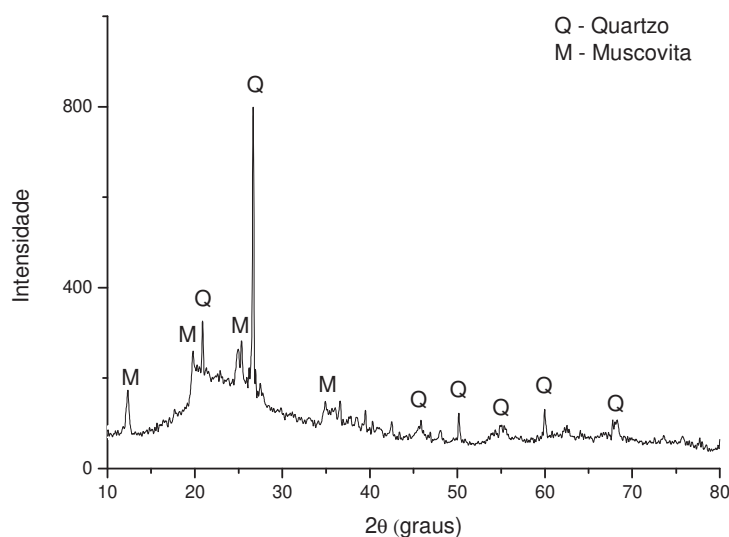


Fonte: O Autor (2018)

A cristobalita é a forma de sílica presente usualmente na cinza da casca de arroz (IBRAHIM; HELMY, 1980). Mesmo depois da geopolimerização, estudos (SHINOHARA; KOHYAMA, 2014; YAHYA *et al.*, 2015) indicam a presença do pico cristalino correspondente

à cristobalita em geopolímeros com cinza da casca de arroz. Indicando que a cristobalita provavelmente não participa das reações de geopolimerização.

Gráfico 3 – Difratoograma do Metacaulim



Fonte: O Autor (2018)

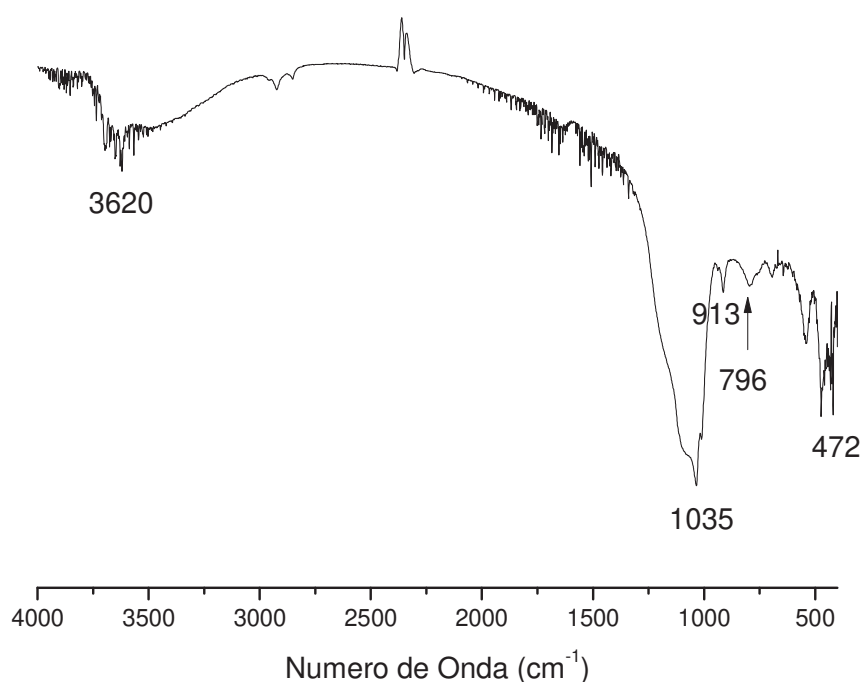
O metacaulim (Gráfico 3) também se apresenta como um material amorfo, com picos cristalinos correspondentes ao quartzo e à muscovita, similar ao encontrado por outros autores (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; LANCELLOTTI *et al.*, 2013). Tanto o quartzo quanto a muscovita não participam das reações de geopolimerização. O quartzo atua apenas como enchimento, aumentando a resistência mecânica do material produzido, enquanto a muscovita facilita a transferência de carga da fase gel (geopolímero) para a fase fíler (quartzo). (YOUSEFI; MAJIDI, 2011; MELO *et al.*, 2017).

5.1.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

No Gráfico 4, são apresentadas as bandas de absorção no infravermelho do metacaulim e no Quadro 7 é feita uma comparação entre as bandas encontradas em relação àquelas de referência (GARCÍA, 2013). As bandas indicam a presença de silício amorfo em comprimentos de onda 1035 cm^{-1} , 796 cm^{-1} e 472 cm^{-1} . E de alumínio amorfo nos comprimentos 1035 cm^{-1} e 913 cm^{-1} . Enquanto a banda em 3620 cm^{-1} está relacionada à deformação do agrupamento OH.

Os picos em 913 cm^{-1} e 796 cm^{-1} no FTIR do metacaulim (Gráfico 4), referentes à ligação Al-OH e à ligação simétrica Si-O-Si podem estar relacionados ao quartzo, de acordo com os dados obtidos no ensaio de difração de raios X (Gráfico 3) (KANI; MEHDIZADEH, 2017; KAMSEU *et al.*, 2017).

Gráfico 4 – FTIR do Metacaulim



Fonte: O Autor (2018)

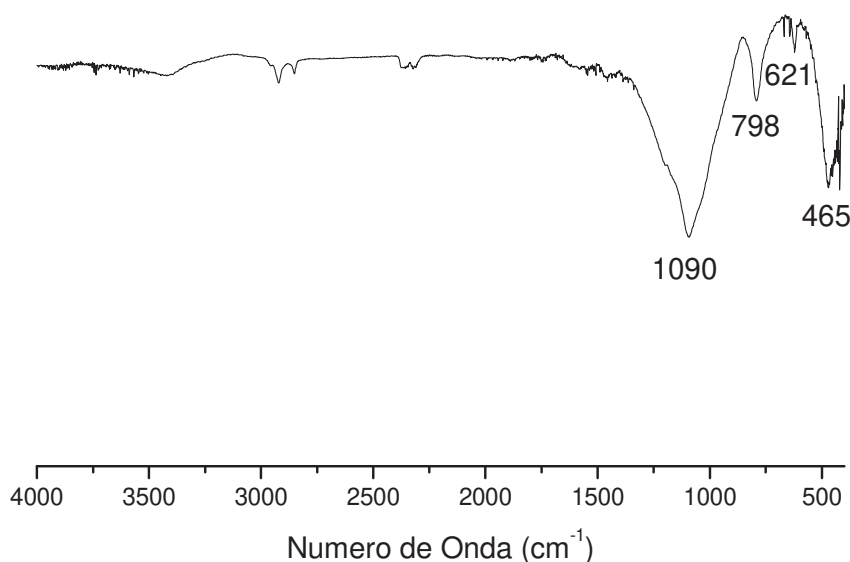
Quadro 7 – Posição de bandas encontradas no metacaulim e suas atribuições em relação às bandas de referência

Posição das bandas medidas (cm^{-1})	Posição das bandas de referência (cm^{-1})	Atribuição (GARCÍA, 2013)
3620	3800 – 3450	Vibrações O-H
1035	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
913	913	Ligação –OH (Al-OH)
796	798	Tensão Simétrica Si-O-Si
472	460-470	Ligações Si-O-Si e O-Si-O

Fonte: O Autor (2018)

No Gráfico 5, são apresentadas as bandas de absorção no infravermelho da cinza da casca de arroz e é feita uma comparação entre as bandas encontradas em relação às aquelas de referência no Quadro 8 (GARCÍA, 2013). As bandas indicam a presença de silício amorfo em comprimentos de onda 1090 cm^{-1} , 798 cm^{-1} , 621 cm^{-1} e 465 cm^{-1} . Os picos em 798 cm^{-1} e 621 cm^{-1} no FTIR da cinza da casca de arroz, ambos, referentes à ligação simétrica Si-O-Si (provavelmente cristobalita, de acordo com os dados obtidos no ensaio de difração (Gráfico 2) são relativos à superfície das partículas sólidas da cinza da casca de arroz (KANI; MEHDIZADEH, 2017).

Gráfico 5 – FTIR da Cinza da Casca de Arroz



Fonte: O Autor (2018)

Quadro 8 – Posição de bandas encontradas na cinza da casca de arroz e suas atribuições em relação às bandas de referência

Posição das bandas medidas (cm^{-1})	Posição das bandas de referência (cm^{-1})	Atribuição (GARCÍA, 2013)
1090	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
798	798	Tensão Simétrica Si-O-Si
621	620	Tensão Simétrica Si-O-Si e Al-O-Si
465	460-470	Ligações Si-O-Si e O-Si-O

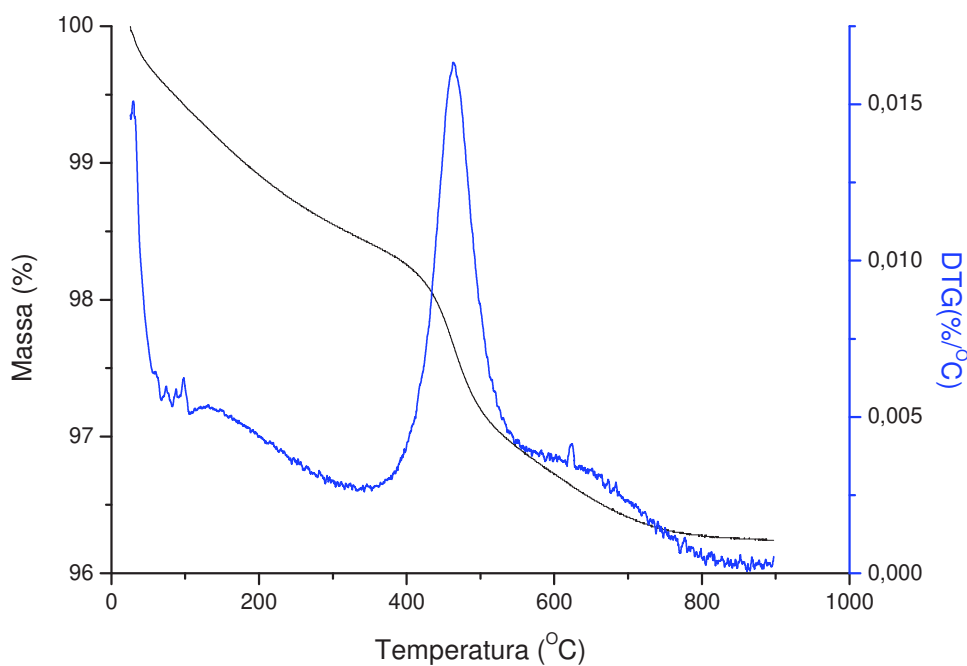
Fonte: O Autor (2018)

5.1.6 Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TGA/DTG)

Ao analisar a curva do metacaulim (Gráfico 6), observa-se uma perda de massa com o aumento da temperatura. No entanto, a taxa de perda de massa não é constante. Quanto à energia envolvida no processo (DTG), os resultados mostram dois eventos. O primeiro termina em 100°C e está relacionado com a liberação de água e o resultado da perda de massa está próximo àquele encontrado no ensaio de umidade (Tabela 4), esta água continua a evaporar até 300°C. E o segundo evento está próximo a 400°C está relacionado com a decomposição de fases com elevado teor de carbono, que ocorre entre as temperaturas de 350°C e 800°C (LONGHI, 2015) e a perda de massa está próximo ao valor encontrado no ensaio de perda ao fogo (Tabela 4).

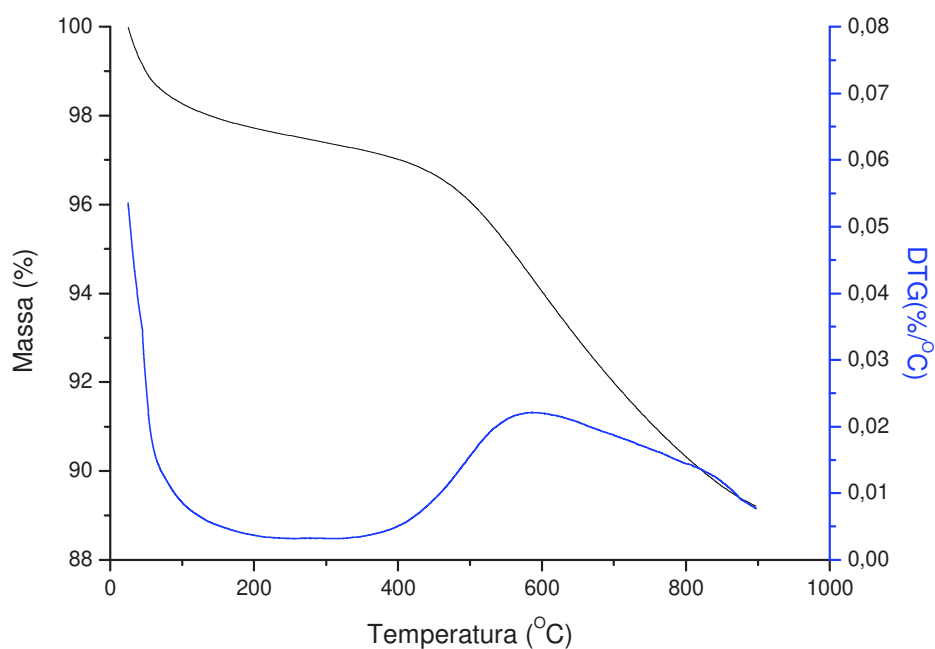
Ao analisar a curva da cinza da casca de arroz (Gráfico 7), observa-se uma perda de massa com o aumento da temperatura. Da mesma maneira que no metacaulim são observados dois eventos. Um relacionado à evaporação de água, terminando em 100°C e outro relacionado à decomposição de carbono, iniciado a 450°C. Os valores de perda de massa estão próximos aos encontrados nos ensaios de umidade e perda ao fogo (Tabela 4).

Gráfico 6 – Curva da TG e DTG do Metacaulim



Fonte: O Autor (2018)

Gráfico 7 – Curva da TG e DTG da Cinza da Casca de Arroz



Fonte: O Autor (2018)

5.2 Estudos preliminares

Os estudos preliminares foram divididos em duas partes: na primeira foram estudadas cinco condições de cura para um geopolímero padrão, nas idades de 7 e 28 dias. A partir destes dados, foram escolhidas as duas condições de cura que obtiveram as melhores médias de resistência à compressão.

Na segunda parte, foi estudado impacto da filtragem do silicato na resistência à compressão de pastas geopoliméricas. Foi moldado um geopolímero com as mesmas relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ para a idade de 7 dias.

5.2.1 Condições de Cura

5.2.1.1 7 dias

Foram moldados corpos de provas com a mesma pasta geopolimérica, com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,5; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 1 e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 10, em seguida, na primeira hora, foram submetidos a diferentes condições de cura: ao ar, em temperatura ambiente (25°C), à temperatura de 60°C seco em estufa, à temperatura de 60°C imerso em água na estufa, à temperatura de 80°C seco em estufa e à temperatura de 80°C imerso em água na estufa.

Na Tabela 5, são mostrados os valores de resistência à compressão para os cinco tipos de cura. Pode-se observar que as maiores médias foram obtidas para as condições ambiente e 60°C úmido, com valores de resistência à compressão iguais a 3,06 MPa e 2,45 MPa.

Tabela 5 – Resistência à compressão para o estudo preliminar das condições de cura aos 7 dias

condição	Média	Desvio padrão
AMBIENTE (25°C)	3,06	1,70
60°C SECO	2,13	0,58
60°C UMIDO	2,45	0,88
80°C SECO	1,86	0,12
80°C UMIDO	1,60	0,42

Fonte: O Autor (2018)

Para uma melhor compreensão dos dados, foi realizada uma análise de variância (ANOVA). Nela pode-se constatar que não houve diferença significativa entre os valores médios da resistência à compressão para as diferentes condições de cura ($F=1,78$ e $p=18,92\%$).

5.2.1.2 28 dias

Foram moldados corpos de prova nas mesmas condições daqueles ensaiados para 7 dias. Os resultados de resistência à compressão para os cinco tipos de cura são mostrados na Tabela 6. E para uma melhor compreensão dos dados, foi realizada uma análise de variância (ANOVA). Nela pode-se constatar que não houve diferença significativa entre os valores médios da resistência à compressão para as diferentes condições de cura ($F=1,98$ e $p=17,33\%$).

Tabela 6 – Resistência à compressão para o estudo preliminar das condições de cura aos 28 dias

Condição	Média	Desvio padrão
AMBIENTE (25° C)	8,12	1,42
60°C SECO	5,06	2,19
60°C UMIDO	7,59	1,44
80°C SECO	5,73	0,31
80°C UMIDO	6,79	1,80

Fonte: O Autor (2018)

Dentre os dados obtidos, as maiores médias de resistência à compressão estão na condição ambiente (25°C) e 60°C em cura imersa em água por 1h. Esses resultados ratificaram aqueles obtidos no resultado de resistência à compressão aos 7 dias. Sendo estas as duas condições de cura escolhidas por apresentar melhor desempenho. A partir destes dados, para a realização do estudo com o silicato alternativo.

Esses resultados, em relação à temperatura e condição de cura, estão de acordo com aqueles obtidos na literatura, onde a temperatura ótima é de 60°C (MUÑIZ-VILLARREAL *et al.*, 2011) e a condição ótima, dentre as duas, é a imersa em água (LIEW; SOJOBI; ZHANG, 2017).

Muñiz-Villarreal *et al.* (2011) encontraram os valores de resistência à compressão de $7,032 \pm 1,009$ MPa para a temperatura de 30°C e $17,867 \pm 1,009$ MPa para temperatura de 60°C (maior valor encontrado de resistência à compressão para este estudo). O estudo foi realizado com uma cura inicial de 40°C por 2h e uma segunda cura em diferentes temperaturas por 24h.

5.2.2 Silicato alternativo

Na Tabela 7, são mostrados os valores de resistência à compressão de geopolímeros produzidos com silicato de cinza de casca de arroz com e sem filtração. Foi realizado o teste “t” de Welch com os dados obtidos dessas amostras, e observou-se o valor da probabilidade $p=0,3472$, superior a 0,05. De acordo com esse teste, conclui-se que não há diferenças significativas entre as médias dos grupos comparados. Assim, está satisfeita a hipótese de homogeneidade entre os tratamentos.

Tabela 7 – Resistência à compressão para o estudo preliminar das condições de filtragem do silicato alternativo

CONDIÇÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
NÃO FILTRADO	4,64	1,80
FILTRADO	5,23	1,85

Fonte: O Autor (2018)

Portanto, foi escolhida a não filtragem do silicato da cinza da casca de arroz, por se tratar de um processo a mais na produção do mesmo, que não traria diferenças estatísticas na resistência à compressão do material formado.

5.3 Caracterização dos Silicatos

O resultado de densidade dos silicatos (Tabela 8) mostra que o Silicato Alternativo da Cinza da Casca de Arroz (SCCA) apresenta uma densidade específica superior àquela encontrada no Silicato de Sódio Comercial (SS). O resultado é esperado e ocorre, provavelmente, devido a presença de material sólido advindo da cinza da casca de arroz.

O resultado de viscosidade dinâmica dos silicatos (Tabela 8) mostra que o SS possui uma maior viscosidade que o SCCA. A viscosidade do SS está dentro da faixa informada pelo fabricante para este silicato específico (DIATOM, 2018). Embora o SCCA possua uma viscosidade dinâmica diferente daquela encontrada no silicato de sódio comercial utilizado neste estudo, esta ainda se assemelha à viscosidade dinâmica encontrada em outros silicatos comerciais (DIATOM, 2018).

Os valores de pH encontrados neste estudo para o SS e SCCA são bastante similares, o que demonstra que ambos possuem uma grande capacidade para a dissolução de sílica e alumina, devido à sua alta alcalinidade.

Tabela 8 – Resultado da Caracterização dos Silicatos

	Silicato de Sódio Comercial (SS)	Silicato Alternativo da Cinza da Casca de Arroz (SCCA)
Densidade (g/mL)	1,56	1,68
Densidade (°Be)	52,17	58,56
Viscosidade (cP)	796	196
pH	12,66	12,60

Fonte: O Autor (2018)

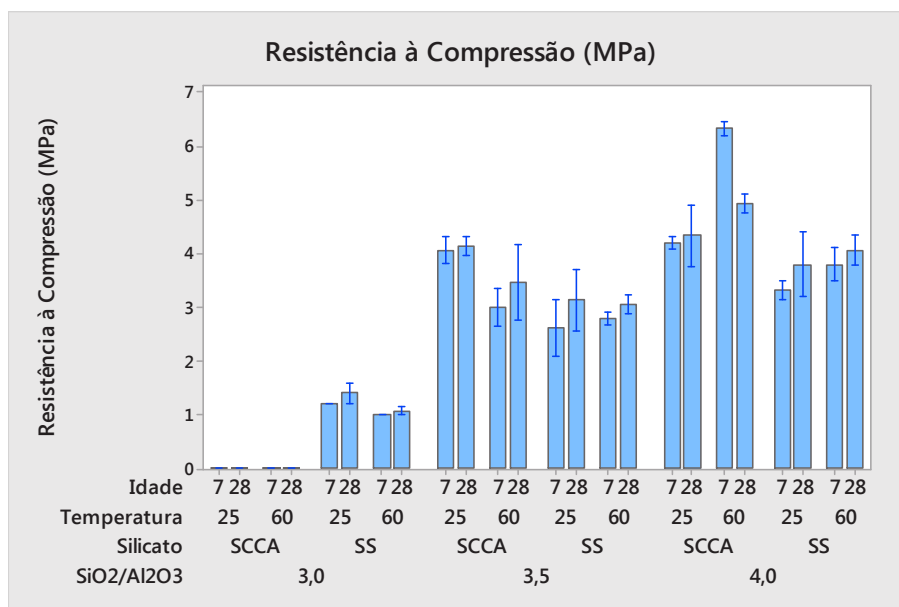
5.4 Geopolímeros

5.4.1 Resistência à Compressão

Neste trabalho foram moldados geopolímeros com as razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 3,0; 3,5 e 4,0; utilizando o silicato de sódio tradicional (SS) e o silicato de sódio alternativo da cinza da casca de arroz (SCCA), com cura ao ar em temperatura ambiente (25°C) e cura imersa em água aquecida em estufa a 60°C. Os corpos de prova produzidos foram ensaiados aos 7 e 28 dias para resistência à compressão. No Gráfico 8, são mostrados os resultados deste ensaio.

Os corpos de prova com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 moldados com SCCA não obtiveram resistência no ensaio. Para o SS, os melhores resultados foram obtidos na amostra 4,0SS60, com resistência à compressão igual $3,80 \pm 0,53$ MPa para os 7 dias e $4,06 \pm 0,50$ MPa para os 28 dias. Os melhores resultados para o SCCA foram obtidos na amostra 4,0SCCA60, com resistência à compressão de $6,33 \pm 0,23$ MPa para os 7 dias e $4,93 \pm 0,31$ MPa para os 28 dias.

Gráfico 8 – Resultados da Resistência à Compressão



Fonte: O Autor (2018)

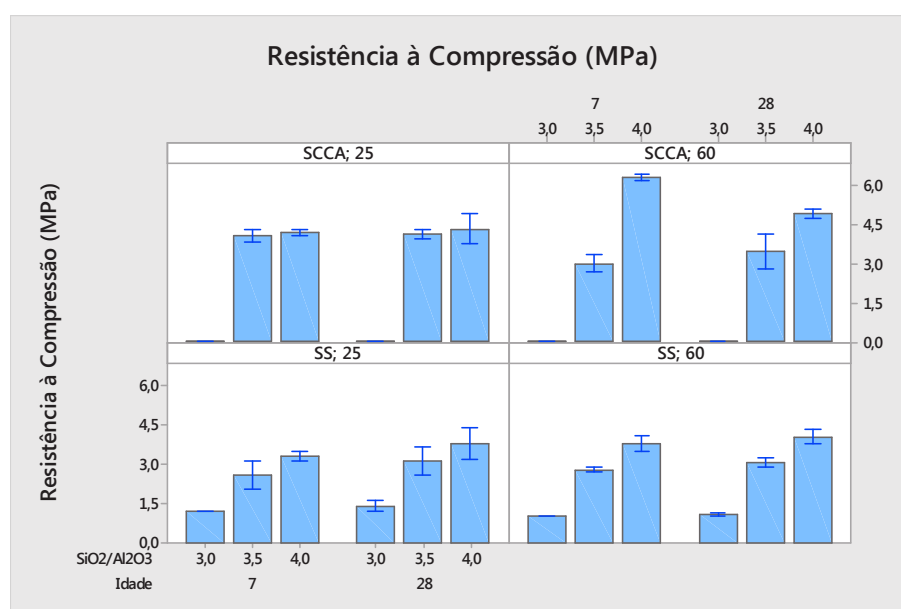
Os resultados encontrados são semelhantes aos encontrados por Apolonio (2017), com os valores máximos de resistência à compressão para o SS de 6,93MPa para a amostra com relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4,0, molaridade igual a 10M aos 28 dias; e de 7,84MPa para o SCCA

com relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4,0, molaridade igual a 10M aos 28 dias. Os resultados encontrados são superiores por terem uma relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ menor do que a utilizada neste trabalho.

5.4.1.1 Influência da Relação Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Analisando as médias de resistência à compressão (Gráfico 9), há um aumento da resistência à compressão para todos os casos com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, quando analisadas as amostras com o com o mesmo silicato, temperatura de cura e idade.

Gráfico 9 – Influência da Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na resistência à compressão



Fonte: O Autor (2018)

Tanto o SS quanto o SCCA apresentam resultados de resistência à compressão maiores, quanto maiores são as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para o SS, diversos autores (HE *et al.*, 2016; DAVIDOVITS, 2005; LONGHI, 2015; DUXSON *et al.*, 2007; GARCIA, 2013; KHALE; CHAUDHARY, 2007; KEN; RAMLI; BAN, 2015; NAZARI; SANJAYAN, 2017; APOLONIO, 2017) já indicavam esta tendência.

A resistência à compressão aumenta com o aumento da oferta de silício no sistema. Um estudo realizado por Ozer e Soyer-Uzun (2015) concluiu que adição de sílica solúvel na solução ativadora pode diminuir o nível de ordenação da estrutura. E, portanto, aumentar o nível de

desordem no sistema, revelados nos ensaios de DRX, FTIR e Microscopia Eletrônica de Varredura. Esta desordem resulta em um aumento na resistência à compressão.

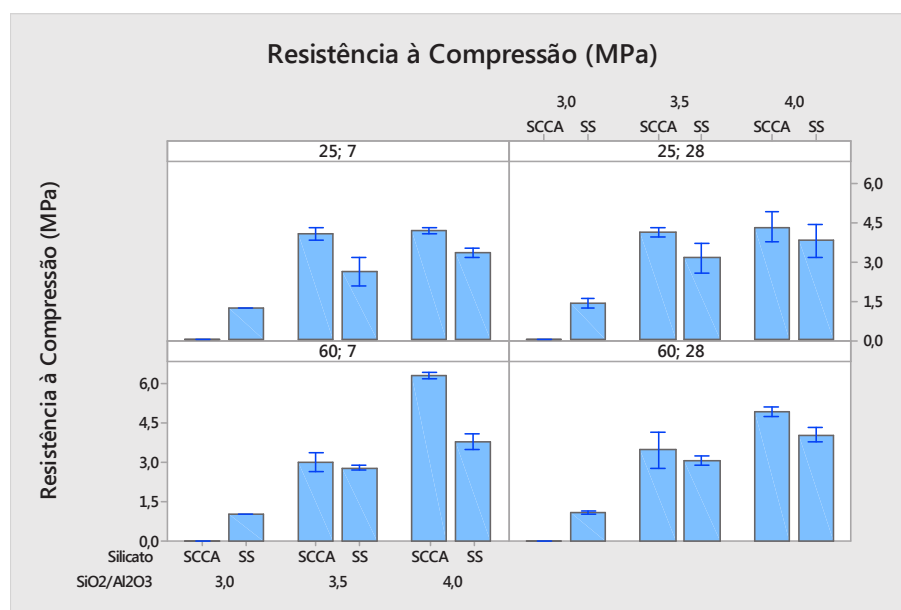
De acordo com Duxson e outros (2005), há um acréscimo com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, e isso se dá devido às ligações Si-O-Si serem mais fortes que as ligações Si-O-Al e Al-O-Al e que o aumento desta relação aumenta a densidade das espécies de Si-O-Si na estrutura do geopolímero.

Para o SCCA, parece haver a mesma tendência e resultados similares aos relatados foram encontrados por Longhi (2015) e Apolonio (2017), com um acréscimo na resistência à compressão à medida que são aumentadas as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

5.4.1.2 Influência do Silicato

Analizando as médias de resistência à compressão (Gráfico 10), na maioria das amostras, o SCCA apresentou valores de resistência à compressão superiores às encontradas no SS. Isto não ocorreu apenas naquelas com relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, que não registrou resistência à compressão.

Gráfico 10 – Influência do silicato na resistência à compressão



Fonte: O Autor (2018)

Este resultado diverge de Mejía, Gutiérrez e Puertas (2013) e Longhi (2015) e ratifica os resultados encontrados por Apolonio (2017). O aumento da resistência é atribuído à maior

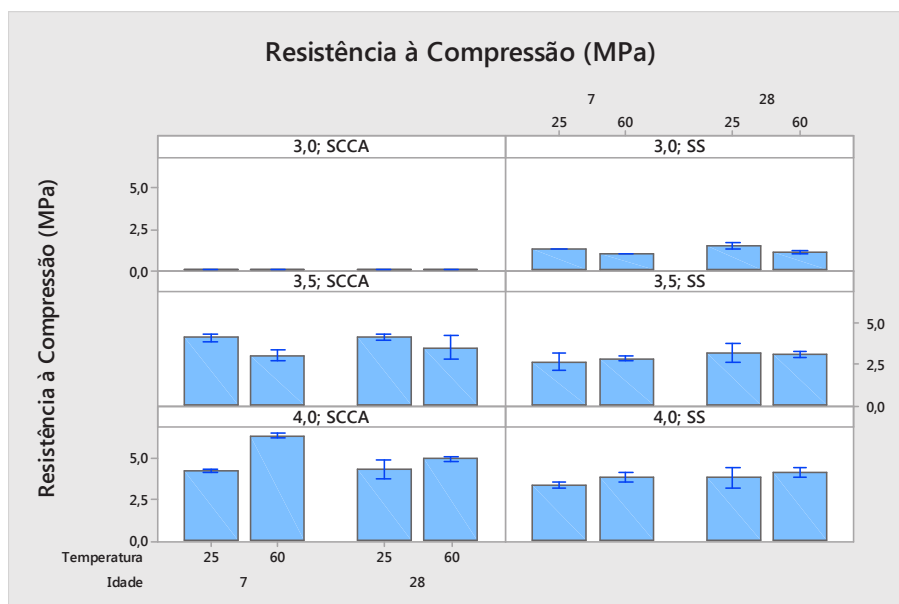
relação sólido/líquido encontrada nos geopolímeros com SCCA, devido à escolha da não filtragem do silicato. Nos trabalhos de Mejía, Gutiérrez e Puertas (2013) e Longhi (2015) houve a filtragem da cinza da casca de arroz, enquanto no trabalho de Apolonio (2017) este processo não ocorreu.

A relação sólido/líquido parece ocorrer de maneira semelhante ao que ocorre com os compostos com cimento Portland. O aumento da relação sólido/líquido proporciona um aumento na resistência à compressão de pastas geopoliméricas (CHENG *et al.*, 2015; LLOYD; RANGAN, 2010; RYNO, 2014).

5.4.1.3 Influência das Condições de Cura

Analisando as médias de resistência à compressão (Gráfico 11), não parece haver uma tendência clara para as amostras, quando se analisa apenas a condição de cura. Apenas as amostras 4,0SCCA25 e 4,0SCCA60 para os 7 dias; e as amostras 3,5SCCA25 e 3,5SCCA60 para os 7 dias apresentam diferenças significativas, quando comparadas.

Gráfico 11 – Influência das condições de cura na resistência à compressão



Fonte: O Autor (2018)

5.4.1.4 Influência da Idade

O tempo de cura não influencia significativamente na resistência à compressão das amostras estudadas. Entretanto, os valores de resistência à compressão aos 28 dias apresentaram, em sua maioria, valores superiores àqueles encontrados aos 7 dias.

A mistura que se destacou para aquelas moldadas com o SS foi 3,5SS25, onde houve um acréscimo de 20,4% na resistência que passou de 1,20 MPa para 1,40 Mpa. Para o SCCA, houve uma variação máxima positiva de 15,6% na amostra 3,5SCCA60, passando de 3,00 MPa para 3,46 Mpa. A única amostra que apresentou um decréscimo foi 4,0SCCA60, que passou de 6,33 MPa para 4,93 Mpa, uma variação de 22,1%.

Os geopolímeros geralmente não apresentam um aumento significativo na resistência à compressão em idades avançadas. Pode ocorrer em alguns casos, sobretudo em geopolímeros com altas concentrações de silicatos solúveis, uma diminuição na resistência mecânica com o aumento da idade, isso ocorre devido à pouca cristalinidade do gel formado durante as reações e ao início da cristalização do zeólito, como consequência de uma certa instabilidade termodinâmica dos produtos da reação amorfa (LONGHI *et al.*, 2016).

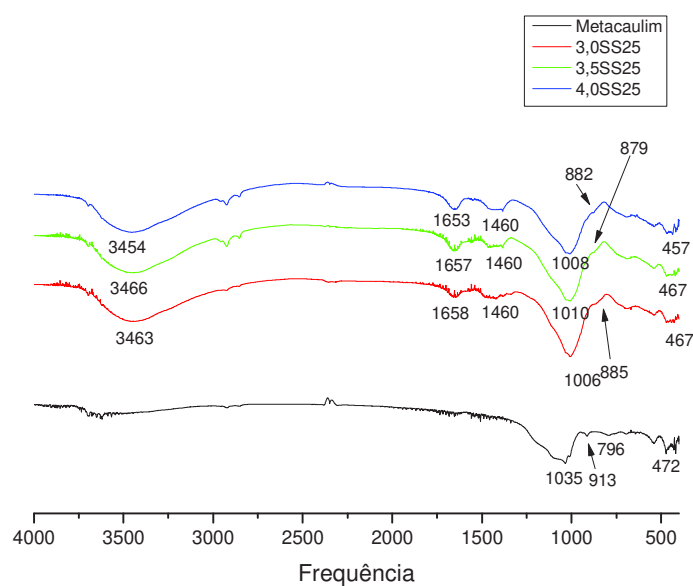
5.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

5.4.2.1 Influência da Relação Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

No Gráfico 12, são apresentadas as bandas de absorção no infravermelho para as amostras com silicato tradicional e curadas a temperatura ambiente. Para estas amostras, a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ não parece ter influência o espectro, todos os geopolímeros apresentaram os mesmos picos, com intensidades semelhantes.

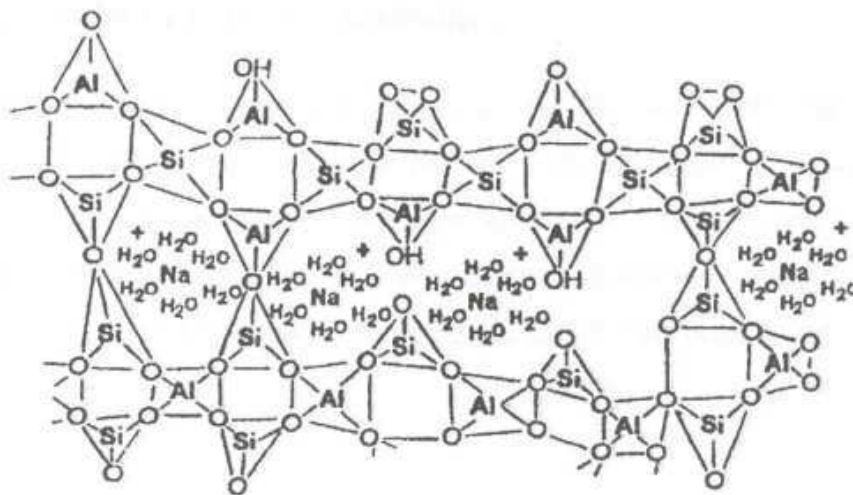
As bandas entre 3800 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} são atribuídas às vibrações O-H e as bandas entre 1650 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} são atribuídas às vibrações H-O-H. Estas bandas indicam a presença de ligações fracas de moléculas de H_2O que são absorvidas na superfície ou estão presas nas cavidades da estrutura geopolimérica (Figura 3) (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013), indicando a presença de água na estrutura geopolimérica nestas amostras.

Gráfico 12 – FTIR dos geopolímeros com Silicato Tradicional curados a 25°C



Fonte: O Autor (2018)

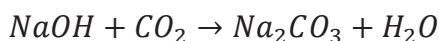
Figura 3 – Estrutura do geopolímero



Fonte: García (2013)

A banda em torno de 1460 cm^{-1} é atribuída ao fenômeno de eflorescência (formação de Na_2CO_3). A formação destes compostos é o resultado da reação entre o hidróxido de sódio

(presente na solução ativadora) e o dióxido de carbono (presente no ar) (AZEVEDO; STRECKER, 2017; BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013):



Todas as amostras estudadas apresentaram estas bandas, indicando a presença de eflorescência neste grupo de amostras.

O pico encontrado em 1035 cm^{-1} no metacaulim foi deslocado para números menores (entre 1006 cm^{-1} e 1010 cm^{-1}) em todas as amostras, este deslocamento pode estar relacionado com a formação do gel de aluminossilicatos e a formação de uma estrutura tridimensional envolvendo o silício e o alumínio tetraédricos. Indicando uma possível formação do gel neste grupo de amostras (GOMES *et al.*, 2010; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; BELMOKHTAR *et al.*, 2017).

Os picos em 913 cm^{-1} e 796 cm^{-1} no FTIR do metacaulim, referentes à ligação Al-OH e à ligação simétrica Si-O-Si, respectivamente, são relativos à superfície das partículas sólidas do metacaulim (KANI; MEHDIZADEH, 2017; KAMSEU *et al.*, 2017). Estes não são encontrados nestas amostras, indicando a dissolução destas espécies.

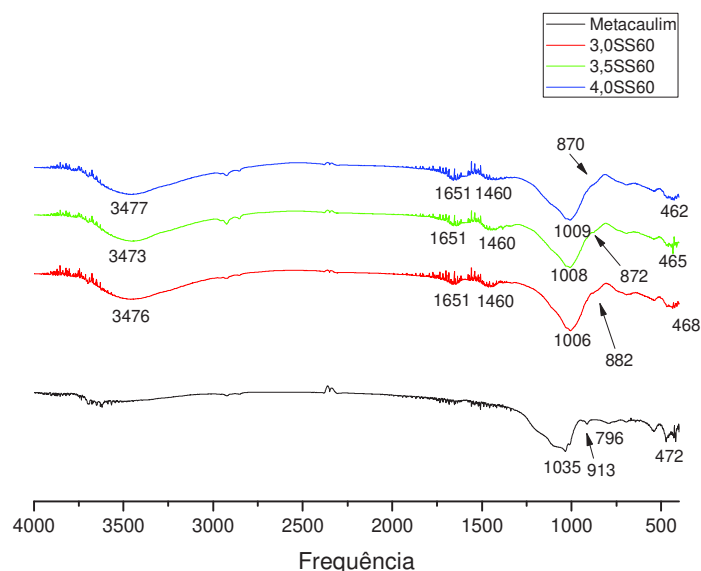
O aparecimento de um ombro próximo a $860 - 870\text{ cm}^{-1}$ nas amostras está relacionado à tensão assimétrica do Al-O, e é característico da dissolução do gel geopolimérico (ZHANG *et al.*, 2016; CAICEDO; RODRÍGUEZ; GUTIÉRREZ, 2015; LIU *et al.*, 2016b).

A redução do pico na posição $460 - 470\text{ cm}^{-1}$, presente no metacaulim, indica a dissolução das espécies Si-O-Si e O-Si-O para a formação das ligações próprias da estrutura do geopolímero (NAZARI; SANJAYAN, 2017).

No Gráfico 13 são apresentadas as bandas de absorção no infravermelho para as amostras com silicato tradicional e com cura imersas em água à temperatura de 60°C . De maneira similar ao ocorrido com as amostras curadas em temperatura ambiente, para estas amostras, a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ não parece ter influência o espectro, todos os geopolímeros apresentaram os mesmos picos, com intensidades semelhantes.

Todas as amostras apresentaram as bandas entre 3800 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} e as bandas entre 1650 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , indicando a presença de água na estrutura geopolimérica nestas as amostras (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013). Como também um pico em torno de 1460 cm^{-1} , atribuído ao fenômeno de eflorescência (AZEVEDO; STRECKER, 2017; BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

Gráfico 13 – FTIR dos geopolímeros com Silicato Tradicional curados a 60°C



Fonte: O Autor (2018)

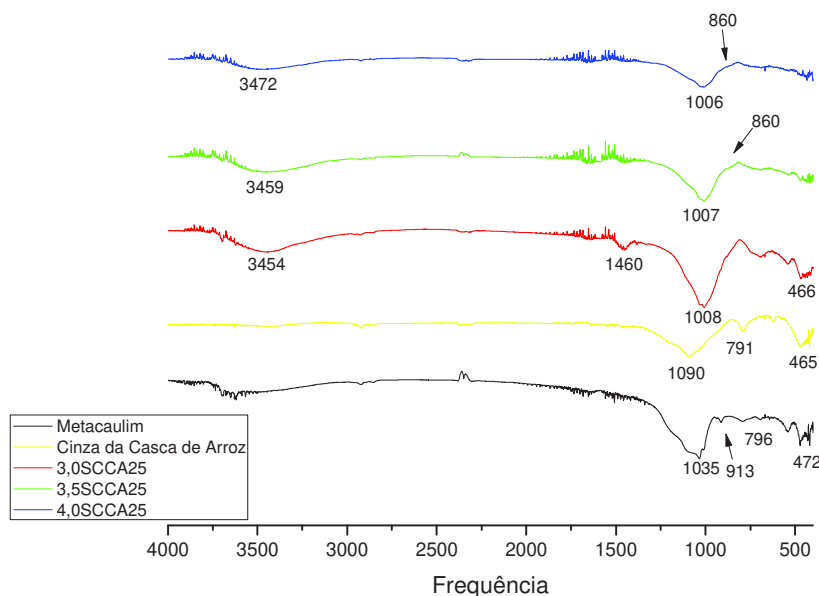
A banda encontrada em 1035 cm^{-1} no metacaulim foi deslocada para números menores (entre 1006 cm^{-1} e 1009 cm^{-1}) em todas as amostras deste grupo, indicando uma possível formação do gel (GOMES *et al.*, 2010; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; BELMOKHTAR *et al.*, 2017). Ocorre também o aparecimento de um ombro próximo a $860 - 870\text{ cm}^{-1}$, característico da dissolução do gel geopolimérico (ZHANG *et al.*, 2016; CAICEDO; RODRÍGUEZ; GUTIÉRREZ, 2015; LIU *et al.*, 2016b).

Os picos em 913 cm^{-1} e 796 cm^{-1} no FTIR do metacaulim não são encontrados nas amostras estudadas, indicando a dissolução do metacaulim (KANI; MEHDIZADEH, 2017; KAMSEU *et al.*, 2017). O aparecimento de um ombro próximo a $860 - 870\text{ cm}^{-1}$ é característico da dissolução do gel geopolimérico (ZHANG *et al.*, 2016; CAICEDO; RODRÍGUEZ; GUTIÉRREZ, 2015; LIU *et al.*, 2016b).

O aparecimento de picos entre 600 cm^{-1} e 800 cm^{-1} e a redução do pico na posição $460 - 470\text{ cm}^{-1}$, em relação ao metacaulim, indicam a dissolução das espécies para a formação das ligações próprias da estrutura do geopolímero (NAZARI; SANJAYAN, 2017).

No Gráfico 14 são apresentadas as bandas de absorção no infravermelho para as amostras com silicato alternativo da cinza da casca de arroz e curadas em temperatura ambiente. Diferente do ocorrido com o silicato tradicional, as amostras com silicato alternativo apresentaram diferenças no espectro com o aumento nas relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Gráfico 14 – FTIR dos geopolímeros com Silicato Alternativo curados a 25°C



Fonte: O Autor (2018)

Todas as amostras apresentaram as bandas entre 3800 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} e as bandas entre 1650 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , indicando a presença de água na estrutura geopolimérica destas amostras (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013). Entretanto, com o aumento das relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, parece haver uma diminuição nestes picos, indicando que a presença do silicato diminui a água aprisionada dentro da estrutura geopolimérica.

O mesmo ocorre com o pico em torno de 1460 cm^{-1} , atribuído ao fenômeno de eflorescência. Indicando que a presença do silicato alternativo diminui a reação entre o hidróxido de sódio, presente no geopolímero, e o dióxido de carbono, presente na atmosfera (AZEVEDO; STRECKER, 2017; BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

A banda encontrada em 1035 cm^{-1} no metacaulim e em 1090 cm^{-1} na cinza da casca de arroz foi deslocada para números menores (entre 1006 cm^{-1} e 1008 cm^{-1}) neste grupo de amostras, indicando uma possível formação do gel em todas estas amostras, inclusive para a amostra com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que não obteve resistência mecânica (GOMES *et al.*, 2010; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; BELMOKHTAR *et al.*, 2017).

Este efeito pode ser explicado pela presença de silicatos na solução ativadora. As espécies de silicato dissolvido apresentam vibrações intensas na mesma região atribuída à rede geopolimérica, dificultando a distinção entre estes dois grupos químicos. Em particular as

espécies de silicatos monoméricos e diméricos exibem bandas vibratórias nesta região (REES *et al.*, 2007).

O aparecimento de um ombro próximo a $860 - 870 \text{ cm}^{-1}$ está relacionado à tensão assimétrica do Al-O e é característico da dissolução do gel geopolimérico (ZHANG *et al.*, 2016; CAICEDO; RODRÍGUEZ; GUTIÉRREZ, 2015; LIU *et al.*, 2016b). Por se tratar de uma banda característica da dissolução da alumina, este composto não está presente nos silicatos. Este ombro não está presente na amostra com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, possivelmente indicando que não ocorreu a dissolução das espécies de alumínio.

Os picos em 913 cm^{-1} e 796 cm^{-1} no FTIR do metacaulim não são encontrados nas amostras estudadas, indicando a dissolução do metacaulim (KANI; MEHDIZADEH, 2017; KAMSEU *et al.*, 2017).

Os picos em 798 cm^{-1} e 621 cm^{-1} no FTIR da cinza da casca de arroz, ambos referentes à ligação simétrica Si-O-Si são relativos à superfície das partículas sólidas da cinza da casca de arroz (KANI; MEHDIZADEH, 2017). Estes não são encontrados nas amostras estudadas, indicando a dissolução destas espécies.

O pico na posição $460 - 470 \text{ cm}^{-1}$, presente no metacaulim, é encontrado, ainda que em menor intensidade, apenas na amostra de geopolímero com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0; e indica a dissolução das espécies para a formação das ligações próprias da estrutura do geopolímero (NAZARI; SANJAYAN, 2017). Para as demais amostras, este pico não foi encontrado.

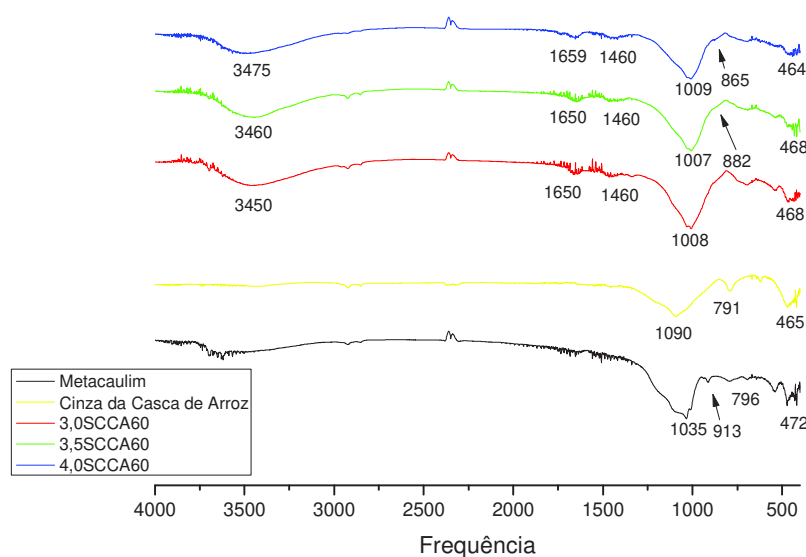
No Gráfico 15, são apresentadas as bandas de absorção no infravermelho para as amostras com silicato alternativo da cinza da casca de arroz e curadas imersas em água à temperatura de 60°C .

Todas as amostras apresentaram as bandas entre 3800 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} e as bandas entre 1650 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , indicando a presença de água na estrutura geopolimérica nestas as amostras (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013). Já o pico em torno de 1460 cm^{-1} , atribuído ao fenômeno de eflorescência, parece diminuir com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, indicando que a presença do silicato alternativo diminui a reação entre o hidróxido de sódio, presente no geopolímero, e o dióxido de carbono, presente na atmosfera (AZEVEDO; STRECKER, 2017; BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

A banda encontrada em 1035 cm^{-1} no metacaulim e em 1090 cm^{-1} na cinza da casca de arroz foi deslocada para números menores (entre 1007 cm^{-1} e 1009 cm^{-1}) em todas estas amostras, indicando uma possível formação do gel em todas as amostras estudadas, inclusive

para a amostra com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, que não obteve resistência mecânica (GOMES *et al.*, 2010; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013; BELMOKHTAR *et al.*, 2017). Isso pode ser explicado pela presença de monômeros e dímeros de silício no silicato utilizado para produção do geopolímero (REES *et al.*, 2007).

Gráfico 15 – FTIR dos geopolímeros com Silicato Alternativo curados a 60°C



Fonte: O Autor (2018)

O ombro próximo a 860 – 870 cm^{-1} não está presente na amostra com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0; possivelmente indicando que não ocorreu a dissolução das espécies de alumínio (ZHANG *et al.*, 2016; CAICEDO; RODRÍGUEZ; GUTIÉRREZ, 2015; LIU *et al.*, 2016b). Os picos em 913 cm^{-1} e 796 cm^{-1} no FTIR do metacaulim não são encontrados nas amostras estudadas, indicando a dissolução do metacaulim (KANI; MEHDIZADEH, 2017; KAMSEU *et al.*, 2017).

Os picos em 798 cm^{-1} e 621 cm^{-1} no FTIR da cinza da casca de arroz não são encontrados nas amostras estudadas, indicando a dissolução destas espécies (KANI; MEHDIZADEH, 2017).

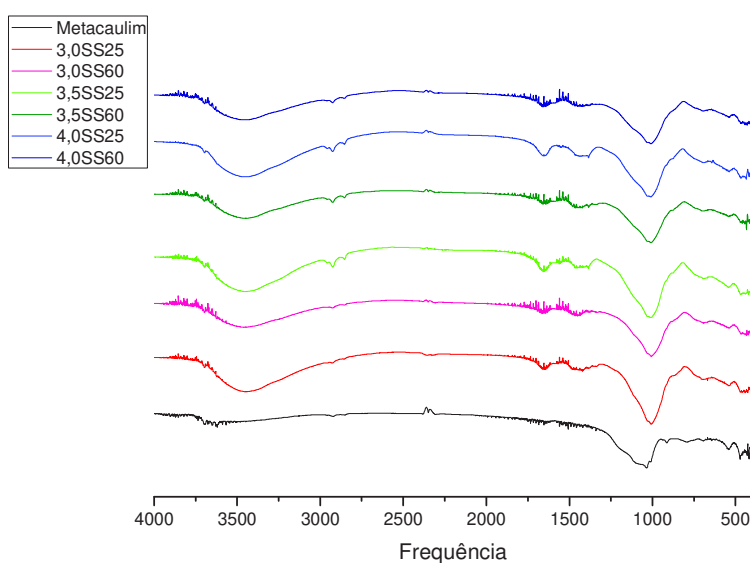
A redução do pico na posição 460 – 470 cm^{-1} , presente no metacaulim, é encontrado, em menor intensidade, em todas as amostras, e indica a dissolução das espécies para a formação das ligações próprias da estrutura do geopolímero. Este pico aparece em maior intensidade para a amostra com menor relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (NAZARI; SANJAYAN, 2017).

5.4.2.2 Influência das Condições de Cura

Neste tópico, serão apenas evidenciadas as diferenças entre os espectros encontrados para os geopolímeros com a mesma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e silicato, e com curas diferentes, sendo comparados aos pares.

No Gráfico 16, são apresentadas as bandas de absorção no infravermelho para as amostras com silicato de sódio tradicional. Os picos em 3463 cm^{-1} e 1658 cm^{-1} na amostra 3,0SS25 apresentam-se em menor intensidade que nas frequências 3476 cm^{-1} e 1651 cm^{-1} na amostra 3,0SS60; indicando que a cura aquecida imersa em água, para a amostra com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0; com silicato tradicional diminui a água aprisionada na estrutura do geopolímero (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

Gráfico 16 – FTIR dos geopolímeros com Silicato Tradicional



Fonte: O Autor (2018)

Também se mostra em menor intensidade o pico próximo a 1460 cm^{-1} , atribuído ao fenômeno de efluorescência, indicando que, para estas amostras, a cura sob estas condições parece diminuir o aparecimento deste fenômeno (AZEVEDO; STRECKER, 2017; BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

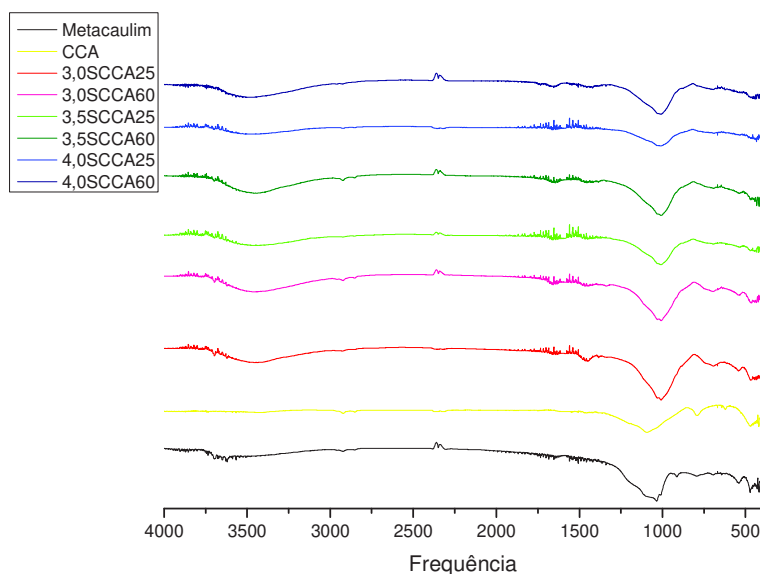
Os picos relacionados com a água aprisionada na estrutura do geopolímero apresentam-se em menor intensidade na amostra 3,5SS60 (nas frequências 3473 cm^{-1} e 1651 cm^{-1}) que na

amostra 3,5SS25 (nas frequências 3466 cm^{-1} e 1657 cm^{-1}) (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013). Como também os o pico próximo a 1460 cm^{-1} , atribuído ao fenômeno de eflorescência (AZEVEDO; STRECKER, 2017; BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013). O que indica que para a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,5 houve uma diminuição na água aprisionada na estrutura do geopolímero e no fenômeno de fluorescência com a cura aquecida a 60°C imersa em água quando comparado com a cura à temperatura ambiente.

Para as amostras com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4,0 também há uma diminuição nos picos relacionados à água dentro da estrutura geopolimérica (nas frequências 3454 cm^{-1} e 1653 cm^{-1} para o 4,0SS25 e 3477 cm^{-1} e 1651 cm^{-1} para o 4,0SS60) (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013). Como também uma diminuição no pico atribuído ao fenômeno da fluorescência (próximo a 1460 cm^{-1}) (AZEVEDO; STRECKER, 2017; BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

No Gráfico 17, são apresentadas as bandas de absorção no infravermelho para as amostras com silicato alternativo da cinza da casca de arroz.

Gráfico 17 – FTIR dos geopolímeros com Silicato Alternativo



Fonte: O Autor (2018)

Quando comparado aos pares, para as amostras com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0; há uma diminuição do pico relacionado ao fenômeno de eflorescência (1460 cm^{-1}) com a cura aquecida a 60°C (3,0SCCA60) em relação à mesma amostra curada à temperatura

ambiente (3,0SCCA25) (AZEVEDO; STRECKER, 2017; BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

Para as amostras com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,5; a banda $460 - 470 \text{ cm}^{-1}$ só é encontrada nos geopolímeros curados a 60°C , indicando que as amostras curadas a temperatura ambiente apresentaram uma melhor dissolução das espécies Si-O-Si e O-Si-O, e consequentemente uma melhor geopolimerização (NAZARI; SANJAYAN, 2017).

O mesmo ocorre para os geopolímeros com a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4,0. Indicando que a amostra curada em temperatura ambiente apresentou uma melhor dissolução que aquela curada em estufa.

5.4.2.3 *Influência do Silicato*

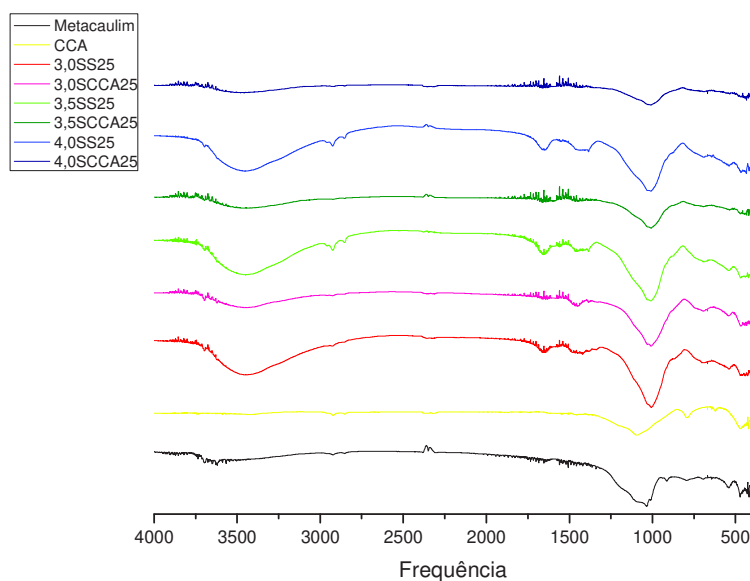
Neste tópico, serão apenas evidenciadas as diferenças entre os espectros encontrados para os geopolímeros com a mesma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e tipo de cura, e com a utilização dos diferentes silicatos, sendo comparados aos pares.

No Gráfico 18, são apresentadas as bandas de absorção no infravermelho para as amostras curadas em temperatura ambiente. Para as amostras com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0; há o aparecimento de um ombro próximo a $860 - 870 \text{ cm}^{-1}$ (885 cm^{-1}), que está relacionado à tensão assimétrica do Al-O, característico da dissolução do gel geopolimérico, apenas na amostra com silicato de sódio tradicional (ZHANG *et al.*, 2016; CAICEDO; RODRÍGUEZ; GUTIÉRREZ, 2015; LIU *et al.*, 2016b).

Comparando as amostras 3,0SS25 e 3,0SCCA25; os picos em 3463 cm^{-1} e 1658 cm^{-1} na amostra 3,5SS25 apresentam-se em menor intensidade nas frequências 3454 cm^{-1} na amostra 3,5SCCA25; indicando a utilização do SCCA, para as amostras com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,5; curada em temperatura ambiente, diminui a água aprisionada na estrutura do geopolímero (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

Nas amostras 3,5SS25 e 3,5SCCA25, há a diminuição dos picos relacionados com a água presa na estrutura do geopolímero (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013). Ocorre também uma diminuição do pico relacionado ao fenômeno de fluorescência (1460 cm^{-1}) com a substituição do SS pelo SCCA (AZEVEDO; STRECKER, 2017; BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

Gráfico 18 – FTIR dos geopolímeros curados em temperatura ambiente



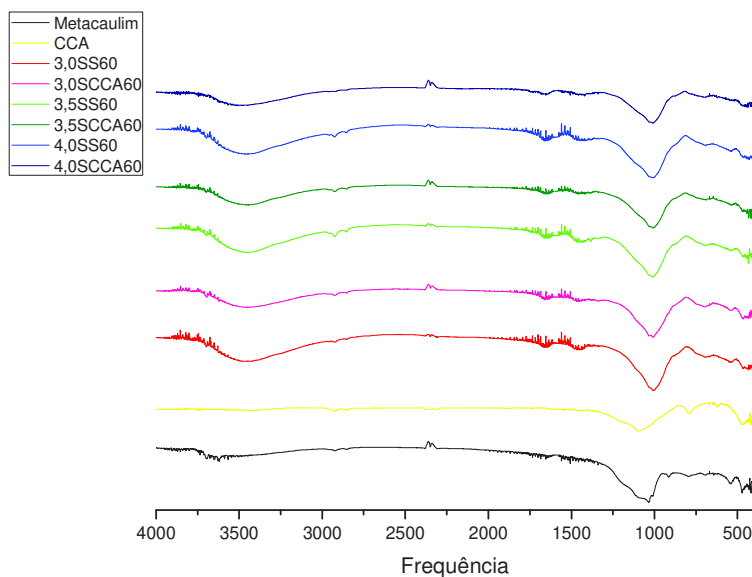
Fonte: O Autor (2018)

Semelhantemente, para as amostras com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4,0; há uma diminuição nos picos relacionados com a água presa na estrutura do geopolímero (3454 cm^{-1} e 1653 cm^{-1} , para o 4,0SS25; 3472 cm^{-1} para o 4,0SCCA25) (BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013). E na banda relacionada com o fenômeno da eflorescência, que também diminui para a amostra com SCCA em relação com a fabricada com SS (AZEVEDO; STRECKER, 2017; BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

No Gráfico 19, são apresentadas as bandas de absorção no infravermelho para as amostras curadas imersas em água a 60°C . Bem como para as amostras curadas em temperatura ambiente, para as amostras com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, há o aparecimento de um ombro próximo a $860 - 870\text{ cm}^{-1}$ (885 cm^{-1}), que está relacionado à tensão assimétrica do Al-O, característico da dissolução do gel geopolimérico, apenas na amostra com silicato de sódio tradicional (ZHANG *et al.*, 2016; CAICEDO; RODRÍGUEZ; GUTIÉRREZ, 2015; LIU *et al.*, 2016b).

A diminuição do pico relacionado ao fenômeno da eflorescência, próximo a 1460 cm^{-1} também ocorre para as amostras com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual 3,5 e 4,0 moldados com SCCA (3,5SCCA60 e 4,0SCCA60) em comparação com as amostras fabricadas com SS (3,5SS60 e 4,0SS60) (AZEVEDO; STRECKER, 2017; BELMOKHTAR *et al.*, 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

Gráfico 19 – FTIR dos geopolímeros curados imersos em água, em estufa a 60°C



Fonte: O Autor (2018)

A resistência à compressão é afetada pelo fenômeno da eflorescência, com uma diminuição da resistência à compressão em geopolímeros. Isto porque a eflorescência diminui com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, enquanto a resistência à compressão aumenta com o aumento das mesmas relações molares (TEKIN, 2016). Quando relacionados os resultados do FTIR com os obtidos no ensaio de resistência à compressão, a diminuição do pico da eflorescência nas amostras moldadas com SCCA pode estar relacionada com o melhor desempenho mecânico destas. Isso poderia justificar os resultados de resistência à compressão deste estudo se mostrarem inferiores aos encontrados por outros autores para as mesmas relações molares.

6 CONCLUSÕES

Os resultados desta pesquisa indicam a possibilidade da produção de geopolímeros a partir de um silicato alternativo obtido através da dissolução da cinza da casca de arroz em solução altamente alcalina de hidróxido de sódio. O silicato de sódio produzido com cinza de casca de arroz pode ser utilizada como fonte complementar de silício na reação de geopolimerização e também é afetado pela razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, observando-se que o aumento da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta a resistência à compressão dos geopolímeros. Aparentemente as condições de cura investigadas não afetam o processo de geopolimerização. Apesar dos resultados publicados na literatura vigente afirmarem que este é uma variável importante, a análise estatística não mostrou relevância. Provavelmente devido ao pequeno tempo de exposição à cura aquecida (apenas duas horas).

A composição química do metacaulim indicou a predominância de sílica e alumina, sendo constatada a presença de fases amorfas necessárias para uma boa geopolimerização. Do ponto de vista mineralógico, foi constatada a presença de quartzo e muscovita, provavelmente oriundos do caulim, antes da queima. A composição química e mineralógica da cinza da casca de arroz indicou a predominância de sílica amorfa, com a presença de cristobalita. Ambos os materiais apresentaram uma alta área específica, o que indica uma alta reatividade do material.

A análise dos resultados de resistência à compressão indica uma influência significativa da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, com um aumento da resistência à compressão com o aumento desta relação de óxidos. A mesma tendência foi encontrada tanto nos geopolímeros moldados com silicato tradicional quanto naqueles moldados com o silicato alternativo da cinza da casca de arroz, indicando que este parâmetro não é alterado com a alteração da fonte complementar de silício.

A condição de cura e temperatura propostas neste trabalho não apresentaram influência significativa nos resultados de resistência à compressão, sem apresentar uma tendência nos resultados. Quanto ao tempo cura, para a maior parte das amostras, parece haver um pequeno incremento na resistência à compressão quando comparados os dados das amostras rompidas aos 7 e 28 dias. Entretanto, esta variação não apresentou influência significativa nos resultados de resistência à compressão.

A fonte complementar de silício mostrou uma influência significativa na resistência à compressão dos geopolímeros estudados. Para a maior parte dos dados, o silicato obtido da cinza da casca de arroz mostrou um melhor desempenho mecânico quando comparado com o

silicato comercial. Isto se deve à maior razão sólido/líquido obtida nos geopolímeros moldados com silicato alternativo da cinza da casca de arroz.

Do ponto de vista espectroscópico, para os geopolímeros produzidos com silicato comercial, não houve alteração no FTIR com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para os geopolímeros produzidos com silicato alternativo, houve uma melhor dissolução das espécies de alumínio para as relações iguais a 3,5 e 4,0, quando comparados aos geopolímeros com relação igual a 3,0, com o aparecimento de um ombro por volta de $860 - 870 \text{ cm}^{-1}$ nas amostras com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 3,5 e 4,0. Como também a diminuição do pico relacionado com o fenômeno da eflorescência (1460 cm^{-1}), indicando que o aumento nestas relações está relacionado com a diminuição da eflorescência. Para as amostras curadas em temperatura ambiente, ocorreu uma diminuição das bandas relacionadas com a água aprisionada na estrutura do geopolímero com o aumento das relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Com relação às condições de cura, para os geopolímeros produzidos com silicato tradicional, houve uma diminuição das bandas relacionadas com a água aprisionada na estrutura do geopolímero e das bandas relacionadas com o fenômeno da eflorescência nas amostras curadas imersas em água quando comparadas com aquelas curadas em temperatura ambiente. Já para os geopolímeros produzidos com silicato alternativo, os melhores resultados foram encontrados para as amostras curadas em temperatura ambiente.

Para o FTIR, os geopolímeros moldados com silicato tradicional, com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 apresentaram uma melhor dissolução das espécies de alumínio, demonstrado pela presença de um ombro próximo de $860 - 870 \text{ cm}^{-1}$, o que não ocorre com os moldados com silicato alternativo. Para as demais amostras, os geopolímeros moldados com silicato alternativo apresentaram uma diminuição no pico relativo ao fenômeno da eflorescência.

Conclui-se que a produção de geopolímeros com silicato alternativo da cinza da casca de arroz é vantajoso que o silicato tradicional do ponto de vista ambiental, com a produção mais ecologicamente correta. Como também, a sua utilização promove maior dissolução do silício, maximizado a reação de geopolimerização, maior desempenho mecânico e menor eflorescência, sugerindo materiais mais estáveis quimicamente.

REFERÊNCIAS

- APOLONIO, P. H. Geopolímero produzido com silicato de sódio alternativo da cinza da casca do arroz. 2017. 97f. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil e Ambiental – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 23: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação de massa específica. Rio de Janeiro, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 76: Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 1998.
- AUGHENBAUGH, K. L.; WILLIAMSON, T.; JUENGER, M. C. G. Critical evaluation of strength prediction methods for alkali-activated fly ash. **Materials and Structures**, v. 48, p. 607-620, 2015.
- AZEVEDO, A. G. S.; STRECKER, K. Brazilian fly ash based inorganic polymers production using different alkali activator solutions. **Ceramics International**, v. 43, n. 12, p. 9012-9018, 2017.
- AZIMI, E. A.; ABDULLAH, M. M. A. B.; MING, L. Y.; YONG, H. C.; HUSSIN, K.; AZIZ, I. H. Processing and properties of geopolymers as thermal insulating materials: a review. **Rev. Adv. Master. Sci.**, v. 44, p. 273-285, 2016.
- BELMOKHTAR, N.; AMMARI, M.; BRIGUI, J.; ALLAL, L. B. Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 621-629, 2017.
- BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynth Res**, v. 101, p. 157-170, 2009.
- BOUZÓN, N.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; TASHIMA, M. M.; MONZÓ, J. Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders. **Materials Letters**, v. 115, p. 72-74, 2014.

CAICEDO, M. A. V.; RODRÍGUEZ, E. D.; GUTIÉRREZ R. M. Evaluación microestructural de geopolímeros basados en metacaolín y fuentes alternativas de sílice expuestos a temperaturas altas. **Ingeniería, Investigación y Tecnología**, v.16, p.113-133, 2015.

CESARI, V. F. Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio. 2015. 128f. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CHENG, H.; LIN, K.; CUI, R.; HWANG, C.; CHENG, T.; CHANG, Y. Effect of solid-to-liquid ratios on the properties of waste catalyst–metakaolin based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 88, p. 74-83, 2015.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer Chemistry and Applications. 4ª. ed. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2015.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer, Green Chemistry and sustainable Development Solutions. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2005.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers and Geopolymeric materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 35, p. 429-441, 1989.

DENARI, G.B.; CARVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. São Carlos: IQSC, 2012.

DEVORE, J. L. Probabilidade e Estatística para Engenharia e Ciências. Cengage Learning Edições Ltda., 2010.

DIATOM (2018). Disponível na internet: <<http://diatom.com.br/pt-BR/produtos/silicato/silicato-de-sodio>>. Acesso em janeiro de 2018.

DIFFO, B. K.; ELIMBI, A.; CYR, M.; MANGA, J. D.; KOUAMO, H. T. Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, n. 1, p. 130-138, 2015.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2917-2933, 2007.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; MALLICOAT, S. W.; KRIVEN, W. M.; VAN DEVENTER, J. S. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1, p. 47-58, 2005.

EDUOK, E. I. Thermal properties of geopolymer materials. 2016. 84f. Dissertação de mestrado em matemática e física – Institutt for matematikk og naturvitskap - Universitet i Stavanger, Norway, Stavanger.

FRANKLIN INSTITUTE. Air permeability fineness apparatus. **Journal of the Franklin Institute**, v. 236, p. 306, 1943.

GARCÍA, C. I. V. Síntesis de Geopolímeros Empleando Activación Alcalina de Aluminosilicatos Minerales. Chihuahua: Tese - Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Posgrado, 2013. 120 p.

GERALDO, R. H.; FERNANDES, L. F. R.; CAMARINI, G. Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymer production. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 146 – 155, 2017.

GHARZOUNI, A.; SOBRADOS, I.; JOUSSEIN, E.; BAKLOUTI, S.; ROSSIGNOL, S. Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 511, p. 212 – 221, 2016.

GOMES, K. C.; LIMA, G. S. T.; TORRES, S. M.; BARROS, S.; VASCONCELOS, I. F.; BARBOSA, N. P. Iron distribution in geopolymer with ferromagnetic rich precursor. In: **Materials Science Forum. Trans Tech Publications**, v. 643, p. 131-138, 2010.

GOMES, K. C.; TORRES, S. M.; SILVA, Z. E.; BARBOSA, N. P.; LIMA FILHO, M. R. F. Alkaline activation of aluminum and iron rich precursors. In: **Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications, 2014. p. 329-337.

HABEEB, G. A.; MAHMUD, H. B. Study on properties of rice husk ash and its use as cement replacement material. **Materials research**, v. 13, n. 2, p. 185-190, 2010.

HE, P.; WANG, M.; FU, S.; JIA, D.; YAN, S.; YUAN, J.; XU, J.; WANG, P.; ZHOU, Y. Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer. **Ceramics International**, v. 42, p. 14416–14422, 2016.

HIBBELER, R. C. Resistência dos materiais. Pearson Prentice Hall, 2006.

HOUNSI, A.D.; LECOMTE-NANA, G.; DJÉTÉLI, G.; BLANCHART, P.; ALOWANOU, D. KPELOU, P.; NAPO, K.; TCHANGBÉDJI, G.; PRAISLER, M. How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers. **Ceramics International**, v. 40, p. 8953–8962, 2014.

HUSEIEN, G. F.; MIRZA, J.; ISMAIL, M.; GHOSHAL, S. K.; ARIFFIN, M. A. M. Effect of metakaolin replaced granulated blast furnace slag on fresh and early strength properties of geopolymer mortar. **Ain Shams Engineering Journal**, 2016.

IBRAHIM, D. M.; HELMY, M. Crystallite growth of rice husk ash silica. **Thermochimica Acta**, v. 45, n. 1, p. 79-85, 1981.

KAMSEU, E.; BELEUK À MOUNGAM, L. M.; CANNIO, M.; BILLONG, N.; CHAYSUWAN, D.; MELO, U. C.; LEONELLI, C. 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.

KANI, E. N.; MEHDIZADEH, H. Investigating Gel Molecular Structure and Its Relation with Mechanical Strength in Geopolymer Cement Based on Natural Pozzolan Using in Situ ATR-FTIR Spectroscopy. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 8, p. 04017078, 2017.

KEN, P. W.; RAMLI, M.; BAN, C. C. An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products. **Construction and Building Materials**, n. 77, p. 370-395, 2015.

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

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for minerals industry. **Minerals Engineering**, n. 20, p. 1261-1277, 2007.

KOW, K.; YUSOFF, R.; AZIZ, A. R. A.; ABDULLAH, E. C. From bamboo leaf to aerogel: Preparation of water glass as a precursor. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 386, p. 76-84, 2014.

LANCELLOTTI, I; CATAURO, M.; PONZONI, C.; BOLLINO, F.; LEONELLI, C. Inorganic polymers from alkali activation of metakaolin: Effect of setting and curing on structure. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 200, p. 341-348, 2013.

LEMOUGNA, P. N.; WANG K.; TANG, O.; MELO, U. C.; CUI, X. Recent developments on inorganic polymers synthesis and applications. **Ceramics International**, v. 42, p. 15142 – 15159, 2016.

LEONG, H. Y.; ONG, D. E. L.; SANJAYAN, J. G.; NAZARI, A. The effect of different Na₂O and K₂O ratios of alkali activator on compressive strength of fly ash based-geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 500–511, 2016.

LIEW, K. M.; SOJOBI, A. O.; ZHANG, L. W. Green concrete: Prospects and challenges. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 1063-1095, 2017.

LIEW, Y. M.; KAMARUDIN, H.; AL BAKRI, A. M.; BINHUSSAIN, M.; LUQMAN, M.; NIZAR, I. K.; RUZAIDI, C.M.; HEAH, C. Y. Influence of solids-to-liquid and activator ratios on calcined kaolin cement powder. **Physics Procedia**, v. 22, p. 312-317, 2011.

LIU, X.; CHEN, X.; YANG, L.; CHEN, H.; TIAN, Y.; WANG, Z. A review on recent advances in the comprehensive application of rice husk ash. **Res Chem Intermed**, v. 42, p. 893-913, 2016.

LIU, Y.; YAN, C.; QIU, X.; LI, D.; WANG, H.; ALSHAMERIA, A. Preparation of faujasite block from fly ash-based geopolymer via in-situ hydrothermal method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 433-439, 2016.

LLOYD, N.; RANGAN, V. Geopolymer concrete with fly ash. In: **Proceedings of the Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies**. UWM Center for By-Products Utilization, 2010. p. 1493-1504.

LONGHI, M. A. Aglomerante álcali-ativado contendo lodo de ETA e cinza de casca de arroz. 2015. 184f. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

LONGHI, M. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; KIRCHHEIM, A. P. Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 265-272, 2016.

MAJIDI, B. Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review. **Materials technology**, v. 24, p. 79-87, 2009.

MEHTA, A; SIDDIQUE, R. An overview of geopolymers derived from industrial by-products. **Construction and Building Materials**, v. 127, p. 183-198, 2016.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. Ibracon, 2008.

MEJÍA, J. M.; GUTIÉRREZ, R. M.; PUERTAS, F. Ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice en sistemas cementicios de ceniza volante y escoria activados alcalinamente. **Materiales de Construcción**, v. 63, p. 361-375, 2013.

MELO JÚNIOR, A. S. Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron. Tese (Doutorado em Química) - Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.

MELO, L. G. D. A.; PEREIRA, R. A.; PIRES, E. F. C.; DARWISH, F. A. I.; SILVA, F. J. D. Physicochemical Characterization of Pulverized Phyllite Rock for Geopolymer Resin Synthesis. **Materials Research**, 2017.

MUÑIZ-VILLARREAL, M. S.; MANZANO-RAMÍREZ, A.; SAMPIERI-BULBARELA, S.; GASCA-TIRADO, J. R.; REYES-ARAIZA, J. L.; RUBIO-ÁVALOS, J. C.; PÉREZ-BUENO, J. J.; APATIGA, L. M.; ZALDIVAR-CADENA, AMIGÓ-BORRÁS, A. V. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. **Materials Letters**, v. 65, n. 6, p. 995-998, 2011.

NAZARI, A.; SANJAYAN, J. G. (Editores) Handbook of Low Carbon Concrete. 1a. ed. Elsevier, 2017.

NGUYEN, K. T.; LE, T. A.; LEE, J.; LEE, D.; LEE, K. Investigation on properties of geopolymer mortar using preheated materials and thermogenetic admixtures. **Construction and Building Materials**, v. 130, p. 146-155, 2017.

OZER, I.; SOYER-UZUN, S. Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios. **Ceramics International**, v. 41, p. 10192–10198, 2015.

PEREIRA, H. H. C. Aplicação de geopolímeros como blindagem para radiação ionizante. 2013. 205f. Tese de mestrado em Física e Matemática Aplicadas - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

PETERMANN, J.C.; SAEED, A.; HAMMOND, M. I. "Alkali-Activated Geopolymers: A Literature Review," Air Force Research Laboratory Materials and Manufacturing Directorate, ed: Applied Research Associates Inc Panama City Fl, 2010.

PIRES, E. F. C. Propriedades de fratura e análise não-linear de vigas pré-moldadas de concreto geopolimérico: estudo comparativo. 2015. 301f. Tese de doutorado em Engenharia Civil – Universidade Federal Fluminense, Niterói.

PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass powerplant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468-1485, 2016.

POUEY, M. T. F. Beneficiamentos da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. 2006. 345f. Tese de doutorado em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. **Materials and Structures**, v. 47, p. 11-25, 2014.

PROVIS, J.L.; VAN DEVENTER, J.S.J. (Editores) Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications. 1ª. ed. Woodhead Publishing, 2009.

REES, C. A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. In Situ ATR-FTIR Study of the Early Stages of Fly Ash Geopolymer Gel Formation. **Langmuir**, v. 23, p. 9076 – 9082, 2007.

RIAHI, S.; NAZARI, A.; GHASEMI, D. Prediction of Resistance to Water Damage of Geopolymers with Seeded Fly Ash and Rice Husk Bark Ash by Fuzzy Logic. **International Journal of DAMAGE MECHANICS**, v. 21, p. 822-842, 2012.

RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; PAYA, J.; MONZO, J. M.; BORRACHERO, M. V. Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder. **Cement & Concrete Composites**, v. 35, p. 1-11, 2013.

RYNO, B. Mechanical properties of fly ash/slag based geopolymer concrete with the addition of macro fibers. 2014. Tese de Doutorado. Stellenbosch: Stellenbosch University.

SEVERO, C. G. S.; COSTA, D. L.; BEZERRA, I. M. T.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 2, p. 55-67, 2013.

SHINOHARA, Y.; KOHYAMA, N. Quantitative analysis of tridymite and cristobalite crystallized in rice husk ash by heating. **Industrial Health**, v. 42, n. 2, p. 277-285, 2004.

SIDDIQUE, R. Waste materials and by-products in concrete. Springer Science & Business Media, 2007.

STUART, B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Ltd, 2004

TCHAKOUTÉ, H.K.; RÜSCHER, C.H.; KONG, S.; KAMSEU, E.; LEONELLI, C. Comparison of metakaolin-based geopolymer cements from commercial sodium waterglass and sodium waterglass from rice husk ash. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 78, p.492-506, 2016.

TCHAKOUTÉ, H.K.; RÜSCHER, C.H.; KONG, S.; KAMSEU, E.; LEONELLI, C. Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study. **Construction and Building Materials**, v. 114, p.276–289, 2016.

TCHAKOUTÉ, H.K.; RÜSCHER, C.H.; KONG, S.; RANJBAR, N. 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.

TIPPAYASAM, C.; BALLYORE, P.; THAVORNITI, P.; KAMSEU, E.; LEONELLI, C.; CHINDAPRASIRT, P.; CHAYSUWAN, D. Potassium alkali concentration and heat treatment affected metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 104, p. 293 – 297, 2016.

TURNER, L. K.; COLLINS, F. G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 125 – 130, 2013.

VASSALO, E. A. S. Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado. 2013. 104f. Dissertação de mestrado em Construção Civil – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

WELCH, B. L. The generalization of ‘Student’s’ problem when several different population variances are involved. **Biometrika**, v. 34, n. 1/2, p. 28-35, 1947.

WELDES, H. H.; LANGE, K. R. Properties of soluble silicates. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 61, n. 4, p. 29 – 44, 1969.

XU, H. Geopolymerisation of aluminosilicate minerals. Melbourne: Tese - Department of Chemical Engineering, The University of Melbourne, 2002. 270 p.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **Int. J. Miner. Process.**, v. 59, 247–266, 2000.

YAHYA, Z.; HUSSIN, K.; AL BAKRI ABDULLAH, M. M.; ISMAIL, K. N.; ABD RAZAK, R.; SANDHU, A. V. The Influence of NaOH Concentration on Molar Ratios of Palm Oil Boiler Ash Based Geopolymer. In: **Applied Mechanics and Materials**. Trans Tech Publications, 2015. p. 245-250

YAN, B.; DUAN, P.; REN, D. Mechanical strength, surface abrasion resistance and microstructure of fly ash-metakaolin-sepiolite geopolymer composites. **Ceramics International**, v. 43, p. 1052-1060, 2017.

YAO, X.; ZHANG, Z.; ZHU, H.; CHEN, Y. Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. **Thermochimica Acta**, n. 493, p. 49-54, 2009.

YAZICI, H.; YARDIMCI, M. Y.; AYDIN, S.; KARABULUT, A. Ş. Mechanical properties of reactive powder concrete containing mineral admixtures under different curing regimes.

Construction and building materials, v. 23, n. 3, p. 1223-1231, 2009.

YOUSEFI, E.; MAJIDI, B. Effects of free quartz on mechanical behaviour of kaolinite based geopolymers. **Materials Technology**, v. 26, n. 2, p. 96-99, 2011.

YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; AL BAKRI, M. M.; HUSSIN, K. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, n. 83, p. 595-629, 2016.

ZANG, Z. H.; ZHU, H. J.; ZHOU, C. H.; WANG, H. Geopolymer from kaolin in China: An overview. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 31-41, 2016.

ZHANG, F.; ZHANG, L.; LIU, M.; MU, C.; LIANG, Y. N.; HU, X. Role of alkali cation in compressive strength of metakaolin based geopolymers. **Ceramics International**, v. 43, p. 3811-3817, 2017.

ZHANG, M.; ZHAO, M.; ZHANG, G.; MANN, D.; LUMSDEN, K.; TAO, M. Durability of red mud-fly ash based geopolymer and leaching behavior of heavy metals in sulfuric acid solutions and deionized water. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 372-382, 2016.

APÊNDICE

Apêndice A – Médias, desvios padrão e variância para o ensaio de resistência à Compressão

Tabela 9 – Resistência à compressão aos 7 dias

	Média	Desvio Padrão	Variância
3,0SS25	1,20	0,00	0%
3,0SS60	1,00	0,00	0%
3,0SCCA25	0,00	0,00	*
3,0SCCA60	0,00	0,00	*
3,5SS25	2,60	0,92	35%
3,5SS60	2,80	0,20	7%
3,5SCCA25	4,06	0,42	10%
3,5SCCA60	3,00	0,60	20%
4,0SS25	3,33	0,31	9%
4,0SS60	3,80	0,53	14%
4,0SCCA25	4,20	0,20	5%
4,0SCCA60	6,33	0,23	4%

Fonte: O Autor (2018)

Tabela 10 – Resistência à compressão aos 28 dias

	Média	Desvio Padrão	Variância
3,0SS25	1,40	0,69	49%
3,0SS60	1,07	0,12	11%
3,0SCCA25	0,00	0,00	*
3,0SCCA60	0,00	0,00	*
3,5SS25	3,13	0,99	31%
3,5SS60	3,06	0,31	10%
3,5SCCA25	4,13	0,31	7%
3,5SCCA60	3,46	1,20	35%
4,0SS25	3,80	1,06	28%
4,0SS60	4,06	0,50	12%
4,0SCCA25	4,33	1,01	23%
4,0SCCA60	4,93	0,31	6%

Fonte: O Autor (2018)

Apêndice B – Principais Bandas Encontradas para o FTIR dos Geopolímeros

Quadro 9 – Posição de bandas encontradas e suas atribuições em relação às bandas de referência geopolímeros com Silicato Tradicional curados a 25°C

Mistura	Posição das bandas medidas (cm ⁻¹)	Posição das bandas de referência (cm ⁻¹)	Atribuição
3,0SS25	3463	3800 – 3450	Vibrações O-H
	1658	1650 - 1600	Vibrações H-O-H
	1460	1460	Presença de Na ₂ CO ₃
	1006	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
	885	860 – 870	Tensão Assimétrica Al -O
	467	460 - 470	Ligações Si-O-Si e O-Si-O
3,5SS25	3466	3800 – 3450	Vibrações O-H
	1657	1650 - 1600	Vibrações H-O-H
	1460	1460	Presença de Na ₂ CO ₃
	1012	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
	879	860 – 870	Tensão Assimétrica Al -O
	467	460 - 470	Ligações Si-O-Si e O-Si-O
4,0SS25	3454	3800 – 3450	Vibrações O-H
	1653	1650 - 1600	Vibrações H-O-H
	1460	1460	Presença de Na ₂ CO ₃
	1008	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
	882	860 – 870	Tensão Assimétrica Al -O
	457	460 - 470	Ligações Si-O-Si e O-Si-O

Fonte: O Autor (2018)

Quadro 10 – Posição de bandas encontradas e suas atribuições em relação às bandas de referência geopolímeros com Silicato Tradicional curados a 60°C

Mistura	Posição das bandas medidas (cm⁻¹)	Posição das bandas de referência (cm⁻¹)	Atribuição
3,0SS60	3476	3800 – 3450	Vibrações O-H
	1651	1650 - 1600	Vibrações H-O-H
	1460	1460	Presença de Na ₂ CO ₃
	1006	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
	882	860 – 870	Tensão Assimétrica Al -O
	468	460 - 470	Ligações Si-O-Si e O-Si-O
3,5SS60	3473	3800 – 3450	Vibrações O-H
	1651	1650 - 1600	Vibrações H-O-H
	1460	1460	Presença de Na ₂ CO ₃
	1008	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
	872	860 – 870	Tensão Assimétrica Al -O
	465	460 - 470	Ligações Si-O-Si e O-Si-O
4,0SS60	3477	3800 – 3450	Vibrações O-H
	1651	1650 - 1600	Vibrações H-O-H
	1460	1460	Presença de Na ₂ CO ₃
	1009	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
	870	860 – 870	Tensão Assimétrica Al -O
	462	460 - 470	Ligações Si-O-Si e O-Si-O

Fonte: O Autor (2018)

Quadro 11 – Posição de bandas encontradas e suas atribuições em relação às bandas de referência geopolímeros com Silicato Alternativo curados a 25°C

Mistura	Posição das bandas medidas (cm⁻¹)	Posição das bandas de referência (cm⁻¹)	Atribuição
3,0SCCA25	3454	3800 – 3450	Vibrações O-H
	1460	1460	Presença de Na ₂ CO ₃
	1008	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
	466	460 - 470	Ligações Si-O-Si e O-Si-O
3,5SCCA25	3459	3800 – 3450	Vibrações O-H
	1007	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
	860	860 – 870	Tensão Assimétrica Al -O
4,0SCCA25	3472	3800 – 3450	Vibrações O-H
	1006	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
	860	860 – 870	Tensão Assimétrica Al -O

Fonte: O Autor (2018)

Quadro 12 – Posição de bandas encontradas e suas atribuições em relação às bandas de referência geopolímeros com Silicato Alternativo curados a 60°C

Mistura	Posição das bandas medidas (cm⁻¹)	Posição das bandas de referência (cm⁻¹)	Atribuição
3,0SCCA60	3450	3800 – 3450	Vibrações O-H
	1650	1650 - 1600	Vibrações H-O-H
	1460	1460	Presença de Na ₂ CO ₃
	1008	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
	464	460 - 470	Ligações Si-O-Si e O-Si-O
3,5SCCA60	3460	3800 – 3450	Vibrações O-H
	1650	1650 - 1600	Vibrações H-O-H
	1460	1460	Presença de Na ₂ CO ₃
	1007	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
	882	860 – 870	Tensão Assimétrica Al -O
	468	460 - 470	Ligações Si-O-Si e O-Si-O
4,0SCCA60	3475	3800 – 3450	Vibrações O-H
	1659	1650 - 1600	Vibrações H-O-H
	1460	1460	Presença de Na ₂ CO ₃
	1009	950 – 1250	Vibrações de tensão assimétrica (Si-O-Si e Al-O-Al)
	865	860 – 870	Tensão Assimétrica Al -O
	468	460 - 470	Ligações Si-O-Si e O-Si-O

Fonte: O Autor (2018)

ANEXOS

Anexo A – Teste "t" de Welch para o estudo preliminar das amostras de Silicato Filtrado e não filtrado

Este teste foi realizado para o estudo preliminar para determinação das condições de produção do silicato com cinza da casca de arroz.

Conjunto dos dados, em seguida é calculado o número de dados (n) e os graus de liberdade (df):

```
filtrado = {3.50, 7.18, 5.02}
```

```
{3.5, 7.18, 5.02}
```

```
n1 = Length[filtrado]
```

```
3
```

```
df1 = n1 - 1
```

```
3
```

```
nãofiltrado = {5.77, 3.05, 6.58, 3.16}
```

```
{5.77, 3.05, 6.58, 3.16}
```

```
n2 = Length[nãofiltrado]
```

```
4
```

```
4
```

```
df2 = n2 - 1
```

```
4
```

```
3
```

Inicialmente são extraídas as médias dos grupos de estudo:

```
X1 = Mean[filtrado]
```

```
5.23333
```

```
X2 = Mean[nãofiltrado]
```

```
4.64
```

Então, são extraídos os desvios – padrão dos dados :

```
s1 = StandardDeviation[filtrado]
```

```
1.84925
```

```
s2 = StandardDeviation[nãofiltrado]
```

```
1.80361
```

A estatística do Teste "t" de Welch é dado pela fórmula:

$$t = \frac{X1 - X2}{\sqrt{\frac{s1^2}{n1} + \frac{s2^2}{n2}}}$$

```
0.424551
```

O número de graus de liberdade é aproximado pela equação de Welch – Satterthwaite :

$$df = \frac{\left(\frac{s1^2}{n1} + \frac{s2^2}{n2} \right)^2}{\frac{\frac{s1^4}{n1^2 * df1}}{+} \frac{\frac{s2^4}{n2^2 * df2}}$$

```
4.38408
```

Portanto, o número de graus de liberdade é 4.

Podemos, então, calcular a probabilidade:

```
p = Integrate[PDF[StudentTDistribution[df], x], {x, t, ∞}]
```

```
0.34559
```

A probabilidade de encontrarmos esse valor de t, ou seja, essa diferença de médias amostrais é de 35%, portanto é bem provável que as médias das 2 populações sejam iguais.

Anexo B – Análise de Variância para o estudo preliminar das amostras de condição de cura aos 7 dias

Este teste foi realizado para o estudo preliminar para determinação das condições de cura para 7 dias.
Foram feitos $k=5$ experimentos com amostras com n elementos:

```
In[95]:= Needs["ANOVA`"]
Needs["HypothesisTesting`"]

Inicialmente são adicionados os dados, calculado o número de amostras (n) e a média dos grupos de amostras (Y):

In[97]:= ambiente = {4.99, 2.40, 1.80}
seco60 = {2.80, 1.80, 1.80}
umido60 = {1.60, 3.40, 1.80, 3.00}
seco80 = {2.00, 1.80, 1.80}
umido80 = {1.60, 1.20, 1.60, 2.40, 1.40, 1.40}
k = 5
Nambiente = Length[ambiente]
Nseco60 = Length[seco60]
Numido60 = Length[umido60]
Nseco80 = Length[seco80]
Numido80 = Length[umido80]
n = Nambiente + Nseco60 + Numido60 + Nseco80 + Numido80
Yambiente = Mean[ambiente]
Yseco60 = Mean[seco60]
Yumido60 = Mean[umido60]
Yseco80 = Mean[seco80]
Yumido80 = Mean[umido80]
G = Total[ambiente] + Total[seco60] + Total[umido60] + Total[seco80] + Total[umido80]

Out[97]= {4.99, 2.4, 1.8}

Out[98]= {2.8, 1.8, 1.8}

Out[99]= {1.6, 3.4, 1.8, 3.}

Out[100]= {2., 1.8, 1.8}

Out[101]= {1.6, 1.2, 1.6, 2.4, 1.4, 1.4}

Out[102]= 5

Out[103]= 3

Out[104]= 3

Out[105]= 4

Out[106]= 3

Out[107]= 6

Out[108]= 19

Out[109]= 3.06333

Out[110]= 2.13333

Out[111]= 2.45

Out[112]= 1.86667

Out[113]= 1.6

Out[114]= 40.59

Calculados, então os graus de liberdade (gl):

In[115]:= glTrat = k - 1
glR = n - k
glTotal = n - 1

Out[115]= 4

Out[116]= 14

Out[117]= 18
```

A soma quadrática é dado por:

$$\begin{aligned} \text{In[118]}: \text{SQTotal} &= \left(\text{Total}[\text{ambiente}^2] + \text{Total}[\text{seco60}^2] + \text{Total}[\text{umido60}^2] + \text{Total}[\text{seco80}^2] + \text{Total}[\text{umido80}^2] \right) - \frac{G^2}{n} \\ \text{SQTratamento} &= \left(\frac{\text{Total}[\text{ambiente}]^2}{N_{\text{ambiente}}} + \frac{\text{Total}[\text{seco60}]^2}{N_{\text{seco60}}} + \frac{\text{Total}[\text{umido60}]^2}{N_{\text{umido60}}} + \frac{\text{Total}[\text{seco80}]^2}{N_{\text{seco80}}} + \frac{\text{Total}[\text{umido80}]^2}{N_{\text{umido80}}} \right) - \frac{G^2}{n} \\ \text{SQR} &= \text{SQTotal} - \text{SQTratamento} \end{aligned}$$

Out[118]= 14.587

Out[119]= 4.91564

Out[120]= 9.6714

A média quadrática é dada por :

$$\begin{aligned} \text{In[121]}: \text{QMTrat} &= \frac{\text{SQTratamento}}{k - 1} \\ \text{QMR} &= \frac{\text{SQR}}{n - k} \end{aligned}$$

Out[121]= 1.22891

Out[122]= 0.690814

A estatística do teste F é:

$$\text{In[123]}: F = \frac{\text{QMTrat}}{\text{QMR}}$$

Out[123]= 1.77893

O valor da Probabilidade (p) é dado por:

Out[124]= `FRatioPValue[F, k - 1, n - k]`

Out[124]= `OneSidedPValue` → 0.18917

Portanto, a anova para o estudo preliminar das condições de cura aos 7 dias é dada por:

ANOVA[{{1, 4.99}, {1, 2.40}, {1, 1.80}, {2, 2.80}, {2, 1.80}, {2, 1.80}, {3, 1.60}, {3, 3.40}, {3, 1.80}, {3, 3.00}, {4, 2.00}, {4, 1.80}, {4, 1.80}, {5, 1.60}, {5, 1.20}, {5, 1.60}, {5, 2.40}, {5, 1.40}, {5, 1.40}}]

	DF	SumOfSq	MeanSq	FRatio	PValue	All		
ANOVA →	Model	4	4.91564	1.22891	1.77893	0.18917	Model[1]	2.13632
	Error	14	9.6714	0.690814			Model[2]	3.06333
	Total	18	14.587				Model[3]	2.13333
							Model[4]	2.45
							Model[5]	1.86667
						CellMeans →	Model[5]	1.6

Com $k - 1 = 4$ graus de liberdade no numerador e $k n - k = 10$ graus de liberdade no denominador, a probabilidade de que f seja maior que o encontrado é 18,9 %. Se fosse menor que 5 % rejeitaríamos a hipótese de que todas as médias são iguais.

Portanto, não houve diferença significativa entre as médias.

Anexo C – Análise de Variância para o estudo preliminar das amostras de condição de cura aos 28 dias

Este teste foi realizado para o estudo preliminar para determinação das condições de cura para 28 dias.
Foram feitos $k=5$ experimentos com amostras com n elementos:

```
In[95]:= Needs["ANOVA`"]
Needs["HypothesisTesting`"]
```

Inicialmente são adicionados os dados, calculado o número de amostras (n) e a média dos grupos de amostras (Y):

```
In[127]:= ambiente = {6.59, 8.39, 9.39}
seco60 = {2.60, 6.79, 5.79}
umido60 = {5.99, 8.79, 7.99}
seco80 = {5.39, 5.79, 5.99}
umido80 = {4.99, 8.59, 6.79}
k = 5
Nambiente = Length[ambiente]
Nseco60 = Length[seco60]
Numido60 = Length[umido60]
Nseco80 = Length[seco80]
Numido80 = Length[umido80]
n = Nambiente + Nseco60 + Numido60 + Nseco80 + Numido80
Yambiente = Mean[ambiente]
Yseco60 = Mean[seco60]
Yumido60 = Mean[umido60]
Yseco80 = Mean[seco80]
Yumido80 = Mean[umido80]
G = Total[ambiente] + Total[seco60] + Total[umido60] + Total[seco80] + Total[umido80]

Out[127]:= {6.59, 8.39, 9.39}
Out[128]:= {2.6, 6.79, 5.79}
Out[129]:= {5.99, 8.79, 7.99}
Out[130]:= {5.39, 5.79, 5.99}
Out[131]:= {4.99, 8.59, 6.79}
Out[132]:= 5
Out[133]:= 3
Out[134]:= 3
Out[135]:= 3
Out[136]:= 3
Out[137]:= 3
Out[138]:= 15
Out[139]:= 8.12333
Out[140]:= 5.06
Out[141]:= 7.59
Out[142]:= 5.72333
Out[143]:= 6.79
Out[144]:= 99.86
```

Calculados, então os graus de liberdade (gl):

```
In[146]:= glTrat = k - 1
glR = n - k
glTotal = n - 1

Out[146]:= 4
Out[147]:= 10
Out[148]:= 14
```

A soma quadrática é dado por:

$$\begin{aligned} \text{In}[149]: \text{SQTotal} &= \left(\text{Total}[\text{ambiente}^2] + \text{Total}[\text{seco60}^2] + \text{Total}[\text{umido60}^2] + \text{Total}[\text{seco80}^2] + \text{Total}[\text{umido80}^2] \right) - \frac{G^2}{n} \\ \text{SQTratamento} &= \left(\frac{\text{Total}[\text{ambiente}]^2}{\text{Nambiente}} + \frac{\text{Total}[\text{seco60}]^2}{\text{Nseco60}} + \frac{\text{Total}[\text{umido60}]^2}{\text{Numido60}} + \frac{\text{Total}[\text{seco80}]^2}{\text{Nseco80}} + \frac{\text{Total}[\text{umido80}]^2}{\text{Numido80}} \right) - \frac{G^2}{n} \\ \text{SQR} &= \text{SQTotal} - \text{SQTratamento} \end{aligned}$$

Out[149]= 43.8121

Out[150]= 19.3814

Out[151]= 24.4307

A média quadrática é dada por:

$$\begin{aligned} \text{In}[152]: \text{QMTrat} &= \frac{\text{SQTratamento}}{k - 1} \\ \text{QMR} &= \frac{\text{SQR}}{n - k} \end{aligned}$$

Out[152]= 4.84534

Out[153]= 2.44307

A estatística do teste F é:

$$\text{In}[154]: F = \frac{\text{QMTrat}}{\text{QMR}}$$

Out[154]= 1.9833

O valor da Probabilidade (p) é dado por:

In[155]= FRatioPValue[F, k - 1, n - k]

Out[155]= OneSidedPValue → 0.173169

Portanto, a anova para o estudo preliminar das condições de cura aos 7 dias é dada por:

ANOVA[{{1, 6.59}, {1, 8.39}, {1, 9.39}, {2, 2.60}, {2, 6.79}, {2, 5.79}, {3, 5.99}, {3, 8.79}, {3, 7.99}, {4, 5.39}, {4, 5.79}, {4, 5.99}, {5, 4.99}, {5, 8.59}, {5, 6.79}}]

		DF	SumOfSq	MeanSq	FRatio	PValue	All
ANOVA →	Model	4	19.3814	4.84534	1.9833	0.173169	Model[1]
	Error	10	24.4307	2.44307			Model[2]
							Model[3]
	Total	14	43.8121				Model[4]
							Model[5]

CellMeans →

Com $k - 1 = 4$ graus de liberdade no numerador e $k n - k = 10$ graus de liberdade no denominador, a probabilidade de que f seja maior que o encontrado é 17,3 %. Se fosse menor que 5 % rejeitaríamos a hipótese de que todas as médias são iguais. Portanto, não houve diferença significativa entre as médias.