

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC  
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E  
TECNOLOGIAS - UNACET  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**NATASSIA BRATTI DA SILVA NUERNBERG**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE  
GEOPOLÍMEROS A PARTIR DA CINZA DE CASCA DE  
ARROZ E DO LODO DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

**CRICIÚMA  
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

N964d Nuernberg, Natassia Bratti da Silva.

Desenvolvimento e caracterização de geopolímeros a partir da cinza de casca de arroz e do lodo de anodização de alumínio / Natassia Bratti da Silva Nuernberg. - 2018.

111 p. : il.; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2018.

Orientação: Adriano Michael Bernardin.

1. Resíduos industriais - Reaproveitamento. 2. Resíduo da cinza de casca de arroz. 3. Resíduo do lodo de anodização do alumínio. 4. Geopolímeros. 5. Geopolimerização. I. Título.

CDD 23. ed. 620.192

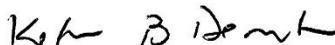
Natassia Bratti da Silva Nuernberg

Desenvolvimento e caracterização de geopolímeros a partir da cinza de casca de arroz e do lodo de anodização de alumínio.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 27 de março de 2018.

**Banca Examinadora:**



**Prof. Dr. Kétner Bendo Demétrio**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Eduardo Junca**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Marcelo Dal Bó**

Instituto Federal de Santa Catarina – IFSC



*Dedico este trabalho aos meus pais, Maria de Lourdes e Claudio Luiz, à minha irmã Claudia Helena, ao meu esposo Rodolfo, e a todos que de alguma forma contribuíram para a sua realização.*



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria de Lourdes e Claudio Luiz, por sempre me apoiarem.

À minha irmã Claudia Helena, pelo companheirismo e amizade.

Ao meu esposo Rodolfo, por toda a compreensão, amor e apoio em todos os sentidos.

Ao Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin, pelo conhecimento compartilhado, pela orientação e paciência, pela amizade e esclarecimentos na realização deste trabalho.

À minha amiga e colega Danila por toda ajuda, pelas conversas e pela linda amizade.

Aos colegas do GMC, pelo auxílio.

À UNESC pela estrutura disponibilizada.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais – PPGCEM/ UNESC, por toda sabedoria adquirida.

Ao Instituto Federal Catarinense Campus Santa Rosa do Sul, pela oportunidade, pelo apoio no crescimento profissional, e pela experiência alcançada.



“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida e viver com paixão, perder com classe e viver com ousadia. Pois o triunfo pertence a quem se atreve e a vida é muito bela para ser insignificante.”

(Charles Chaplin)



## RESUMO

A crescente demanda por soluções econômicas e sustentáveis para a diminuição do impacto ambiental devido ao consumo dos recursos naturais e a produção de resíduos, resulta na procura por alternativas econômicas, principalmente pela fabricação de novos materiais utilizando esses rejeitos. Com base nesse cenário, este estudo objetivou a valorização dos resíduos cinza de casca de arroz (CCA) e lodo de anodização de alumínio, para a obtenção de geopolímeros. As variáveis estudadas foram os percentuais mássicos de CCA, lodo e da solução de silicato de sódio (SS) e hidróxido de sódio. Os resíduos foram caracterizados por determinação de umidade, análise química e mineralógica, espectrometria ao infravermelho e distribuição de tamanho de partícula. Além disso as CCA's coletadas foram analisadas termicamente. Após caracterizados, os resíduos foram preparados por secagem, moagem/desagregação e peneiramento. A produção dos geopolímeros se deu pela mistura física dos componentes segundo um planejamento estatístico de misturas e logo após, os mesmos foram levados para estufa a 40°C por 28 dias. Após este período, as quatro composições geopoliméricas foram caracterizadas. Os resultados para densidade aparente, resistência mecânica à tração por compressão diametral e deformação na ruptura, foram semelhantes aos encontrados em outras bibliografias. A análise estatística dos resultados demonstrou que o lodo é o fator que mais contribui para densidade aparente, retração diametral, resistência à tração e deformação na ruptura. A solução SS+NaOH demonstrou que quanto maior seu percentual, menor densidade aparente, retração e deformação. Na análise de FTIR, foram identificadas as bandas Si-O-T, ligações características de geopolímeros. Após a análise dos resultados, comprovou-se que é possível a utilização de CCA e lodo de anodização para a fabricação de geopolímeros.

Palavras chave: cinza de casca de arroz, lodo de anodização do alumínio, resíduos, geopolímeros.



## ABSTRACT

The growing demand for economical and sustainable solutions to reduce the environmental impact due to the consumption of natural resources and the production of residues results in the search for economic alternatives, mainly for the manufacture of new materials using these tailings. Based on this scenario, this study aimed to evaluate the ash residues of rice husk and aluminum anodizing sludge, in order to obtain geopolymers. The variables studied were the mass percentages of CCA, sludge and the solution of sodium silicate and sodium hydroxide. The residues were characterized by moisture determination, chemical and mineralogical analysis, infrared spectrometry and particle size distribution. In addition the collected CCAs were analyzed thermally. After characterization, the residues were prepared by drying, milling / disintegrating and sieving. The production of the geopolymers was done by the physical mixing of the components according to a statistical design of mixtures and soon after, they were taken to a stove at 40°C for 28 days. After this period, the four geopolymer compositions were characterized. The results for apparent density, tensile strength for diametral compression and rupture deformation were similar to those found in other literature. Statistical analysis of the results showed that the aluminum sludge is the factor that contributes most to apparent density, diametral retraction, tensile strength and rupture deformation. The SS + NaOH solution showed that the higher its percentage, lower the bulk density, retraction and deformation. In the FTIR analysis, the Si-O-T bands, characteristic bonds of geopolymers, were identified. After the analysis of the results, it was verified that it is possible to use CCA and anodizing sludge for the manufacture of geopolymers.

Key words: rice hull ash, aluminum anodizing sludge, waste, geopolymer.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Casca de arroz.....	31
Figura 2 - CCA depositada em terreno baldio.....	33
Figura 3 -Descarte inadequado da CCA.....	33
Figura 4 - Etapas do processo de anodização.....	37
Figura 5 - Peças sendo retiradas da anodização. ....	38
Figura 6 - Tratamento de efluentes do processo de anodização. ....	39
Figura 7 - Fluxograma da síntese dos geopolímeros. ....	42
Figura 8 - Horizonte de pesquisas sobre geopolímeros.....	43
Figura 9 – Fluxograma do procedimento experimental. ....	46
Figura 10 - CCA's coletadas.....	47
Figura 11 - Lodo de anodização no estado de fornecimento.....	49
Figura 12 - Lodo de anodização após secagem.....	49
Figura 13 - Lodo de anodização desagregado e peneirado.....	50
Figura 14 – Diagrama do planejamento de misturas das composições de geopolímeros.....	52
Figura 15 – Análise de DSC/TG da CCA-1.....	61
Figura 16 – Análise de DSC/TG da CCA-2.....	62
Figura 17 – Análise de DSC/TG da CCA-3.....	62
Figura 18 – Difratograma de raios X para a CCA-1. ....	64
Figura 19 – Difratograma de raios X para a CCA-2. ....	64
Figura 20 – Difratograma de raios X para a CCA-3. ....	65
Figura 21 – Difratograma de raios X para a CCA-Ativada.....	66
Figura 22 - Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para a CCA-3. ....	68
Figura 23 – Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para a CCA-Ativada.....	68
Figura 24 - Análise da distribuição de tamanho de partícula da CCA-3. ....	70
Figura 25 - Análise da distribuição de tamanho de partícula da CCA-Ativada.....	71
Figura 26 – Difratograma de raios X para o lodo seco.....	72
Figura 27 – Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para o lodo.....	74
Figura 28 – Análise da distribuição de tamanho de partícula do lodo de anodização.....	76
Figura 29 – Composições geopoliméricas obtidas após 28 dias de cura. ....	76
Figura 30 – Resultados para densidade aparente das composições geopoliméricas. ....	78

Figura 31 - Diagrama de Pareto para a densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ). ....	80
Figura 32 - Curva de nível para a densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ). .....	81
Figura 33 - Média dos resultados para retração após 28 dias de cura (%) para cada composição. ....	82
Figura 34 - Diagrama de Pareto para a retração diametral após 28 dias (%). .....	83
Figura 35 - Curva de nível para a retração diametral após 28 dias (%). .....	84
Figura 36 – Geopolímeros após ensaio de tração por compressão.....	85
Figura 37 – Média dos resultados para resistência à tração (MPa) na compressão para cada composição.....	85
Figura 38 – Gráfico do ensaio de resistência à tração por compressão diametral para a composição 3.....	87
Figura 39 - Diagrama de Pareto para a resistência à tração na compressão. ....	88
Figura 40 - Curva de nível para a resistência à tração na compressão (MPa). ....	89
Figura 41 – Capacidade de deformação à tração para os geopolímeros ensaiados.....	90
Figura 42 - Diagrama de Pareto para a capacidade de deformação à tração (%). ....	91
Figura 43 - Curva de nível para a capacidade de deformação à tração (%). ....	92
Figura 44 – Difractograma das composições geopoliméricas. ....	93
Figura 45 - Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para os geopolímeros obtidos. ....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de arroz por regiões no Brasil. ....	30
Tabela 2 – Produção de cinza da casca de arroz no país. ....	35
Tabela 3 - Proporções dos materiais em massa. ....	51
Tabela 4 – Composição dos geopolímeros. ....	52
Tabela 5 – Teor de umidade das CCA-1 coletada. ....	59
Tabela 6 - Teor de umidade das CCA-2 coletada. ....	60
Tabela 7 - Teor de umidade das CCA-3 coletada. ....	60
Tabela 8 – Composição química da CCA-Ativada. ....	67
Tabela 9 – Análise dos espectros de infravermelho das CCA's. ....	69
Tabela 10 – Distribuição de tamanho de partícula a laser da CCA-3 e da CCA-Ativada. ....	70
Tabela 11 – Teor de umidade do lodo de anodização coletado. ....	72
Tabela 12 – Composição química do lodo de anodização. ....	73
Tabela 13 – Distribuição de tamanho de partícula por difração a laser do lodo de anodização. ....	75
Tabela 14 – Planejamento experimental de misturas e os resultados para densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ), retração diametral após 28 dias de cura (%), resistência a tração por compressão diametral (MPa) e capacidade de deformação à tração (%). ....	77
Tabela 15 – Análise de variância para a densidade aparente. ....	79
Tabela 16 - Análise de variância para a retração diametral após 28 dias de cura. ....	83
Tabela 17 - Análise de variância para a resistência mecânica à tração por compressão diametral. ....	87
Tabela 18 - Análise de variância para a capacidade de deformação à tração (%). ....	91
Tabela 19 – Análise dos espectros de infravermelho dos geopolímeros. ....	95



## ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAL - Associação Brasileira do Alumínio  
AMREC - Associação dos Municípios da Região Carbonífera  
CA - Casca de Arroz  
CCA - Cinza de Casca de Arroz  
CCA-Ativada - Cinza de Casca de Arroz Ativada  
SS+NaOH - Solução de Silicato de Sódio e Hidróxido de Sódio.  
CerTec - Laboratório de Cerâmica Técnica  
CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento  
DRX - Difração de raios X  
DSC - Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura  
DTP- Distribuição de tamanho de partícula  
FRX - Análise química por fluorescência de raios X  
FTIR - Espectrometria de infravermelho  
GMC - Grupo de Materiais Cerâmicos  
IDT - Instituto de Engenharia  
I-parque - Parque Científico e Tecnológico  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
HS - Hidróxido de sódio (NaOH)  
 $D_{ap}$  - Densidade Aparente  
R - Retração diametral após 28 dias de cura  
 $\sigma_T$  - Resistência mecânica à tração por compressão diametral  
d - Capacidade de deformação à tração



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>23</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>27</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	27
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>29</b>
3.1 CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA) .....	29
<b>3.1.1 Arroz</b> .....	<b>29</b>
<b>3.1.2 Casca de Arroz</b> .....	<b>30</b>
<b>3.1.3 Cinza da Casca de Arroz (CCA)</b> .....	<b>32</b>
3.1.3.1 Características da Cinza da Casca de Arroz .....	34
3.1.3.2 Produção de Cinza da Casca de Arroz no Brasil .....	34
3.1.3.3 Aplicações da Cinza de Casca de Arroz .....	35
3.2 LODO DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO .....	36
<b>3.2.1 Processo de Anodização do Alumínio</b> .....	<b>36</b>
<b>3.2.2 Lodo de Anodização</b> .....	<b>38</b>
3.2.2.1 Características do Lodo de Anodização .....	40
3.2.2.2 Produção do Lodo de Anodização no Brasil .....	40
3.2.2.3 Aplicações do Lodo de Anodização .....	40
3.3 GEOPOLÍMEROS .....	41
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>45</b>
4.1 PLANEJAMENTO DO TRABALHO .....	45
<b>4.1.1 Seleção das Matérias-primas</b> .....	<b>46</b>
4.1.1.1 Cinza de Casca de Arroz (CCA) .....	47
4.1.1.2 Lodo de Anodização do Alumínio .....	47
<b>4.1.2 Preparação das Matérias-primas</b> .....	<b>47</b>
4.1.2.1 Preparação da Cinza de Casca de Arroz .....	48
4.1.2.2 Preparação do Lodo de Anodização .....	48
<b>4.1.3 Elaboração das Composições dos Geopolímeros</b> .....	<b>50</b>
<b>4.1.4 Síntese dos Geopolímeros</b> .....	<b>52</b>
<b>4.1.5 Cura dos Geopolímeros</b> .....	<b>53</b>
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS .....	53
<b>4.2.1 Determinação de Umidade</b> .....	<b>53</b>
<b>4.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC/TG)</b> .....	<b>54</b>
<b>4.2.3 Difração de Raios X (DRX)</b> .....	<b>54</b>
<b>4.2.4 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)</b> .....	<b>55</b>
<b>4.2.5 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>55</b>

<b>4.2.6 Determinação da Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)</b>	<b>55</b>
<b>4.2.7 Densidade Aparente</b>	<b>56</b>
<b>4.2.8 Resistência Mecânica</b>	<b>56</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>59</b>
<b>5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS</b>	<b>59</b>
<b>5.1.1 Caracterização da Cinza da Casca de Arroz</b>	<b>59</b>
<b>5.1.2 Caracterização do Lodo de Anodização do Alumínio</b>	<b>71</b>
<b>5.2 ANÁLISE DAS FORMULAÇÕES</b>	<b>76</b>
<b>5.2.1 Densidade Aparente</b>	<b>77</b>
<b>5.2.4 Retração diametral após 28 dias de cura</b>	<b>81</b>
<b>5.2.2 Resistência Mecânica à Tração por Compressão Diametral</b>	<b>84</b>
<b>5.2.3 Capacidade de Deformação à Tração</b>	<b>89</b>
<b>5.2.5 Difração de Raios X (DRX)</b>	<b>93</b>
<b>5.2.6 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>94</b>
<b>6 CONCLUSÃO</b>	<b>97</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>99</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>101</b>





## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a questão da sustentabilidade vem sendo debatida frequentemente por pesquisadores, estudiosos e organizações nas mais variadas áreas da ciência, sendo discutida principalmente a questão de preservação ambiental e o desenvolvimento social e econômico. Desde a Revolução Industrial (Século XVIII), a indústria é a encarregada do desenvolvimento de várias nações. Esse progresso industrial, juntamente com o avanço tecnológico e científico, fez com que se buscasse cada vez mais produção e lucro. Mas esse crescimento trouxe consigo vários impactos ambientais, que se agravam desde aquela época (BREIER, 2015).

Além disso, o crescimento exponencial da população e o desenvolvimento tecnológico, notado desde a Revolução Industrial, provocou a crescente produção de resíduos, na qual a correlação da preocupação ambiental com a geração de diferentes tipos de rejeitos torna-se cada vez mais relevante diante do cenário atual (RIPA *et al.*, 2017).

A necessidade de recursos naturais para o suprimento das demandas industriais acarreta em problemas ambientais que atingem toda a cadeia produtiva, desde a extração da matéria-prima (desperdício), a produção de efluentes e resíduos na obtenção do produto, até a não reciclagem e destinação correta após o uso do material. Os desastres ambientais ligados às atividades industriais, como o excesso de produtos nocivos à saúde humana, contaminação da água, do solo e poluição intensa do ar, levaram a sociedade a se preocupar com a preservação dos recursos naturais (BREIER, 2015).

Para ocorrer o avanço na conservação dos recursos naturais, vários aspectos devem ser observados, como a redução na fonte (materiais desenvolvidos com produtos de reutilização ou reciclagem), o prolongamento da vida útil do produto e a reciclagem ou a destinação correta do material no final do seu ciclo de vida (HUTNER *et al.*, 2017).

O avanço da tecnologia moderna tem ligação direta com a produção de novos materiais que utilizam matérias-primas alternativas, o que se torna o ponto principal para o desenvolvimento sustentável, onde a inserção de resíduos em suas composições reduz problemas de aspecto social e ambiental, e promove o reaproveitamento/reciclagem e a busca pela sustentabilidade na produção (RIGHI, 2015).

Grande parte dos resíduos gerados tem como origem a indústria agrícola. Os resíduos agroindustriais se destacam pelo grande volume produzido e pelo valor agregado após a descoberta de sua reutilização (SILVA, 2016). O arroz é um dos principais alimentos do mundo e a sua produção gera grande quantidade de resíduo (TCHAKOUTÉ *et al.*, 2016). Como maiores produtores de arroz, os estados do sul do país, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, detêm aproximadamente 81% do cereal colhido no Brasil (CONAB, 2017). Assim a deposição de casca de arroz e da cinza de casca de arroz é concentrada nesta região, bem como as pesquisas de valorização do resíduo.

A cinza de casca de arroz (CCA), de acordo com vários autores, é o resíduo oriundo da queima da casca do arroz, que é utilizada como subproduto para a geração de calor, principalmente no processo de beneficiamento do próprio grão. A CCA é rica em sílica, na forma amorfa ou cristalina, dependendo das condições de combustão (tempo, temperatura, taxa de aquecimento, atmosfera de calcinação e resfriamento) e é considerada um resíduo não perigoso (QUESADA *et al.*, 2017).

Outra grande preocupação é com os resíduos gerados nas indústrias de beneficiamento de metais, que consomem elevadas quantidades de recursos naturais. O alumínio é o segundo metal mais utilizado no mundo. Dentre as suas principais aplicações se destacam o setor da construção civil, transporte e fabricação de utensílios domésticos. Para essas utilizações, o alumínio deve possuir grande resistência à corrosão, assim, o mesmo é submetido ao processo de anodização, onde uma camada superficial protetora de óxido anódico é formada através de método eletroquímico com ácido sulfúrico (OGUNDIRAN *et al.*, 2016).

O processo de anodização utiliza de grandes quantidades de água, gerando grandes quantidades de lama, compostas basicamente por hidróxido de alumínio, que podem apresentar outros compostos como o sulfato de alumínio, de sódio ou hidróxido de cálcio. O lodo de anodização, segundo a ABNT NBR 10004, é classificado como resíduo não perigoso e a falta de soluções para diminuir a sua produção, ou uma alternativa de aplicação, fez com que a quantidade do rejeito em aterros especiais venha aumentando gradativamente. Aplicações no setor de construção civil, cerâmico e de celulose, vem sendo investigadas, porém não foram aplicadas de modo a consumir todo o rejeito (COSTA *et al.*, 2016).

Os resíduos, cinza de casca de arroz e o lodo de anodização, são exemplos de matérias-primas que possuem certas propriedades, que

podem ser utilizados em vários processos industriais, gerando a sua reutilização. Uma alternativa de valorização desses resíduos é a utilização como matérias-primas na obtenção de geopolímeros.

Os geopolímeros são materiais aglomerantes ambientalmente amigáveis de aplicação na construção civil, produzidos através da ativação de cinzas ou resíduos por um agente altamente alcalino, iniciando a reação de polimerização (GUNASEKARA *et al.*, 2016). A síntese geopolimérica envolve habitualmente matérias-primas que contenham sílica amorfa ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), bem como, hidróxido de metal alcalino e silicato alcalino, que são utilizados como agentes aceleradores da ativação dos aluminossilicatos. Geralmente, são utilizados como materiais para a produção de geopolímeros, vários subprodutos agrícolas e industriais (SORE *et al.*, 2016).

A utilização de cinza de casca de arroz na síntese de geopolímeros já foi estudada em outros países. No Brasil a CCA foi utilizada na composição desses materiais, adicionada como substituição parcial ao metacaulim. Além disso, só existe uma pesquisa utilizando o lodo de anodização na geopolimerização, e a aplicação dos dois resíduos, para a obtenção do material, ainda não foi estudada.

Desta forma, este trabalho tem como intuito a valorização dos resíduos sólidos provenientes da queima da casca do arroz e do processo de anodização do alumínio, para a síntese de geopolímeros, em razão do problema ambiental ocasionado pelo descarte dos mesmos e devido a que ambos podem ser utilizados, em conjunto, como fonte de aluminossilicatos para a síntese de geopolímeros.

No trabalho, cinza de casca de arroz (CCA) e o lodo de anodização de alumínio (lodo Al) foram ativados com uma mistura de silicato de sódio (SS) e hidróxido de sódio (HS). Um planejamento de misturas do tipo simplex centroide, com restrições, foi utilizado para estudar o efeito das quantidades de CCA, lodo Al e da mistura de SS+HS no desenvolvimento da estrutura geopolimérica, sendo determinadas a densidade aparente, retração diametral, resistência mecânica à tração por compressão diametral, capacidade de deformação à tração e a microestrutura das amostras após 28 dias de cura.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Obter geopolímeros utilizando materiais oriundos de fontes alternativas, como a cinza de casca de arroz e o lodo proveniente do processo de anodização do alumínio.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar se resíduos como cinza de casca de arroz e lodo de anodização de alumínio podem ser utilizados como matérias-primas para a síntese de geopolímeros.

- Estudar os geopolímeros, sob o aspecto de desempenho mecânico, em função do uso do agente ativador, silicato de sódio + hidróxido de sódio.

- Avaliar a influência da quantidade em massa dos resíduos e da mistura de silicato de sódio e hidróxido de sódio na estrutura dos geopolímeros.



### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA)

##### 3.1.1 Arroz

A cultura do arroz (*Oryza sativa L.*), originária do sudeste da Ásia, teve início no Brasil em meados do século XVIII, e atualmente é o terceiro alimento que mais possui áreas cultivadas no país. Em Santa Catarina, a cultura de arroz foi implementada pelos imigrantes italianos no começo do século XX, em função das características de solo e clima (CONAB, 2016).

Além disso, a cultura do arroz apresenta a característica de se adaptar a vários tipos de solo e a diferentes condições climáticas, sendo produzido e consumido em todos os continentes. Ele é gerador de desenvolvimento econômico e social principalmente na Ásia, África e América Latina, onde se encontram as regiões com maior concentração populacional (SANTOS, 2016).

O arroz é considerado um alimento de suma importância para o sustento da população, sendo o segundo cereal mais produzido no mundo, perdendo apenas para o milho. Seu consumo em geral é superior a 100 kg/pessoa/ano na Ásia (concentra 80% da produção), 35 a 65 kg/pessoa/ano nas áreas subtropicais e 45 kg/pessoa/ano no Brasil, demonstrando que o país é um grande consumidor do cereal. Os três maiores produtores são a China, Índia e Indonésia, sendo que o Brasil está em oitavo lugar na produção do cereal (EMBRAPA, 2010).

O cultivo do arroz no Brasil está concentrado na região sul, principalmente nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. A Tabela 1 demonstra a distribuição da produção do cereal no país.

Tabela 1 - Produção de arroz por regiões no Brasil.

PRODUÇÃO DE ARROZ ( $\times 10^3$ t)		
Região	Safra 2015/2016	Safra 2016/2017
Norte	1.017,8	1.079,9
Nordeste	393,7	432,9
Centro-Oeste	608,0	732,7
Sudeste	54,6	54,5
Sul	8.528,9	10.017,7
Total	10.603,0	12.317,7

Fonte: Adaptado de CONAB, 2017.

Segundo a CONAB 2017, a região sul detém cerca de 81,33% da produção de arroz do Brasil, onde o maior produtor do país é o estado do Rio Grande do Sul, com 70,86% e em segundo lugar Santa Catarina, com 9,14% da produção nacional. Com a concentração da cultura do arroz nos dois estados, a disposição de resíduos agroindustriais oriundos do processo de beneficiamento do cereal também está centralizada nestes locais.

### 3.1.2 Casca de Arroz

O processo de beneficiamento do arroz gera dois produtos, o grão, para a alimentação e o farelo que é utilizado na produção de óleos, farinhas e rações. A casca do arroz que corresponde a 23% do total em volume do grão é considerada um subproduto (DELLA *et al.*, 2001).

A casca de arroz (CA) é o revestimento formado durante o desenvolvimento do grão (Figura 1), é uma capa fibrosa e constituída principalmente de 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de resíduos orgânicos (HOUSTON, 1972 apud POUHEY, 2006).

Figura 1 - Casca de arroz.



Fonte: Lima, 2010.

Devido ao seu baixo valor nutricional, a casca de arroz torna-se inutilizável na alimentação de animais e a sua composição siliciosa a torna imprópria para degradação natural. Assim a mesma é amplamente utilizada como combustível em caldeiras, na geração de energia para o próprio beneficiamento do arroz e em outros processos (ALEX, 2016; MANDANDOUST, 2011). Ela possui grande potencial de geração de bioenergia, onde uma tonelada de casca pode gerar 800 kW (ELICHE, 2017; ZAFAR, 2015).

Segundo Cordeiro (2009), no beneficiamento do cereal, a maioria das indústrias trocaram a lenha pela casca de arroz como fonte de calor e vapor, devido ao elevado poder calorífico, em torno de 3.300 kcal/kg, e principalmente pelo custo quase zero. Com isso, o resíduo gerado através da queima das CAs é especialmente gerado pela própria indústria arroseira.

O processo de queima da casca de arroz é muito utilizado no Brasil para a secagem do próprio grão, ou mesmo para a redução do volume total, facilitando o deslocamento e posterior descarte. A deposição das CAs ou da própria cinza resultante da queima torna-se um grande problema ambiental, pois as mesmas possuem baixa densidade (menor que a água), e grande volume, facilitando o seu transporte através da ação do vento (OLIVEIRA, 2014, FOLLETO *et al.*, 2005).

A casca de arroz no meio ambiente tem degradação lenta, e quando depositada no solo de forma incorreta (grandes montes), a mesma pode levar à ocorrência de decomposição por via anaeróbica, gerando gases como metano e óxido nitroso, prejudiciais à atmosfera (LIMA, 2010).

### **3.1.3 Cinza da Casca de Arroz (CCA)**

A cinza da casca de arroz (CCA) é o produto da queima incompleta da casca do cereal, para a geração de calor, geralmente utilizada nos processos de secagem e parboilização do cereal, ligados às indústrias arroseiras. Além disso, a CCA pode ser o produto de outras maneiras de produção de energia, como elétrica em termoelétricas, ou para obtenção de sílica de alta pureza, através da calcinação (FLORIANO, 2014; SANTOS, 2006).

Através da combustão incompleta da casca de arroz, no beneficiamento do grão, em torno de 20% do volume de CA é transformado em cinza (SANTOS, 2006).

Ao longo dos anos, a cinza quase em sua totalidade foi depositada em plantações ou em rios, gerando contaminação ao ser lançada na natureza, visto que a CCA produzida através da combustão, apresenta certa parcela de carbono residual, contaminando o solo. Deste modo o reaproveitamento da cinza da casca de arroz é de suma importância para a evolução da conservação ambiental (LIMA, 2010).

As principais consumidoras das cascas, as beneficiadoras, quase em sua totalidade são indústrias de pequeno porte, não dispendo de plano de gerenciamento ou aproveitamento dos seus resíduos, que são lançados diretamente no solo (Figura 2 e Figura 3). Com o objetivo de gerar soluções, os órgãos ambientais têm buscado formas de reter estas cinzas junto às produtoras, como a utilização de silo coletor e decantador. A partir do reaproveitamento das cinzas o ciclo da indústria arroseira será fechado e a matéria-prima será totalmente aproveitada (BIGNO, 2008).

Figura 2 - CCA depositada em terreno baldio.



Fonte: Da Autora, 2016.

Figura 3 -Descarte inadequado da CCA.



Fonte: Da Autora, 2016.

A ABNT NBR 10004/2004 classifica os resíduos sólidos de acordo com a sua periculosidade e solubilidade. A cinza da casca de arroz é classificada como resíduo de Classe II A, não perigoso e não inerte, mostrando biodegradabilidade em água e combustibilidade (FLORIANO 2014).

### 3.1.3.1 Características da Cinza da Casca de Arroz

A cinza da casca de arroz é constituída principalmente de sílica, na forma amorfa ou cristalina, variando conforme a sua atmosfera de queima (QUESADA *et al.*, 2017). A combustão da CA em condições controladas pode elevar o seu teor de sílica amorfa, podendo transformar a CCA na matéria-prima mais rica em sílica. Além de barata e farta, a CCA possui outras grandes vantagens como: grande área superficial, alta reatividade e ser muito fina (DENG, 2016).

As características físicas e químicas da CCA vão depender da temperatura de queima, do tempo de exposição, da taxa de aquecimento e da atmosfera de combustão. Ademais, a moagem juntamente com as condições de queima pode alterar fisicamente a superfície específica e a finura do material (RIGHI, 2015).

De acordo com Santos (2006), a cor da cinza pode variar conforme a existência de impurezas, condições de queima e alterações estruturais (mudança de temperatura). Assim, a CCA escura apresentará maior teor de carbono, que é o resultado da não combustão da matéria orgânica, e a cor clara representa a oxidação completa da cinza.

A CCA é um resíduo com alto teor de sílica e grande área superficial. Quando as suas partículas possuem diâmetro inferior a 5 µm, e o indivíduo é exposto por um tempo de 5 a 10 anos, a CCA pode levar à ocorrência da doença pulmonar denominada “silicose”, que compromete as vias respiratórias e pode evoluir para o desenvolvimento de câncer (CORDEIRO, 2009; BEZERRA *et al.*, 2011).

### 3.1.3.2 Produção de Cinza da Casca de Arroz no Brasil

Conforme Della *et al.* (2001) do volume total de grãos colhidos, 23% é casca, e 4% representa a cinza da casca de arroz. Correlacionando com os dados da CONAB das produções de arroz (Tabela 1), obtém-se a quantidade aproximada de CCA gerada no país, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Produção de cinza da casca de arroz no país.

PRODUÇÃO DE CCA ( $\times 10^3$ t)		
Região	Safra 2014/2015	Safra 2015/2016
Norte	40,71	43,20
Nordeste	15,75	17,32
Centro-Oeste	24,32	29,31
Sudeste	2,18	2,18
Sul	341,16	400,71
Total	424,12	492,72

Fonte: Da Autora, 2018.

Da mesma forma, comparando a casca de arroz com outros resíduos agrícolas gerados pelas principais culturas no país (cana de açúcar, milho e trigo), a mesma é considerada o maior resíduo vegetal em produção de cinzas, após sua combustão (DAFICO, 2001).

### 3.1.3.3 Aplicações da Cinza de Casca de Arroz

Atualmente existem vários meios tecnológicos e rentáveis para a reutilização da CCA em indústrias, como por exemplo no ramo da construção civil, químico, elétrico, cerâmico e até na confecção de células fotovoltaicas (BIGNO, 2008).

Além das aplicações relacionadas acima, Quesada (2017) cita outras utilizações da CCA em materiais: na construção civil, como agregado natural em concretos; gel de sílica; materiais leves; como isolante; catalisadores; zeólitas; grafeno; componente em baterias de íons de lítio; capacitores; captura de carbono.

Recentemente a cinza da casca de arroz vem sendo pesquisada na síntese de geopolímeros, alguns exemplos são listados a seguir:

- Barbosa *et al.* (2018) sintetizaram geopolímeros mesoporosos como adsorventes para corantes orgânicos em soluções aquosas, com metacaulim e CCA (fontes de sílica e alumina) e óleo de soja como agente orientador da estrutura;

- Geraldo *et al.* (2017) produziram geopolímeros usando lodo de tratamento de água e metacaulim, onde a fonte alcalina para a reação de geopolimerização foi uma solução de CCA com NaOH;
- Arnold *et al.* (2017) avaliaram a adição do pó de forno de arco elétrico em argamassas geopoliméricas à base de cinzas volantes e CCA;
- Kamseu *et al.* (2016) utilizaram a CCA como fonte de sílica amorfa na produção de silicato de sódio como substituto do silicato comercial, usado na mistura de base geopolimérica.

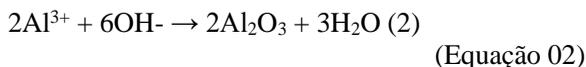
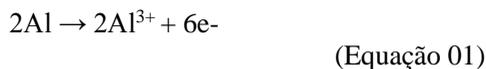
## 3.2 LODO DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO

### 3.2.1 Processo de Anodização do Alumínio

O alumínio é o terceiro elemento mais encontrado na natureza e o metal mais recentemente aplicado na produção industrial. Sua obtenção é através da mineração de bauxita, que posteriormente passa pelo processo de refino e redução. No refino, ocorre a geração da alumina (que pode ser aplicada como matéria-prima em outros materiais), e o meio mais utilizado para a obtenção é o método Bayer. Após o refino, ocorre o processo de redução da alumina para a obtenção de alumínio, que é através do método Hall-Héroult, onde a calcinação é realizada em cubas eletrolíticas a elevadas temperaturas (ABAL 2017).

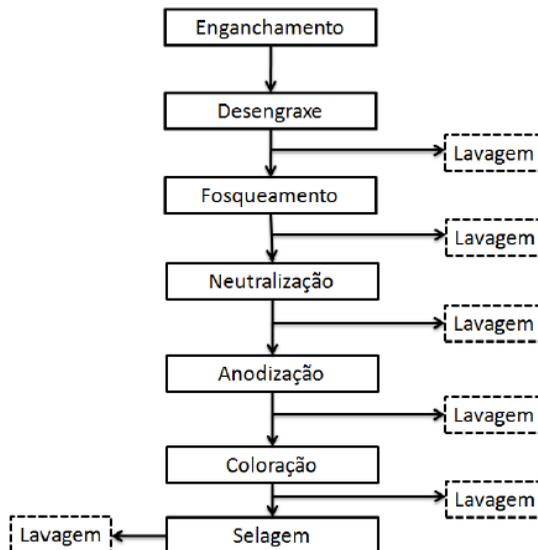
A anodização tem como objetivo proteger o alumínio contra a corrosão, elevar sua resistência à abrasão e aumentar o seu isolamento térmico, através da redução de imperfeições superficiais, oriundas de processos anteriores, como a conformação mecânica (CASAGRANDE *et al.*, 2008; MORAES *et al.*, 2012).

O processo de anodização do alumínio consiste na substituição da camada de óxido natural que cobre a superfície do metal por uma capa de espessura maior, através de processo eletrolítico. As reações químicas atuantes no processo são do tipo eletroquímicas, de geração da alumina, como mostram as Equações 01 e 02 (FLORIANO, 2014; LEITE, 2008).



No processo de anodização do alumínio são executadas as seguintes etapas: limpeza, decapagem, anodização, pintura e vedação, etapas compostas por vários estágios de pré e pós-tratamento, como é mostrado na Figura 4 (FLORIANO, 2014).

Figura 4 - Etapas do processo de anodização.



Fonte: SARTOR, 2006.

De acordo com Martins (2006), os passos da anodização representados na Figura 4, são descritos a seguir:

- As peças brutas inicialmente passam por um polimento, e depois são fixadas em gancheras para posteriores banhos. Em seguida, as peças são levadas para o desengraxe em solução aquosa de hidróxido de sódio e aditivo;

- O fosqueamento é realizado para retirar as irregularidades das peças (linhas de extrusão);

- A neutralização é realizada com um banho de solução com ácido sulfúrico. Assim as peças vão para a anodização onde passam por um banho com um potencial oxidante, para que haja a formação de uma fina camada homogênea anódica de  $Al_2O_3$ , com características de alta dureza e elevada resistência à abrasão (Figura 5);

Figura 5 - Peças sendo retiradas da anodização.



Fonte: ABAL, 2017.

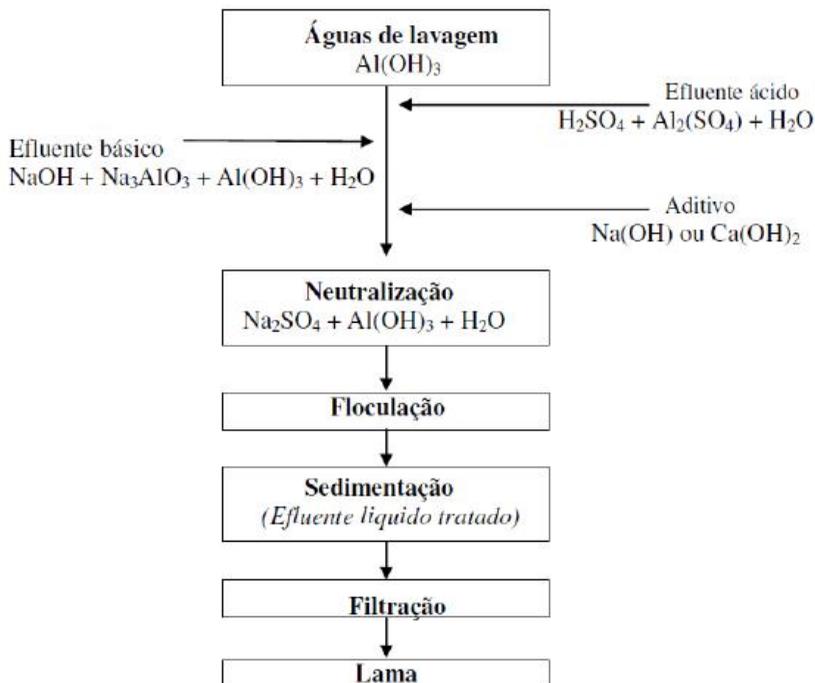
- O seguinte passo consiste na pintura das peças por processo eletrolítico, onde a corrente alternada leva o sal metálico ( $\text{SnSO}_4$ ) para dentro dos poros, e a intensidade da cor vai depender da quantidade de estanho depositado. Ocorre novamente a lavagem das peças.

- Por fim, um último banho conclui o processo de selagem, que é determinante para a resistência à corrosão das peças, bloqueando a passagem da mesma pelos poros.

### 3.2.2 Lodo de Anodização

O efluente resultante das lavagens do processo de anodização passa por vários estágios (Figura 6), onde ocorre a estabilização e neutralização do pH; a floculação do hidróxido de alumínio coloidal; a retirada da lama por decantação; e a filtro-prensagem (MORAES *et al.*, 2012).

Figura 6 - Tratamento de efluentes do processo de anodização.



Fonte: LEITE, 2008.

O lodo de anodização é o resíduo oriundo das instalações de tratamento de efluentes das indústrias de anodização de alumínio. Ele é disposto em tanques com filtros para a retirada de umidade, já que possui cerca de 85% de água, e logo após é depositado na própria empresa aguardando o seu destino final, os aterros sanitários (SARTOR, 2006).

Este material, de difícil manejo e composição complexa, não teve utilização rentável nos últimos tempos e é depositado em aterros sanitários. Mas, devido aos altos custos de transporte e deposição correta seguindo os padrões de conservação ambiental, o lodo de anodização é alvo de várias pesquisas para o seu reaproveitamento (GOMES, 2005).

O resíduo (lodo) da anodização, segundo a ABNT NBR 10004/2004 é classificado como resíduo de Classe II A, sendo não perigoso e não inerte.

### 3.2.2.1 Características do Lodo de Anodização

O lodo de anodização quando é retirado das estações de tratamento de efluentes, do filtro prensa, possui propriedades específicas como (GOMES, 2005; SARTOR, 2006):

- Cor branca acinzentada;
- Não possui cheiro;
- Não é tóxico;
- Baixo peso específico;
- Alta umidade (de 75% a 85%);
- Comportamento coloidal (tamanho de partícula de 1 a 1000 nm)

e tixotrópico (na forma de gel naturalmente e na forma de fluido se submetido à cisalhamento).

### 3.2.2.2 Produção do Lodo de Anodização no Brasil

No Brasil não há informações estatisticamente confiáveis de produção anual de alumínio anodizado. Mas, as indústrias de anodização mencionam que para cada tonelada de alumínio anodizado, uma tonelada de lodo é gerada, ressaltando os problemas do descarte final (SARTOR, 2006).

### 3.2.2.3 Aplicações do Lodo de Anodização

Em virtude da elevada geração de resíduo do processo de anodização, a sua destinação correta acarreta em custos para as indústrias produtoras. O lodo de anodização possui alto percentual de alumina após calcinado, apresentando grande potencial de reutilização, inclusive em materiais cerâmicos nobres de alto valor agregado (SARTOR, 2006).

Alternativas para o aproveitamento do lodo de anodização vêm sendo estudadas como por exemplo a utilização do resíduo como matéria-prima para materiais cerâmicos, cimentícios, engobes, esmaltes, fritas, tijolos refratários, pigmentos inorgânicos azuis e espumas cerâmicas (FLORIANO, 2014).

Ogundiran *et al.* (2016) estudaram a geopolimerização a partir de cinzas volantes e lodo de anodização, obtendo boa resistência à compressão e à lixiviação, sendo viável o emprego em materiais para a construção civil. Este é o único trabalho encontrado utilizando lodo de anodização de alumínio para obtenção de geopolímeros.

### 3.3 GEOPOLÍMEROS

Atualmente os geopolímeros vêm sendo pesquisados por diversas questões, desde a procura por materiais mais duráveis e resistentes, produzidos com materiais de menor valor e baixo consumo de energia, até a diminuição da emissão de gases poluentes na atmosfera. Estes novos materiais foram denominados na década de 1970 por Davidovits, que é considerado o pesquisador/criador dos geopolímeros. Eles fazem parte do grupo de materiais com características cimentícias, possuindo elevada capacidade tecnológica, além da possibilidade de inclusão de vários resíduos em sua composição (BOCA SANTA, 2012).

Esses aglomerantes passaram a ser chamados também por outros pesquisadores e estudiosos de polímeros inorgânicos devido à ativação alcalina ou aglomerantes álcali-ativados (CASTALDELLI, 2013).

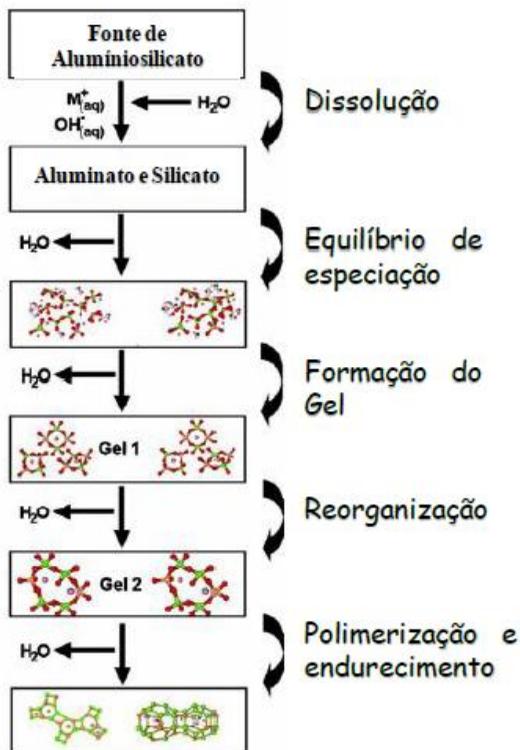
Os geopolímeros podem ser sintetizados em baixas temperaturas (até 80°C), por ativação alcalina de aluminossilicatos obtidos de diferentes materiais (argilas calcinadas, minerais naturais, resíduos oriundos de indústrias, ou da mistura destes produtos). Essas novas pastas foram criadas como alternativas mais sustentáveis para os cimentos produzidos em larga escala, que consomem grandes reservas naturais, sendo aplicadas cada vez mais no setor da construção civil (SORE *et al.*, 2016; PRUD'HOMME *et al.*, 2013).

Segundo Davidovits (2008), a síntese de um geopolímero envolve habitualmente matérias-primas que possuam em sua composição sílica amorfa ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), hidróxido de metal alcalino e de silicato alcalino, esses dois últimos materiais são utilizados para acelerar a ativação e melhorar as características dos aluminossilicatos.

De acordo com Duxson *et al.* (2007), o processo de síntese dos polímeros inorgânicos compreende os seguintes processos (Figura 7):

- A dissolução, onde ocorre a hidrólise superficial do mineral e também a desagregação pela solução alcalina de óxidos de Al e Si. As hidroxilas operam como catalisadoras e o metal como formador de estrutura;
- No equilíbrio, as espécies dissolvidas reagem com os íons de silicato dissolvidos e ocorre a polimerização por condensação;
- A formação do gel;
- E a reorganização e a formação da estrutura final, polimerizando e endurecendo o produto da reação.

Figura 7 - Fluxograma da síntese dos geopolímeros.



Fonte: NAGEM, 2013.

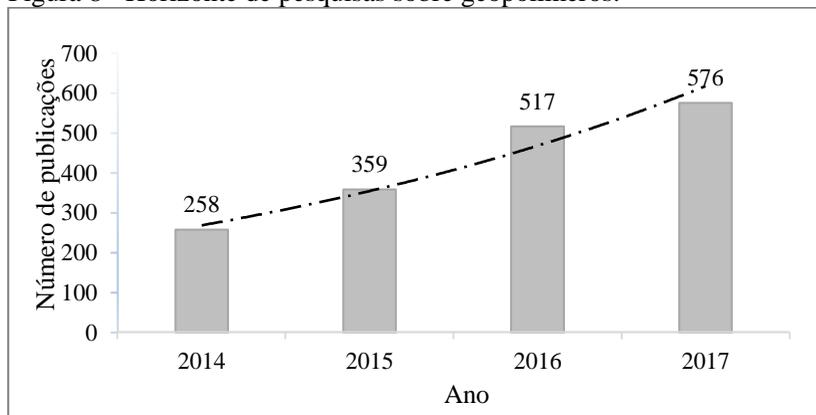
Devido ao alto custo e elevada energia necessária para a fabricação do silicato alcalino, bem como o impacto ambiental da sua produção, é de extrema vantagem ter à disposição uma fonte de sílica amorfa, para que a mesma possa substituir o silicato alcalino na produção de geopolímeros. Assim, geralmente para a geopolimerização são utilizados vários resíduos industriais e agroindustriais como os aluminossilicatos naturais, o caulim, metacaulim, cinzas volantes ou sílica ativa (SORE *et al.*, 2016).

Os geopolímeros possuem grande potencial de aplicação em diversos setores, dentre eles podem ser citados: materiais resistentes ao fogo, isolamento térmico, revestimentos cerâmicos com baixa energia, artefatos refratários, biomateriais (aplicados na medicina), fundição, cimentos e concretos, compósitos para a construção civil, reforço e

restauração, compósitos para aeronaves e automóveis, contenção de resíduos, patrimônios históricos e na arqueologia (DAVIDOVITS, 2016).

Contudo, o tema geopolímero em pesquisas e publicações vem aumentando nos últimos tempos, como mostram os dados obtidos no site *Science Direct*, biblioteca online de artigos científicos (Figura 8).

Figura 8 - Horizonte de pesquisas sobre geopolímeros.



Fonte: Da Autora, 2018.



## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No decorrer dos últimos anos, a CCA vem sendo estudada com a finalidade de transformá-la em uma nova matéria-prima, com melhores propriedades e maiores aplicações. Isto ocorre porque a CCA ainda não possui aplicação comercial, e o seu destino continua sendo a deposição no meio ambiente (TIWARI *et al.*, 2017).

A análise química e física da CCA é de extrema importância para investigar suas propriedades e possíveis aplicações. As suas características vão depender principalmente da taxa de aquecimento, temperatura, tempo, atmosfera de calcinação e resfriamento (THOMAS, 2018).

Com relação ao lodo de anodização do alumínio, considerado um lixo sólido rico em alumínio, o problema de destinação é realidade enfrentada em vários países, devido a sua estrutura complexa. Até o presente momento, o destino final são os aterros sanitários (PANTAZOPOULOU *et al.*, 2017).

Assim, o estudo das propriedades químicas e físicas do lodo de anodização do alumínio é de extrema importância para a investigação de uma aplicação viável para o resíduo.

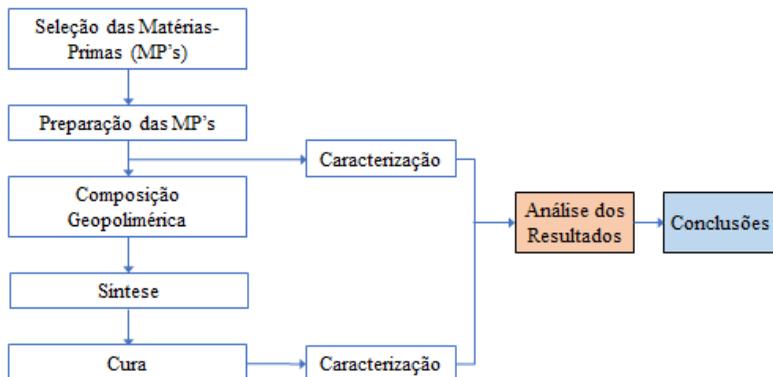
Conforme o objetivo geral deste trabalho, geopolímeros foram obtidos com a utilização da CCA e do lodo de anodização do alumínio, como matérias-primas para a síntese. O presente estudo está direcionado para a linha de pesquisa em Valorização de Resíduos do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM, da UNESC.

O procedimento experimental foi executado no laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC), estabelecido no Parque Científico e Tecnológico (i-parque), da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC).

### 4.1 PLANEJAMENTO DO TRABALHO

O fluxograma apresentado na Figura 9 mostra os materiais e métodos que foram utilizados para a produção dos geopolímeros, bem como a caracterização dos resíduos que foram utilizados na sua obtenção.

Figura 9 – Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Da Autora, 2018.

A seguir será apresentada a descrição dos procedimentos realizados em cada etapa apontada no fluxograma da Figura 9.

#### 4.1.1 Seleção das Matérias-primas

Para a produção dos geopolímeros, que são materiais inorgânicos, matérias-primas com fonte de sílica e alumina, aluminossilicatos, são dissolvidos em meio altamente alcalino, como uma solução aquosa de hidróxido alcalino (DAVIDOVITS, 2008; YUN-MING *et al.*, 2017; FAN *et al.*, 2018). Conforme os dados analisados nas bibliografias, foram escolhidas como matérias-primas a cinza de casca de arroz, resíduo oriundo do processo de combustão da casca do arroz, como fonte de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Como fonte de  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , foi escolhido o lodo, resíduo oriundo do processo de anodização do alumínio. Utilizou-se o hidróxido de sódio com peso molecular 40,00 g/mol (Neon Química Comercial), como meio alcalino. Além desses, foi utilizado o silicato de sódio como meio de reação, fonte de sílica coloidal amorfa e também de íons de sódio. O silicato de sódio (Smaltochimica do Brasil) possui relação entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 2,15 a 2,40, densidade de 1,56 a 1,60 g/L e um teor de água aproximado de 52%.

#### 4.1.1.1 Cinza de Casca de Arroz (CCA)

O resíduo da queima da casca do arroz escolhido para o presente trabalho é oriundo de três diferentes indústrias da cidade de Jacinto Machado, SC. A CCA-1 é oriunda do processo de geração de energia para a parboilização e secagem do arroz, já a CCA-2 é proveniente de uma fábrica de balas de banana; neste local a fonte de calor é utilizada nas caldeiras para o preparo das massas para bala. Por fim, a CCA-3 é o resultado da utilização da queima da casca, como fonte de energia para a produção do álcool de arroz, conforme Figura 10. Em cada indústria foram coletados 25 kg de CCA, em pontos aleatórios onde o resíduo estava disposto.

Figura 10 - CCA's coletadas.



Fonte: Da Autora, 2018.

#### 4.1.1.2 Lodo de Anodização do Alumínio

O resíduo resultante do processo de anodização do alumínio foi obtido de uma indústria da região da Associação dos Municípios da Região Carbonífera (AMREC) de Santa Catarina. Ao total foram coletados 40 kg de lodo, em diferentes pontos dos big-bags utilizados para o armazenamento e descarte do resíduo.

### 4.1.2 Preparação das Matérias-primas

Para a síntese dos geopolímeros foram obrigatórios alguns procedimentos para a potencialização e emprego dos resíduos. Como a

CCA e o lodo possuem propriedades diferentes, cada material precisou passar por um processo distinto para o seu beneficiamento.

#### 4.1.2.1 Preparação da Cinza de Casca de Arroz

Em cada CCA coletada, o teor de umidade presente foi diferente conforme o processo de utilização da casca como fonte de energia. A CCA-1 é separada em filtro tipo cônico, do efluente do processo e a CCA-2 é retirada do local das caldeiras, onde é umedecida para diminuição do pó. Já a CCA-3 é coletada de forma seca, sem a utilização da água para o seu transporte ou diminuição de poeira. Além disso cada CCA possui características diferentes, devido ao seu processo de geração.

Assim as CCA's foram secas em estufa estacionária de laboratório de modelo 1.1, marca Odontobrás, em temperatura de 110°C pelo período de 24 horas e em seguida peneirou-se os resíduos em malha 35 mm. Após a secagem, as mesmas foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria (DSC/TG), com o intuito da escolha do melhor material para a síntese dos geopolímeros, ou seja, a CCA com menor perda ao fogo, o que indicaria menor quantidade de matéria orgânica. Não foi necessária a operação de moagem no resíduo, já que o mesmo ao ser tocado se fragmentava.

Além disso, após a análise de DSC/TG, a CCA com melhores características para a geopolymerização foi ativada através de calcinação em forno tipo mufla, marca Jung, modelo 0815, por 1 h a uma temperatura de 600°C, ao ar, para que o teor de matéria orgânica ainda presente fosse reduzido.

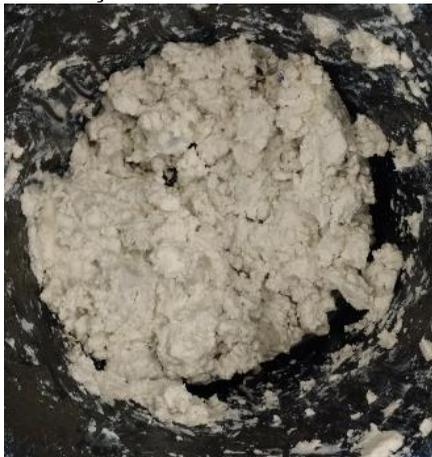
Para a fabricação dos geopolímeros a CCA escolhida para a utilização, passou pela ativação, para potencializar os resultados a serem obtidos.

#### 4.1.2.2 Preparação do Lodo de Anodização

O lodo coletado (Figura 11) passou pelo processo de secagem em estufa de marca Odontobrás, modelo 1.1, à temperatura de 110°C pelo período de 24 h (Figura 12). Posteriormente foi desagregado em moinho de bolas do tipo da marca Cienlab, em jarros de capacidade volumétrica de 5 litros, com uma carga de corpos moedores de alumina de 2/3 do volume do jarro, pelo período de 10 min. Em seguida, o resíduo foi peneirado em malha 35 mm (Figura 13). Os procedimentos foram

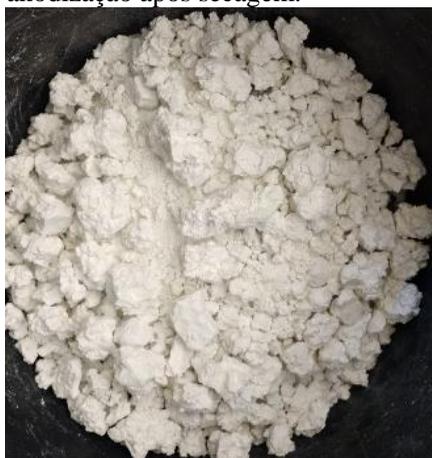
necessários para a homogeneização do resíduo coletado, para tornar as diferentes amostras de tortas retiradas em um único material.

Figura 11 - Lodo de anodização no estado de fornecimento.



Fonte: Da Autora, 2018.

Figura 12 - Lodo de anodização após secagem.



Fonte: Da Autora, 2018.

Figura 13 - Lodo de anodização desagregado e peneirado.



Fonte: Da Autora, 2018.

#### **4.1.3 Elaboração das Composições dos Geopolímeros**

Com base nas análises químicas dos resíduos, lodo de anodização e CCA, além das características do hidróxido de sódio e do silicato de sódio, foram elaborados testes iniciais para a avaliação da consistência dos materiais quando misturados. Para isso, diferentes bibliografias foram analisadas, juntamente com os seus limites de composições para a realização dos testes.

Todos os testes tiveram como base o princípio da trabalhabilidade, que segundo Carvalho (2013), é a facilidade ou não de se trabalhar, ou adensar um material na etapa de moldagem. Quanto mais acessível o seu manuseio, maior a sua trabalhabilidade. Esta propriedade é muito utilizada na fabricação do concreto armado, pois quanto maior a sua trabalhabilidade, maior a facilidade para o cobrimento da armadura, ou seja, para o seu adensamento.

Com as novas restrições obtidas, devido às verificações iniciais de consistência, foram realizadas as novas composições de acordo com os limites impostos, por meio do planejamento experimental de misturas com restrições.

As proporções mínimas e máximas para cada material em massa, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Proporções dos materiais em massa.

Material	Mínimo (%)	Máximo (%)
Cinza de Casca de Arroz	30	40
Lodo de Anodização	10	20
Silicato de Sódio (SS) + NaOH (HS)	50	60

Fonte: Da Autora, 2018.

Os limites para a CCA foram de 30 a 40% em massa, já levando em conta a perda ao fogo analisada por DSC/TG que foi de 13%. Para o lodo de anodização, o limite se deu de 10 a 20% em massa, mesmo com apenas 55% de  $Al_2O_3$  no lodo. Foi considerada a possibilidade de eflorescência do lodo nas amostras, pois o mesmo apresenta muitos íons em dissolução ( $Na^+$ ,  $SO_3^-$ ,  $Al^{3+}$ ). Testes preliminares realizados pelo Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC), ainda não publicados, mostram que o excesso de lodo de anodização de alumínio, acima de 10 - 15% em massa, causa eflorescência. Para o silicato de sódio (SS) mais o NaOH (HS), as quantidades em massa foram de 50 a 60%, onde a razão de base é de 55 g de silicato de sódio para 4 g de NaOH (93% de silicato de sódio + 7% de NaOH). Esta proporção foi utilizada com base no trabalho de Pelisser et al. (2013), cuja metodologia consiste na utilização de silicato de sódio em solução aquosa com adição de NaOH 10 M, resultando na proporção em massa entre o silicato e o hidróxido de sódio indicada anteriormente. Deve-se destacar que na produção das pastas geopoliméricas a única adição de água é aquela contida no silicato de sódio utilizado para a síntese das pastas.

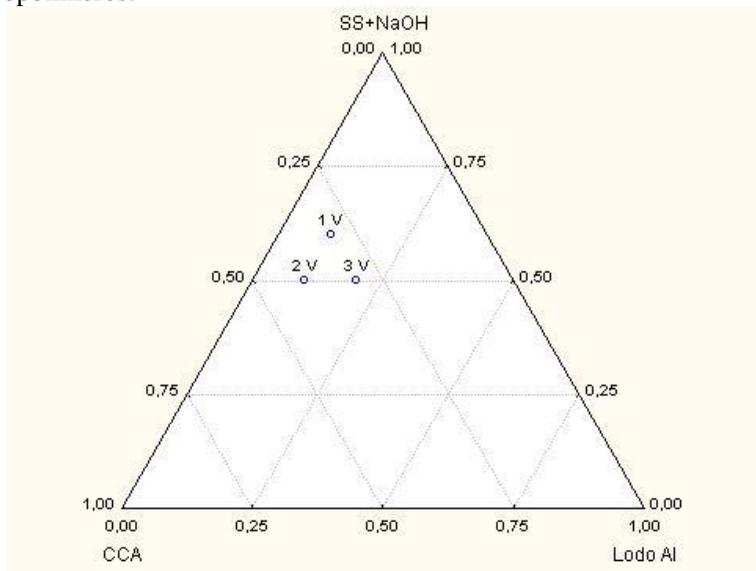
A Equação 03 demonstra a restrição imposta, referente à massa total dos resíduos que foram utilizados na síntese geopolimérica. Os intervalos de composição (restrições) utilizados foram baseados na bibliografia (DAVIDOVITS, 2008) para as razões entre  $SiO_2/Al_2O_3$ ,  $Na_2O/SiO_2$  e  $SiO_2/H_2O$  e em testes práticos de laboratório considerando a consistência das pastas obtidas.

$$\%CCA + \%Lodo \text{ de anodização} \leq 60,00\%$$

(Equação 03)

Com as restrições impostas pelo planejamento experimental de misturas, foram obtidas 4 diferentes composições iniciais, Figura 14 e Tabela 4, incluindo o ponto central (C), que é a composição intermediária entre os horizontes das restrições.

Figura 14 – Diagrama do planejamento de misturas das composições de geopolímeros.



Fonte: Da Autora, 2018.

Tabela 4 – Composição dos geopolímeros.

Comp.	CCA (%)	Lodo Anod. (%)	SS + NaOH (%)
01	30,00	10,00	60,00
02	40,00	10,00	50,00
03	30,00	20,00	50,00
04(C)	33,00	13,00	53,00

Fonte: Da Autora, 2018.

Como apresentado na Tabela 4, as variáveis do estudo são as quantidades distintas de CCA, Lodo e da solução de SS+NaOH em cada composição.

#### 4.1.4 Síntese dos Geopolímeros

A síntese dos geopolímeros foi realizada através da mistura física dos materiais em estudo. Os resíduos já beneficiados e caracterizados foram pesados conforme cada composição. O hidróxido de sódio foi

adicionado ao silicato de sódio e misturado com o auxílio de um agitador mecânico, pelo período de 10 minutos. Em seguida, os resíduos foram misturados com a solução de SS+NaOH em uma argamassadeira de marca EMIC, modelo AG-5, em agitação mediana por 10 minutos. Posteriormente, o material foi disposto em moldes de polipropileno cilíndricos, com medidas de 4,8 cm de diâmetro e 1,5 cm de altura.

Para cada composição, a quantidade de mistura foi calculada para que resultasse em 12 corpos de prova, onde para cada propriedade ou caracterização que seria analisada ou efetuada (densidade aparente, retração, resistência à tração e espectrometria ao infravermelho com análise mineralógica), três amostras seriam ensaiadas para cada formulação.

Na produção dos geopolímeros, o silicato de sódio usado possui relação entre SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de 2,15 a 2,40, densidade de 1,56 a 1,60 g/L e um teor de água aproximado de 52%.

#### 4.1.5 Cura dos Geopolímeros

Após a síntese, os geopolímeros foram levados para estufa de secagem da marca Gigante Produtos Médicos, a uma temperatura de 40 °C, pelo período de 28 dias, com o intuito de acelerar a geopolimerização. Após o período de cura de 28 dias, foram realizadas as análises e ensaios mecânicos nos geopolímeros.

### 4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

#### 4.2.1 Determinação de Umidade

Para a avaliação da umidade presente nas amostras dos resíduos de cinza de casca de arroz e do lodo de anodização do alumínio, as parcelas coletadas foram pesadas em balança digital da marca SHIMADZU, modelo BL 3200H, com leitura de 0,01 g. O material foi levado para secagem em estufa da empresa Odontobras modelo 1.1, à uma temperatura de 110°C por 24 h. Em seguida, as amostras foram novamente pesadas. Os percentuais de umidade nos resíduos foram determinados utilizando-se a Equação 04 (FLORIANO, 2014):

$$U\% = \frac{mu - ms}{ms} \times 100$$

(Equação 04)

Onde  $U$  é o percentual mássico de umidade presente na amostra,  $mu$  é a massa úmida e  $ms$ , a massa seca.

#### **4.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC/TG)**

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica termo analítica baseada na avaliação do calor resultante de transições exotérmicas e endotérmicas, resultando em propriedades físicas e térmicas de materiais como: capacidade térmica, calorimetria, reações e mudanças de fases (ARMIJO, 2003). A termogravimetria é método fundamentado na análise da variação da massa de uma amostra em função do aumento da temperatura. Durante a análise, o material pode reduzir sua massa devido a vários fatores como: evaporação, decomposição, mudança de propriedades magnéticas, entre outras. A diferença de massa é apontada pelo balanço térmico e a temperatura registrada do material é anotada como os sinais aferidos em função do tempo (TG ou sinal DTG) (MOUKHINA, 2014).

Para a avaliação das CCA's foi utilizado um sistema de análise térmica simultânea da marca Netzsch Instruments, modelo STA 449 F3 Jupiter, em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura de até 1000°C, em cadinho de alumina. A análise foi utilizada para a caracterização das CCA's conforme a suas decomposições térmicas, além de identificar a temperatura ideal para a ativação/calcinação da CCA escolhida. A análise foi realizada para determinar, além da perda de massa das cinzas, a temperatura de cristalização das mesmas.

#### **4.2.3 Difração de Raios X (DRX)**

A técnica de difração de raios X permite a identificação das fases cristalinas e o grau de amorfismo das amostras, além de oferecer dados sobre a estrutura cristalográfica dos materiais analisados. O método DRX baseia-se na incidência de feixes de raios X monocromáticos sobre as amostras. Já a quantificação é realizada pela correlação de picos com a concentração padrão conhecida, utilizando, por exemplo, o refinamento de Rietveld (ADAMS, 2017).

Utilizou-se para o estudo, um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, com radiação incidente  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), aceleração de 25 kV e 25 mA, varredura  $2\theta$  de (3 a 80) °, e velocidade 2°/min.

#### **4.2.4 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)**

A fluorescência de raios X é uma técnica de análise de composição química para amostras sólidas ou líquidas. A análise determina e quantifica os elementos químicos, tendo como resultado porcentagens relativas dos teores presentes nos materiais avaliados. É uma técnica não destrutiva que pode ser aplicada em diferentes amostras, sem precisar de elevado tratamento no preparo de matrizes (LIMA, 2010).

Para a análise química por espectrometria de fluorescência de raios X foi utilizado um espectrômetro S2 Ranger Bruker, e as amostras foram preparadas como pérolas fundidas em tetraborato de lítio.

#### **4.2.5 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A espectrometria ao infravermelho é aplicada para a análise dos grupos funcionais existentes nas amostras. Ela ocorre pela obtenção dos espectros entre 4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , região de infravermelho onde estão localizadas as bandas específicas dos compostos químicos orgânicos ou inorgânicos (LIMA, 2010).

Para o estudo foi utilizado um espectrofotômetro de FTIR marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21. A análise foi realizada por transmitância, com uma velocidade de 0,2  $\text{cm/s}$  e uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  com intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.2.6 Determinação da Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)**

A determinação do tamanho de partícula é realizada através da difração a laser, que mede o tamanho das partículas pela variação angular do feixe de intensidade luminosa. Quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração do feixe de luz que incide sobre estas partículas. O tamanho da partícula é definido pelo tamanho de uma esfera similar (MALVERN, 2016).

A determinação do tamanho de partícula foi realizada utilizando-se um equipamento CILAS, modelo 990. Este equipamento mede intervalos de tamanhos de partículas de 0,20 a 500  $\mu\text{m}$ . O ensaio foi

realizado a úmido, utilizando-se água como meio dispersante, e ultrassom para dispersão dos aglomerados.

#### 4.2.7 Densidade Aparente

A determinação da densidade aparente foi baseada no princípio de Arquimedes, onde se obtém o valor de densidade aparente pela força do empuxo, descrita como sendo o volume de um líquido deslocado em virtude da imersão de um corpo, que corresponde ao próprio volume do corpo (ZHANG *et al.*, 2010). As amostras foram pesadas e após imergidas em água.

Pela imersão dos corpos de prova em água obtém-se o valor correspondente ao volume do corpo. A Equação 05 é usada para determinar a densidade aparente das amostras.

$$\rho_{ap} = \frac{m}{(m_s - m_i)} \quad (\text{Equação 05})$$

Onde:

$\rho_{ap}$  = densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)

m = massa inicial (g)

$m_s - m_i = V$  = corresponde à diferença entre a massa impermeabilizada ( $m_s$ ) e a massa imersa ( $m_i$ ) no líquido, compatível com o volume do corpo em imersão (cm<sup>3</sup>).

#### 4.2.8 Resistência Mecânica

Para a avaliação da resistência mecânica dos geopolímeros obtidos foi realizado o ensaio de resistência a tração por compressão diametral segundo a ABNT NBR 7222/2010. O ensaio de compressão diametral também é conhecido como Ensaio Brasileiro de Resistência à Tração, que foi desenvolvido por L. F. Lobo Carneiro (CARVALHO, 2013).

Neste estudo, utilizou-se a máquina universal de ensaio da marca EMIC, modelo DR 1000, com taxa de aplicação de carga de 1 mm/min. Pelo valor obtido para a carga de ruptura e as dimensões do corpo de prova, a resistência à tração é obtida pela Equação 06.

$$\sigma_T = \frac{2F_R}{\pi DL}$$

(Equação 06)

Onde  $\sigma_T$  é a resistência à tração (MPa),  $F_R$  é a carga de ruptura (N),  $D$  é o diâmetro (mm) e  $L$  é a espessura, altura ou comprimento (mm) do corpo de prova.

Para esta caracterização foram moldados 3 corpos de prova por formulação.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, primeiramente são apresentados os resultados para a caracterização dos resíduos utilizados no estudo. Posteriormente são apresentados os resultados alcançados para cada composição do planejamento experimental de misturas com restrições, para densidade aparente, resistência mecânica à tração por compressão diametral, deformação e retração. Além disso, as composições geopoliméricas foram analisadas através da difração de raios X (DRX) e pela espectrometria no infravermelho (FTIR).

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

#### 5.1.1 Caracterização da Cinza da Casca de Arroz

Os resultados para a análise física do teor de umidade presente no estado de fornecimento das cinzas de casca de arroz, oriundas de diferentes indústrias, são apresentados na Tabela 5, Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 5 – Teor de umidade das CCA-1 coletada.

CCA-1	Umidade (% massa)
01	45,4
02	56,2
03	49,5
04	47,9
05	45,6
média	48,9
desvio padrão	4,4

Fonte: Da Autora, 2018.

A CCA-1 é a cinza de casca de arroz coletada de uma indústria beneficiadora do próprio grão, que utiliza a casca como fonte de energia para o processo de parboilização do cereal. No processo a CCA é retirada com a ajuda da água e passa por filtro para separação do efluente. Assim, o resíduo obtido deste processo possui alta umidade. Como pode ser verificado na Tabela 5, a CCA-1 possui um teor de umidade médio de 48,9%, um valor alto devido ao seu processo de geração.

Tabela 6 - Teor de umidade das CCA-2 coletada.

CCA-2	Umidade (% massa)
01	2,0
02	1,6
03	1,0
04	1,7
05	1,5
média	1,6
desvio padrão	0,4

Fonte: Da Autora, 2018.

Para a CCA-2 o teor de umidade médio foi de 1,6% (Tabela 6). O valor relativamente baixo se deve ao seu processo de retirada. A CCA-2 é proveniente de uma indústria de balas de banana, que utiliza o calor gerado pela casca do arroz para a produção da massa, que é cozida. Após a casca ser queimada, ela é retirada e alocada em tanques, onde a mesma é umedecida, para a diminuição do pó gerado.

Tabela 7 - Teor de umidade das CCA-3 coletada.

CCA-3	Umidade (% massa)
01	0,9
02	1,1
03	0,8
04	0,9
05	1,1
Média	1,0
desvio padrão	0,1

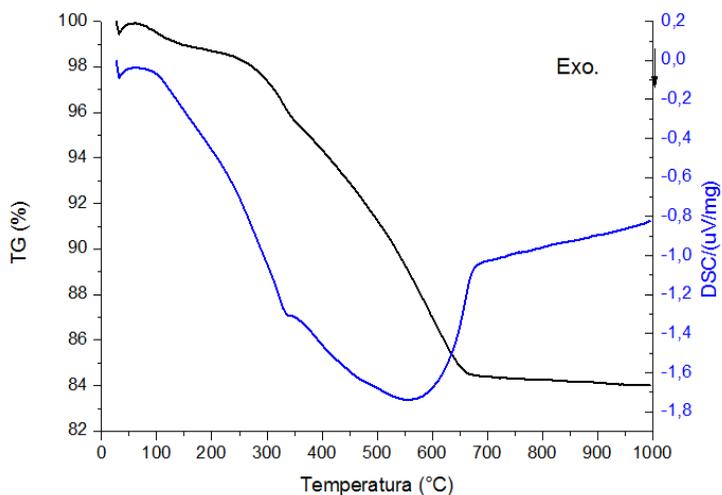
Fonte: Da Autora, 2018.

Já a CCA-3 foi a que apresentou menor teor de umidade, o valor médio analisado fisicamente foi de 1,0% (Tabela 7). O resíduo é o resultado da queima da casca do arroz, para a produção do álcool do cereal. Nessa queima, a cinza é levada para tanques sem a ajuda da água para o seu transporte e sem ser umedecida para diminuição de pó. Assim, a cinza se encontra no estado que foi retirada dos fornos, com um percentual de umidade baixo. A variação do teor de umidade presente nas três CCA's, é relacionado ao diferente tratamento da casca de arroz após ser queimada. Lima (2010) coletou amostras de CCA com teor de umidade de aproximadamente 11%, de uma beneficiadora de arroz. Já Floriano (2014) coletou amostras de cinco diferentes indústrias que

utilizavam a CA como fonte de energia, com teores médios de umidade de 62%. Contudo o teor de umidade das CCA's poderá variar de acordo com o seu processo de armazenamento e de deposição no meio ambiente.

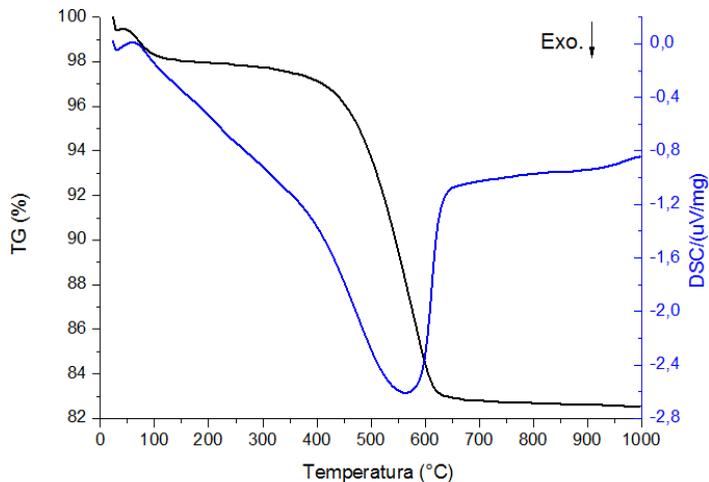
Dando continuidade, as CCA's foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria, para avaliar principalmente sua perda ao fogo. É notada a presença de carbono residual (matéria orgânica) resultante da combustão incompleta da casca de arroz. Além disso, percebe-se que quanto mais escura for a CCA coletada, maior será o teor de carbono, matéria orgânica não queimada (SANTOS, 2006). As análises de DSC/TG são mostradas na Figura 15, Figura 16 e Figura 17.

Figura 15 – Análise de DSC/TG da CCA-1.



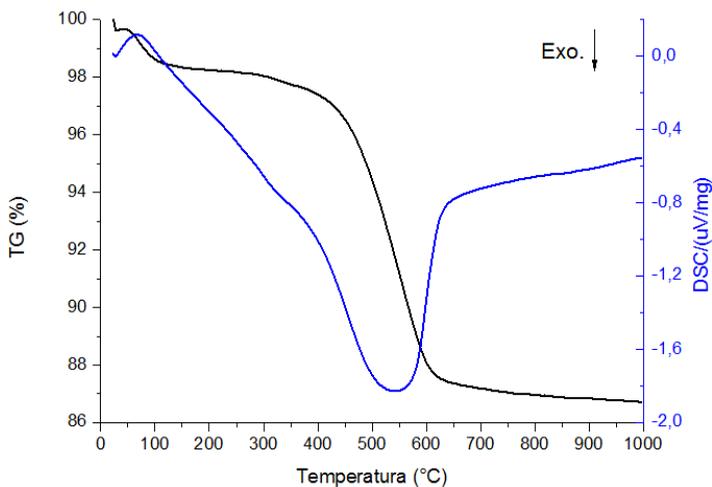
Fonte: Da Autora, 2018.

Figura 16 – Análise de DSC/TG da CCA-2.



Fonte: Da Autora, 2018.

Figura 17 – Análise de DSC/TG da CCA-3.



Fonte: Da Autora, 2018.

Pelas análises de DSC/TG pode-se perceber, a partir da curva termogravimétrica, que para a CCA-1 (Figura 15), na faixa de 26 °C a

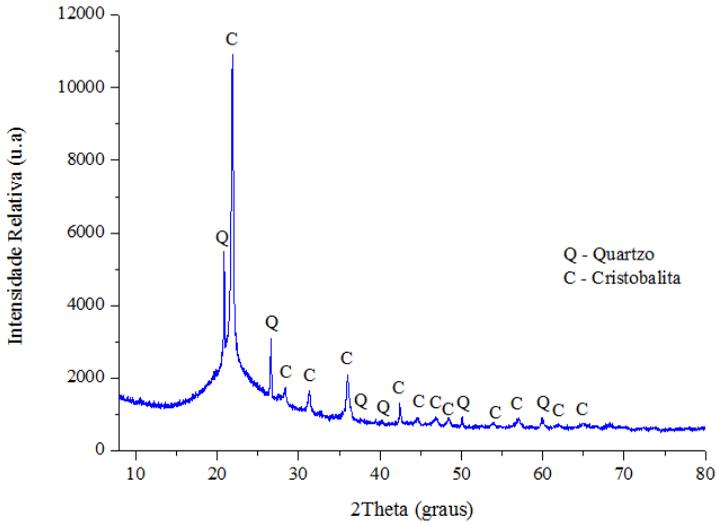
670 °C ocorre uma perda de 15,5 % de massa. Para a CCA-2 (Figura 16), de 23 °C a 630 °C, percebe-se uma perda de massa de 17,0%, enquanto para a CCA-3 (Figura 17), a perda de massa também ocorre na faixa de 23 °C a 630 °C, com o valor de 12,5%. Segundo Della *et al.* (2001), a diminuição de massa acentuada nesse trecho da curva é proveniente da água adsorvida pelas partículas superficialmente, da liberação de substâncias voláteis e da combustão do carbono residual presente no resíduo. A CCA-1 demonstra perda por adsorção da água superficial de 0,8% a uma temperatura de 100 °C a 200 °C, ao mesmo tempo que a CCA-2 e a CCA-3 apresentaram a perda de 0,5% e 0,6% de massa, respectivamente, na faixa de 100 °C a 300 °C.

Observa-se que a maior perda de massa da CCA-1 acontece de 300 °C a 670 °C (12,9%), e que para a CCA-2 e CCA-3, de 400 °C a 630 °C, com a eliminação de 14,0% e 9,9%, nesta ordem. A diminuição relevante de massa deve-se principalmente à combustão do carbono residual, e à eliminação de substâncias voláteis presentes (SANTOS, 2006; FLORIANO, 2014). Ainda, pôde-se constatar que as CCA's apresentaram elevada perda de massa em função da elevação de temperatura, a CCA-1 apresentou perda de 16%, a CCA-2 de 17,5% e a CCA-3 de 13,3%. Nota-se que as curvas de análise térmica diferencial apresentaram picos, indicando a queima do carbono residual: CCA-1 a 550 °C; CCA-2 a 560 °C; e CCA-3 a 540 °C. Contudo, as análises térmicas diferenciais de varredura não apresentaram qualquer fenômeno térmico aliado à mudança de fases na estrutura do material analisado.

Com relação aos dados obtidos nas análises de calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria, foi percebido que as CCA's não possuem tanta variação em suas características, e que a CCA-1 e a CCA-2 têm comportamento térmico similar.

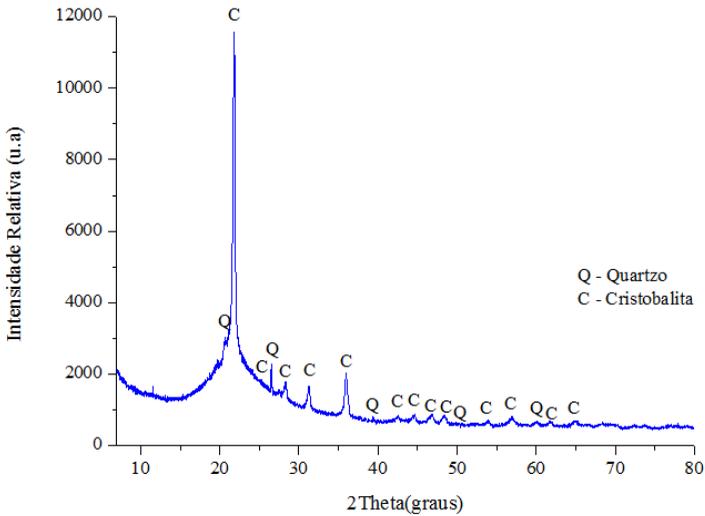
A Figura 18, Figura 19 e Figura 20, mostram as análises de difração de raios X para as amostras das CCA's.

Figura 18 – Difratoograma de raios X para a CCA-1.



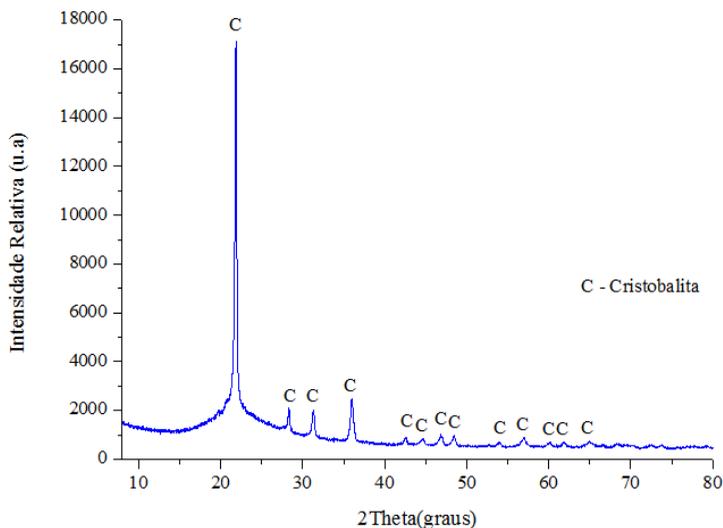
Fonte: Da Autora, 2018.

Figura 19 – Difratoograma de raios X para a CCA-2.



Fonte: Da Autora, 2018.

Figura 20 – Difratoograma de raios X para a CCA-3.



Fonte: Da Autora, 2018.

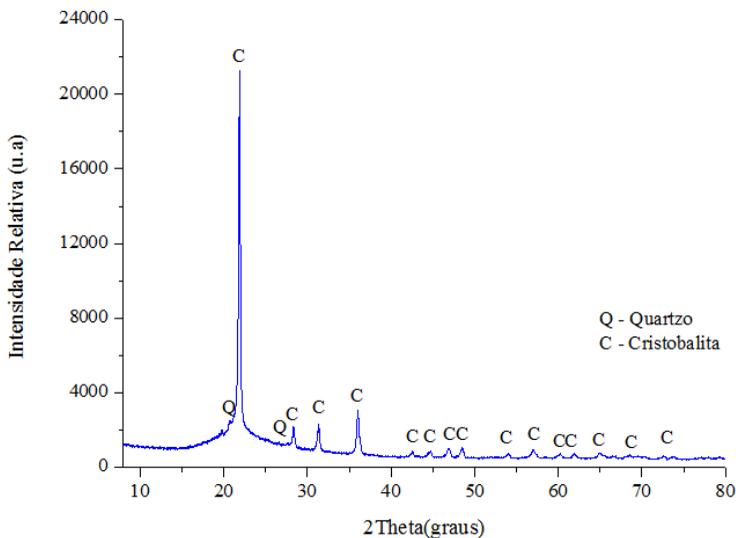
Com base nos difratogramas da Figura 18, Figura 19 e Figura 20, é possível verificar que todas as três cinzas apresentaram baixa cristalinidade, onde a CCA-1 apresentou 44,5%, a CCA-2 um grau de 44,1% e a CCA-3 demonstrou um percentual de 48,7%. O mineral predominante identificado nas amostras é a Cristobalita, que é uma fase cristalina presente na CCA. A presença desse mineral, que é uma forma alotrópica do  $\text{SiO}_2$ , confirma o alto percentual de sílica presente nas amostras (FLORIANO, 2014). Além disso, a fase Quartzo foi identificada na CCA-1 e na CCA-2 em pequenas quantidades.

Desse modo, após as análises de teor de umidade, calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria e difração de raios X, foi escolhida a CCA que possuía as melhores características para a produção dos geopolímeros. A CCA-3 foi escolhida levando-se em conta: o menor teor de umidade na fonte de fornecimento, necessitando de menor energia para a sua aplicação, pois está praticamente seca (1,0% de umidade); a menor perda de massa (13,3%); e com relação ao difratograma, a CCA escolhida apresentou um percentual de cristalinidade próximo ao das outras CCA's (48,7%).

Portanto, logo após a escolha da CCA-3, definiu-se a ativação do resíduo para comparação dos resultados dos geopolímeros. Com base na

análise de DSC/TG onde a CCA-3 apresentou perda de massa até 600 °C (água adsorvida na superfície, compostos voláteis e carbono residual), e levando-se em conta o estudo de Floriano (2014), que ativou suas cinzas por uma hora à 600 °C, foi definida a calcinação da CCA-3 em uma hora, com a temperatura de 600 °C. Após a ativação a CCA resultante (CCA-Ativada) foi analisada através da difração de raios X. O difratograma da CCA-Ativada está apresentado na Figura 21, onde a amostra apresentou um teor de cristalinidade de 64,7%, um aumento de 16% na cristalinidade do material.

Figura 21 – Difratograma de raios X para a CCA-Ativada.



Fonte: Da Autora, 2018.

Não foi possível realizar a análise química por fluorescência de raios X nas CCA's in natura, devido ao elevado teor de carbono. Assim somente a CCA-Ativada foi analisada quimicamente, como é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição química da CCA-Ativada.

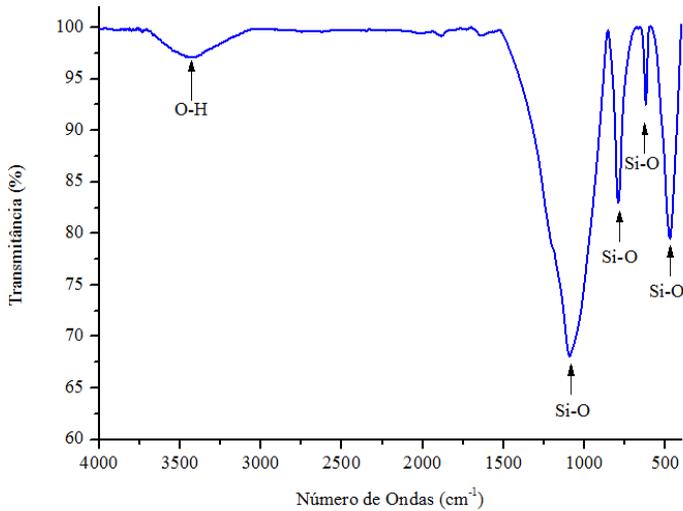
Análise Química (% em massa)	
Compostos	Quantidade
SiO <sub>2</sub>	94,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14
CaO	0,56
K <sub>2</sub> O	1,26
MgO	0,64
Na <sub>2</sub> O	0,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,62
P. F.	1,04

Fonte: Da Autora, 2018.

Observa-se que o valor de perda ao fogo da amostra foi de 1,04%, valor este que está relacionado com o percentual de carbono residual e compostos voláteis que ainda estão presentes na CCA-Ativada. O percentual de sílica após a ativação da CCA-3, resultando na CCA-Ativada, é de 94,48%. A análise química identificou também teores pequenos de CaO, K<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, percentuais esses que estão diretamente ligados com a planta de origem, o arroz, que recebe ao longo do seu cultivo várias doses de adubo químico compostos principalmente dos componentes citados acima. A CCA-Ativada demonstrou ser um material rico em SiO<sub>2</sub>, pois a soma de todos os outros compostos foi de 4,41%.

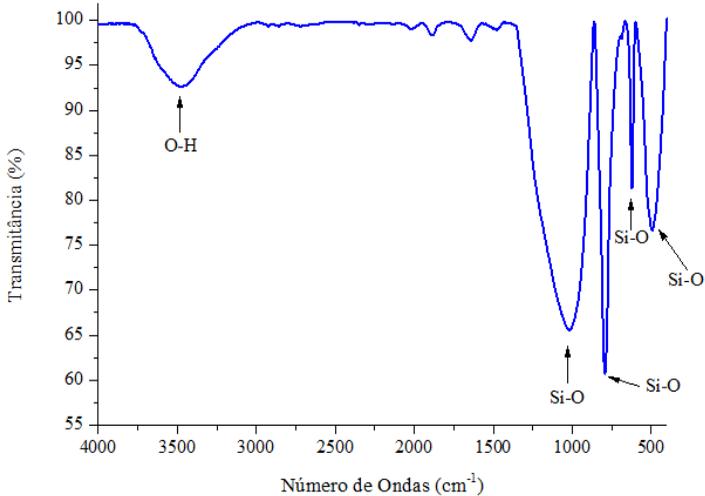
Os espectros de infravermelho da CCA-3 e da CCA-Ativada para as faixas de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup> são mostrados na Figura 22 e Figura 23. A Tabela 9 apresenta as bandas de absorções e os compostos identificados.

Figura 22 - Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para a CCA-3.



Fonte: Da Autora, 2018.

Figura 23 – Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para a CCA-Ativada.



Fonte: Da Autora, 2018.

Tabela 9 – Análise dos espectros de infravermelho das CCA's.

Banda Medida CCA-3 (cm <sup>-1</sup> )	Banda Medida CCA-Ativada (cm <sup>-1</sup> )	Banda	Posição banda de referência (cm <sup>-1</sup> )	Referências
3423	3478	O-H	3100-3600	Adam <i>et al.</i> (2010) Sarangi <i>et al.</i> (2011) Floriano (2014)
1093	1021	Si-O	1096 1085 1084	Floriano (2014) Lima (2010) Sarangi <i>et al.</i> (2011)
789	793	Si-O	791 792 793	Adam <i>et al.</i> (2010) Floriano (2014) Lima (2010)
621	622	Si-O	622 621	Prasetyoko et al. (2006) Floriano (2014)
469	487	Si-O	479 476 470	Adam <i>et al.</i> (2010) Floriano (2014) Lima (2010)

Fonte: Da Autora, 2018.

Como pode ser verificado na Figura 22 (CCA-3), a banda com estiramento assimétrico em 1093 cm<sup>-1</sup> e na Figura 23 (CCA-Ativada), a banda com estiramento em 1021 cm<sup>-1</sup>, correspondem ao tetraedro SiO<sub>4</sub>. A mesma banda foi identificada por Floriano (2014), Lima (2010) e Sarangi *et al.* (2011). Nota-se que para a CCA-Ativada (Figura 23) a banda de estiramento correspondente ao tetraedro SiO<sub>4</sub>, possui o comportamento mais simétrico, quando comparada com a banda da CCA-3. Esta diferença está ligada a maior quantidade de material cristalino na amostra do material ativado, visto que a simetria está diretamente ligada a cristalinidade.

As bandas 789 cm<sup>-1</sup> (CCA-3) e 793 cm<sup>-1</sup> (CCA-Ativada) representam as vibrações do estiramento das ligações Si-O. As bandas identificadas em 621 cm<sup>-1</sup> e 622 cm<sup>-1</sup>, podem ser ligadas à fase cristobalita, identificadas também por Prasetyoko et al. (2006) e Floriano (2014). Já as bandas em 469 cm<sup>-1</sup> e 487 cm<sup>-1</sup> estão associadas à flexão das vibrações da ligação Si-O (SPRICIGO, 2017). Por fim, as bandas encontradas na faixa de 3100 cm<sup>-1</sup> a 3600 cm<sup>-1</sup> é correspondente às moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas pela superfície do material (ADAM et al. 2010).

A Tabela 10 demonstra a análise de distribuição de tamanho de partícula da CCA-3 e da CCA-Ativada.

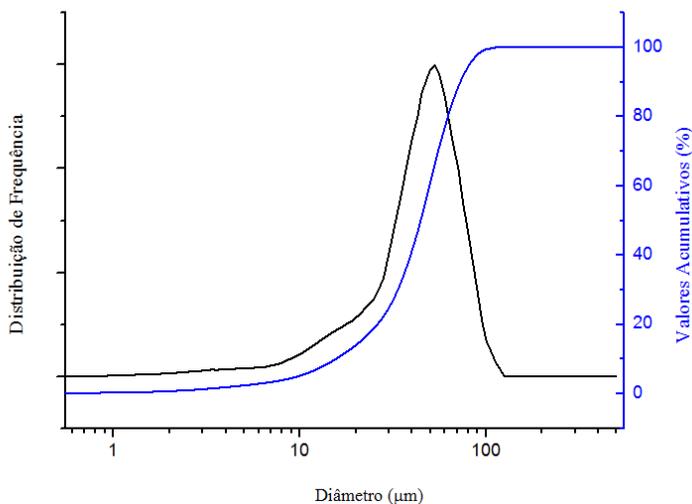
Tabela 10 – Distribuição de tamanho de partícula a laser da CCA-3 e da CCA-Ativada.

	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	
	CCA-3	CCA-Ativada
10% abaixo de	15,6	5,5
50% abaixo de	44,5	33,7
90% abaixo de	72,6	65,6
Médio	44,7	35,1

Fonte: Da Autora, 2018.

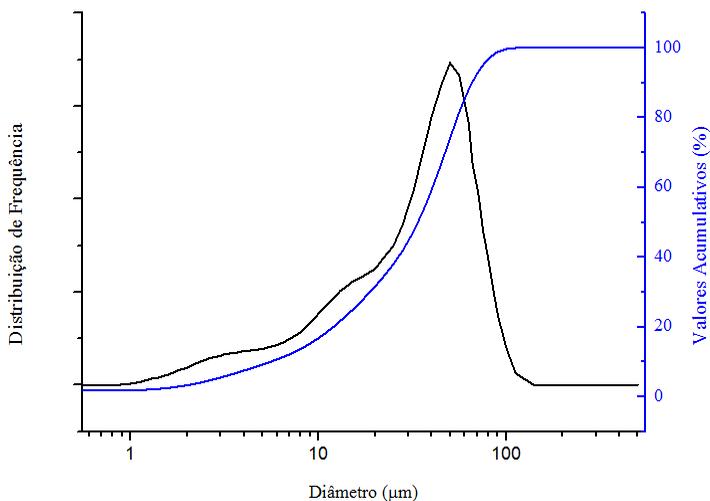
Como pode ser observado na Tabela 10, 90% da CCA-3 possui diâmetro inferior a 72,6  $\mu\text{m}$  e 90% da CCA-Ativada têm diâmetro menor que 65,6  $\mu\text{m}$ . Com relação aos diâmetros médios (CCA-3: 44,7  $\mu\text{m}$  e CCA-Ativada: 35,1  $\mu\text{m}$ ), as CCA's apresentaram um ampla faixa de tamanho de partícula como pode ser visto na Figura 24 e Figura 25.

Figura 24 - Análise da distribuição de tamanho de partícula da CCA-3.



Fonte: Da Autora, 2018.

Figura 25 - Análise da distribuição de tamanho de partícula da CCA-Ativada.



Fonte: Da Autora, 2018.

Ambas as distribuições são tipicamente monomodais com um único diâmetro médio. Porém, pode-se perceber para a CCA Ativada o início da formação de uma segunda distribuição, mais fina, em função da moagem realizada. Salienta-se que a moagem foi necessária para a CCA Ativada em função do tratamento térmico realizado, que tende a aglomerar as partículas após a calcinação.

### 5.1.2 Caracterização do Lodo de Anodização do Alumínio

O lodo de anodização do alumínio utilizado no presente trabalho tem a mesma origem e mesmo lote do lodo utilizado no estudo de Spricigo (2017). Os valores para a determinação do teor de umidade existente no estado de fornecimento do lodo de anodização do alumínio são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 – Teor de umidade do lodo de anodização coletado.

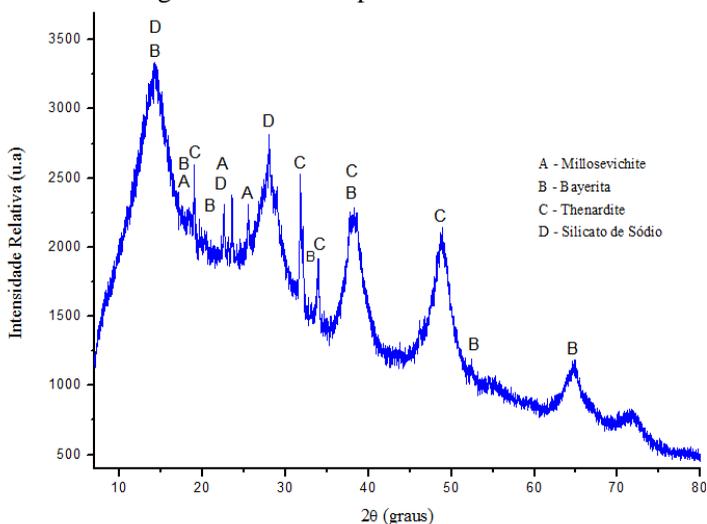
Lodo de Anodização	Umidade (% massa)
01	76,0
02	76,4
03	77,1
04	76,4
05	77,2
média	76,6
desvio padrão	0,5

Fonte: Spricigo, 2017.

O lodo de anodização do alumínio apresentou um percentual de umidade médio de 76,6%. O elevado teor de umidade presente no resíduo está diretamente relacionado a sua origem, pois o mesmo foi retirado dos efluentes líquidos logo após a etapa de filtragem/prensagem. Gomes (2005) e Sartor (2006) afirmam que o lodo de anodização apresenta um alto teor de umidade, em média de 75% a 85% em massa de água no resíduo.

A Figura 26 apresenta os resultados de difração de raios X para o resíduo da anodização do alumínio no estado seco e desagregado.

Figura 26 – Difratograma de raios X para o lodo seco.



Fonte: Da Autora, 2018.

O difratograma mostrado na Figura 26 apresenta baixa cristalinidade para a amostra em estudo, em torno de 23%. Foram identificadas as seguintes fases: millosevichita ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), JCPDS: 30-43, que corresponde ao sulfato de alumínio; bayerita ( $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), JCPDS: 20-11, que é uma forma cristalina polimorfa do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; thenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), JCPDS: 5-631, que equivale ao sulfato de sódio; e por fim, o silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), JCPDS: 16-818.

A bayerita identificada é justificável devido a sua formação no processo de corrosão do alumínio metálico em meio alcalino (LEFÈVRE *et al.*, 2002). As outras fases identificadas no difratograma também são justificáveis devido ao processo de tratamento dos efluentes pelo método de anodização do alumínio utilizado.

A análise química por fluorescência de raios X para o lodo de anodização seco e desagregado é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 – Composição química do lodo de anodização.

Análise Química (% em massa)	
Compostos	Quantidade
$\text{SiO}_2$	3,6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	58,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,3
$\text{CaO}$	0,2
$\text{MgO}$	0,8
$\text{Na}_2\text{O}$	13,7
$\text{BaO}$	0,1
$\text{SrO}$	0,1
P. F.	22,1

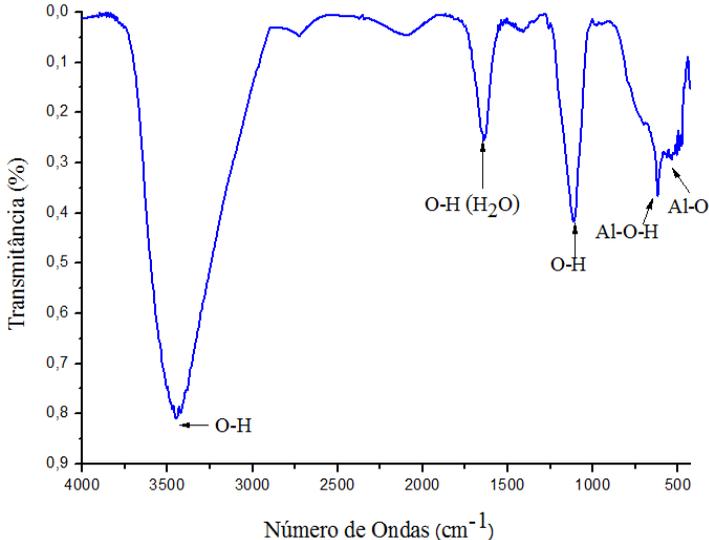
Fonte: Da Autora, 2018.

Os valores apresentados na análise por fluorescência de raios X demonstram que o principal constituinte do lodo de anodização é o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com um percentual de 58,2%. O elemento Al é proveniente quase que no seu total da etapa de decapagem durante o procedimento de tratamento da superfície. O segundo elemento com maior percentual de massa exposto na análise (13,7%), é o  $\text{Na}_2\text{O}$  (óxido de sódio), que se origina dos banhos alcalinos que são realizados durante o processo com hidróxido de sódio. Os demais elementos encontrados, se comparados com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Na}_2\text{O}$ , aparecem em menor quantidade. A composição química obtida é comparável às composições encontradas nas bibliografias (SARTOR,

2006; MARTINS, 2006; LEITE, 2008; MORAES *et al.*, 2012; FLORIANO, 2014).

A Figura 27 mostra o espectro de infravermelho para o intervalo de  $4.000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , relativo à amostra de lodo de anodização de alumínio preparado.

Figura 27 – Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para o lodo.



Fonte: Da Autora, 2018.

Com base na análise da Figura 27, nota-se que o espectro da amostra apresentou as seis bandas de vibração de estiramento compatíveis com o grupo das hidroxilas (H-O), como pode ser observado em:  $3620\text{ cm}^{-1}$ ;  $3575\text{ cm}^{-1}$ ;  $3525\text{ cm}^{-1}$ ;  $3450\text{ cm}^{-1}$ ;  $3442\text{ cm}^{-1}$  e  $3410\text{ cm}^{-1}$ . (TSUCHIDA *et al.*, 1989; ÁLVAREZ-AYUSO e NEGTEREN, 2005; DU *et al.*, 2009; CAUMON *et al.*, 2009, FLORIANO, 2014). As bandas referentes à ligação O-H são características da fase Bayerita, que é semelhante aos resultados encontrados por Floriano (2014). A banda referente a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , corresponde às vibrações de estiramento da ligação O-H (H<sub>2</sub>O) (ÁLVAREZ-AYUSO e NEGTEREN, 2005; DU *et al.*, 2009). Além disso, Tsuchida et al. (1989) descrevem que outras bandas de O-H são apresentadas em  $1112\text{ cm}^{-1}$ , como pode ser percebido para a amostra de lodo utilizada neste trabalho.

Ainda, a ligação Al-OH pode ser percebida na banda de estiramento em  $619\text{ cm}^{-1}$ . Nos estudos de Álvarez-Ayuso e Negteren (2005) e Floriano (2014) esta ligação foi identificada em  $618\text{ cm}^{-1}$  e  $616\text{ cm}^{-1}$ , na mesma ordem. E de acordo com os resultados obtidos por Floriano (2014), na faixa de  $535\text{ cm}^{-1}$ , encontra-se o estiramento da ligação Al-O, na unidade do octaedro  $\text{AlO}_6$ .

A Tabela 13 apresenta a análise de distribuição de tamanho de partícula para o resíduo da anodização preparado.

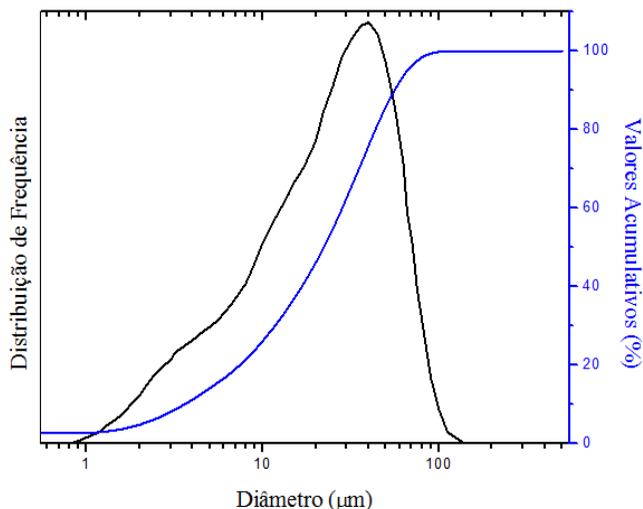
Tabela 13 – Distribuição de tamanho de partícula por difração a laser do lodo de anodização.

Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	
10% abaixo de	3,59
50% abaixo de	22,2
90% abaixo de	55,9
Médio	28,1

Fonte: Da Autora, 2018.

Como pode ser evidenciado na Tabela 13, 90% do lodo analisado possui diâmetro inferior a  $55,9\ \mu\text{m}$ , e seu diâmetro médio é de  $28,1\ \mu\text{m}$ , apresentando uma vasta faixa de tamanho de partícula. A sua distribuição (Figura 28) mostra que o resíduo analisado possui uma distribuição maior/grosseira ( $28,1\ \mu\text{m}$ ) quando correlacionado com os tamanhos médios de  $7,07$  a  $14,52\ \mu\text{m}$  de Sartor (2006) e Moraes *et al.* (2012). A diferença entre as distribuições de tamanhos de partícula deve estar ligada ao uso de flocculante no processo de tratamento de efluentes na anodização do alumínio, dificultando a dispersão das partículas (FLORIANO, 2014). A presença deste aditivo não impediu e nem dificultou o andamento do estudo, visto que o lodo passou pelo processo de desagregação com o intuito de se obter um material ideal para a produção dos geopolímeros.

Figura 28 – Análise da distribuição de tamanho de partícula do lodo de anodização.

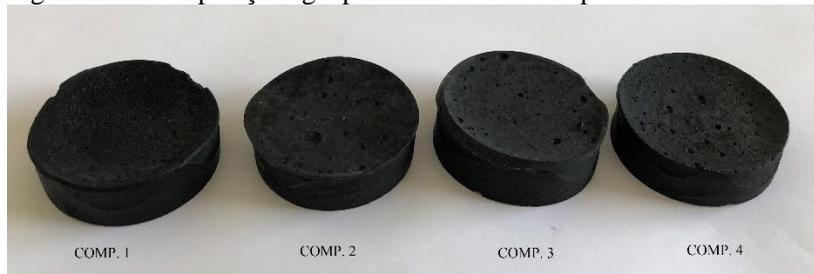


Fonte: Da Autora, 2018.

## 5.2 ANÁLISE DAS FORMULAÇÕES

Os geopolímeros obtidos através do planejamento experimental de misturas com restrições, após 28 dias de cura, estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Composições geopoliméricas obtidas após 28 dias de cura.



Fonte: Da Autora, 2018.

A Tabela 14 demonstra os resultados de densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ), retração diametral após 28 dias de cura (%), resistência a tração por compressão diametral (MPa), deformação na ruptura (%) e grau de cristalinidade (%), para o planejamento experimental de misturas com restrições e ponto central.

Os resultados obtidos no planejamento experimental de misturas, variáveis dependentes, foram analisados estatisticamente para determinar a influência de cada matéria-prima na propriedade em análise. As restrições impostas resultaram em 04 misturas, incluindo o ponto central. Devido às restrições, o único modelo a ser analisado é o linear, pois cada restrição diminui os graus de liberdade do planejamento.

Tabela 14 – Planejamento experimental de misturas e os resultados para densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ), retração diametral após 28 dias de cura (%), resistência a tração por compressão diametral (MPa) e capacidade de deformação à tração (%).

	CCA	Lodo Anod.	SS + NaOH	$D_{ap}$ ( $\text{g/cm}^3$ )	R (%)	$\sigma_T$ (MPa)	d (%)
1	30	10	60	2,19	1,26	1,70	1,88
2	40	10	50	2,31	3,64	2,40	1,18
3	30	20	50	2,48	8,60	3,98	5,85
4	33	13	53	2,33	5,04	2,00	2,24

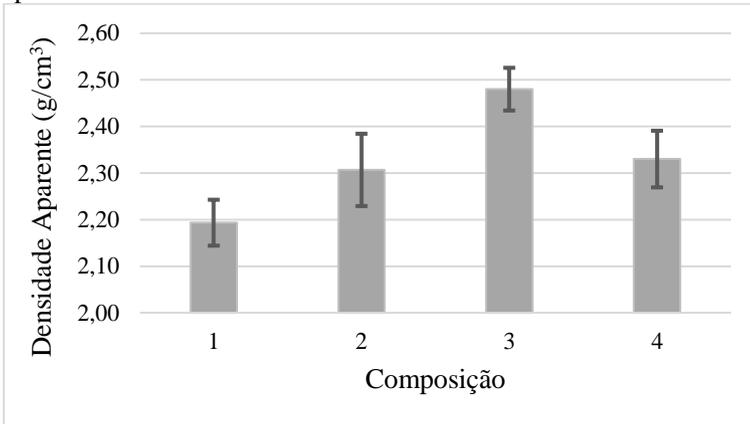
Fonte: Da Autora, 2018.

A 1ª coluna mostra os quatro experimentos – ou misturas – que são obtidos a partir do planejamento experimental de misturas (*DoE by mixture design*) com três fatores – cinza de casca de arroz, lodo de anodização de alumínio e agente alcalino – com as restrições impostas. Os valores dos fatores foram parametrizados.

### 5.2.1 Densidade Aparente

Os resultados de densidade aparente, apresentados na Figura 30, mostram os valores de densidade para todas as composições, sendo cada valor, a média obtida pela medida da densidade aparente de 03 corpos de prova ensaiados para cada composição.

Figura 30 – Resultados para densidade aparente das composições geopoliméricas.



Fonte: Da Autora, 2018.

Os valores encontrados para densidade aparente obtiveram pouca variação. Essa variação se deu de  $2,19 \text{ g/cm}^3$  a  $2,48 \text{ g/cm}^3$ , sendo que a composição com maior valor para densidade aparente foi a n° 03, com  $2,48 \text{ g/cm}^3$ .

Com relação aos resultados, Behera *et al.* (2018) obtiveram valores em suas composições geopoliméricas de  $1,26 \text{ g/cm}^3$  a  $1,51 \text{ g/cm}^3$ , já Fan *et al.* (2018) encontraram densidades de  $1,96 \text{ g/cm}^3$  a  $2,05 \text{ g/cm}^3$  e Islam *et al.* (2017), valores de  $1,82 \text{ g/cm}^3$  a  $2,33 \text{ g/cm}^3$ . Nesses estudos foram utilizados diferentes materiais para a fabricação dos geopolímeros, mesmo assim, os valores encontrados para densidade aparente não apresentam grandes variações.

Com base nas bibliografias analisadas, os valores de densidade aparente para os geopolímeros variam de acordo com as matérias-primas utilizadas e os percentuais de cada composição. Como não há outros estudos relacionados com a fabricação de geopolímeros a base de CCA e lodo, pode-se observar que os valores de densidade aparente em relação as referências encontram-se no intervalo de  $2,19 \text{ g/cm}^3$  a  $2,48 \text{ g/cm}^3$ , valores que estão próximos aos valores encontrados pelas outras bibliografias.

A partir da Tabela 14, os resultados para a densidade aparente foram analisados por análise de variância (ANOVA), sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos.

Para todas as propriedades, a não ser quando indicado o contrário, a confiabilidade considerada foi de 95 %. Em alguns casos, devido à variação inerente da preparação das amostras e dos ensaios realizados, a confiabilidade dos resultados é menor, mas dentro dos limites estatísticos (70% de confiabilidade mínima). Para cada propriedade, a confiabilidade ( $\alpha$ ) foi calculada em função do parâmetro p (p-valor), Equação 07.

$$\alpha = (1 - p) \times 100 \quad (\text{Equação 07})$$

Pela análise de variância para a densidade aparente (Tabela 15), percebe-se que a função linear apresenta grande significância estatística (maior valor de F), com confiabilidade dos resultados obtidos de 89 %, considerada adequada para esta propriedade.

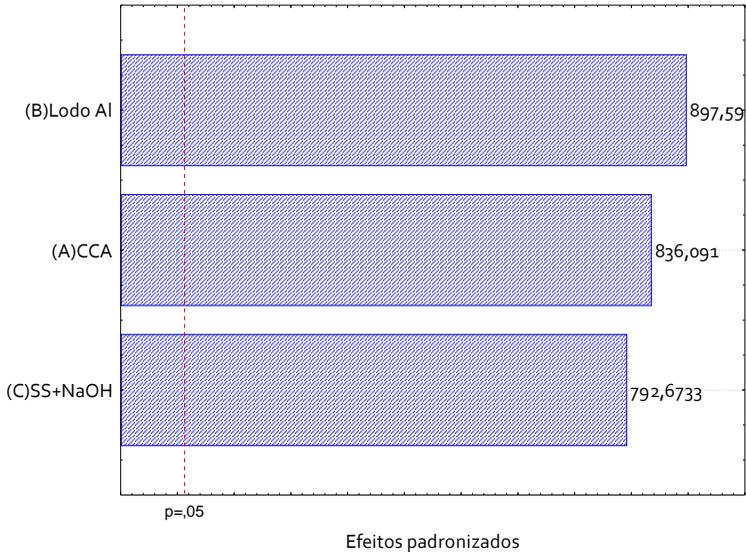
Tabela 15 – Análise de variância para a densidade aparente.

	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ	F	p	R <sup>2</sup>
	Efeitos			Erro					
L	0,0425	2	0,0212	0,000008	1	0,000008	25,48	0,014	0,9998
T	0,0425	3	0,0142						

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R<sup>2</sup> é o ajuste. L refere-se ao modelo linear para o planejamento.

Fonte: Da Autora, 2018.

A Figura 31 apresenta o diagrama de Pareto para a densidade aparente. O diagrama de Pareto é um recurso gráfico que ordena a frequência com que ocorrem os eventos. O benefício do gráfico está em identificar quais parâmetros e interações têm influências significativas sobre cada variável resposta considerada.

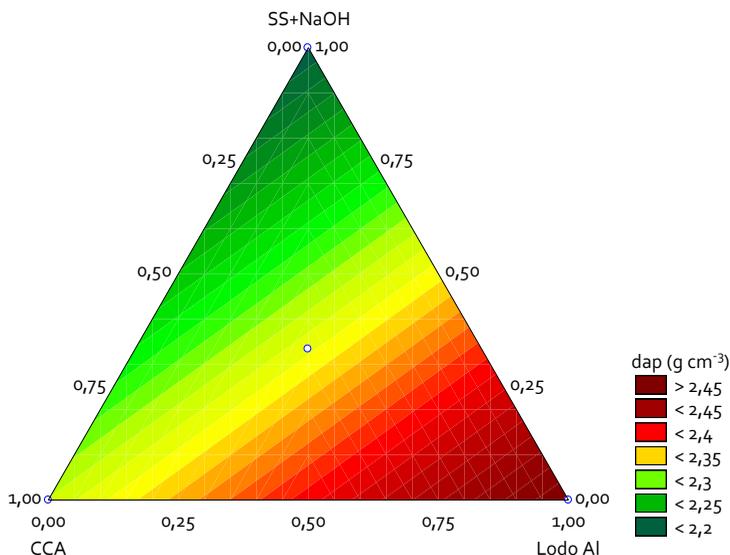
Figura 31 - Diagrama de Pareto para a densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ).

Fonte: Da Autora, 2018.

Pode-se perceber que os fatores individuais, ou variáveis independentes, as matérias-primas, apresentaram significância estatística sobre a densidade aparente ao nível de 95 %. O lodo de anodização de Al teve maior efeito sobre esta propriedade.

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a densidade aparente foram representados graficamente como curva de nível, Figura 32. Esta é uma ferramenta estatística muito útil no estudo de otimização de processos onde há influência de vários fatores. Pelo gráfico percebe-se que a densidade aparente é maior quanto maior for a adição de lodo de anodização de alumínio. A densidade é menor com a adição dos agentes alcalinos, silicato de sódio + hidróxido de sódio.

Figura 32 - Curva de nível para a densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ).



Fonte: Da Autora, 2018.

Deve ser observado que o ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado, dado pelo fator  $R^2$ , é  $R^2=0,9998$ . O ajuste perfeito dos resultados ao modelo estudado seria dado pelo valor de  $R^2=1,00$ .

A equação de ajuste para o modelo linear para a densidade aparente (Equação 08), em função do teor mássico dos componentes, mostra que todas as matérias-primas individualmente aumentam a densidade aparente (coeficientes com valores positivos), com maior efeito dado pelo lodo de anodização de alumínio.

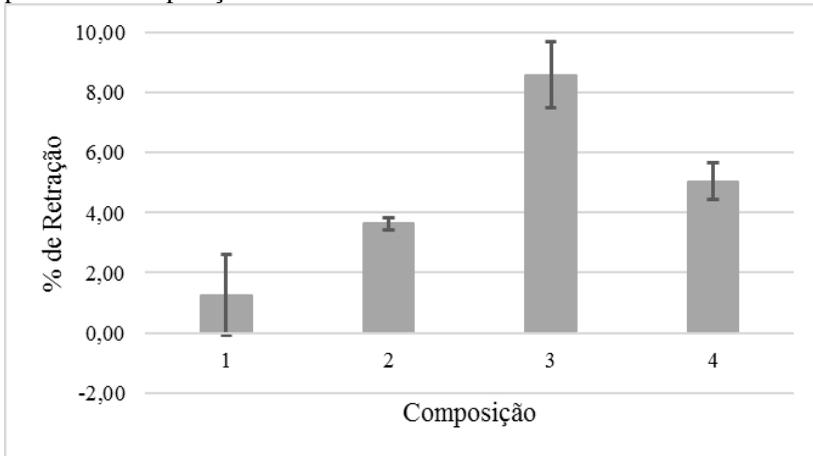
$$DAP = +2,31 \cdot x_{CCA} + 2,48 \cdot x_{\text{lodo}} + 2,19 \cdot x_{SS+NaOH}$$

(Equação 08)

### 5.2.2 Retração diametral após 28 dias de cura

Os resultados para a retração diametral em função do processo de geopolimerização após 28 dias de cura são apresentados na Figura 33 para todas as composições. Cada valor é a média obtida pela medida da retração de três corpos de prova ensaiados para cada composição.

Figura 33 - Média dos resultados para retração após 28 dias de cura (%) para cada composição.



Fonte: Da Autora, 2018.

Os resultados obtidos para % de retração possuem uma variação significativa entre as composições. A diferença apresentada foi de 1,26% a 8,60%, o que demonstra uma grande variação no % de retração para cada geopolímero analisado.

Os percentuais de retração são difíceis de serem comparados, pois estão intimamente ligados à temperatura de secagem e quantidade de água existente na composição. Fan *et al.* (2018) analisaram a retração em geopolímeros à 500 °C e obtiveram de 2% a 3,6%. Em comparação Vidal *et al.* (2015), aferiram a retração na faixa de 30 °C a 200 °C e obtiveram valores maiores, em torno de 5,0%. Contudo, não é possível a comparação com outros resultados, visto que esta propriedade varia de acordo com as composições e temperaturas utilizadas e para estas condições de cura ainda não existe estudo para geopolímeros a partir de CCA e lodo de anodização de Al.

Pela análise de variância para a retração de cura (Tabela 16), percebe-se que a função linear é significativa, com confiabilidade dos resultados obtidos de 91,2 %, dada pelo valor de p.

Tabela 16 - Análise de variância para a retração diametral após 28 dias de cura.

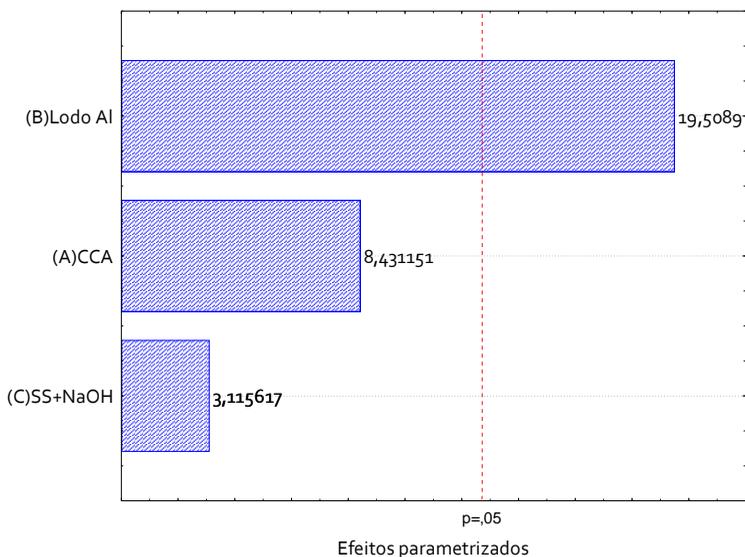
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ	F	p	R <sup>2</sup>
	Efeitos			Erro					
L	0,28	2	0,14	0,00219	1	0,2190	0,641	0,088	0,99
T	0,283	3	0,0942						

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R<sup>2</sup> é o ajuste. L refere-se aos modelos linear.

Fonte: Da Autora, 2018.

A Figura 34 apresenta o diagrama de Pareto para a retração diametral após 28 dias de cura. O lodo de anodização apresentou o maior efeito sobre esta propriedade, a nível de 95% de confiabilidade. O efeito dos outros fatores, a CCA e o agente alcalino são menores.

Figura 34 - Diagrama de Pareto para a retração diametral após 28 dias (%).

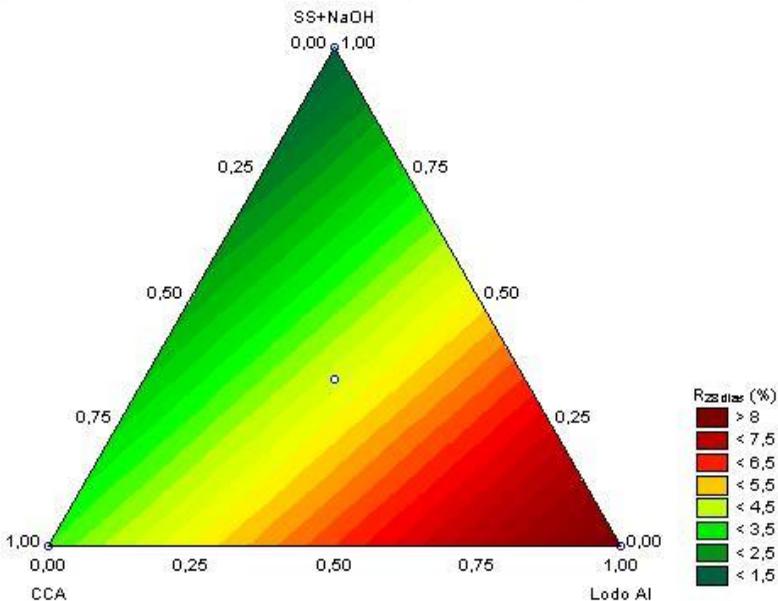


Fonte: Da Autora, 2018.

A partir da ANOVA os resultados para a retração diametral após 30 dias foram representados graficamente como curva de nível, Figura 35. Pelo gráfico percebe-se que o lodo de anodização de alumínio

causa a maior retração das amostras após 28 dias de cura a 40 °C. Os agentes alcalinos, silicato de sódio combinado ao hidróxido de sódio 10 M causam a menor retração.

Figura 35 - Curva de nível para a retração diametral após 28 dias (%).



Fonte: Da Autora, 2018.

O ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado, dado pelo fator  $R^2$ , é  $R^2=0,99$ . A equação de ajuste para o modelo linear para a retração diametral após 28 dias de cura (Equação 09) mostra que todas as matérias-primas aumentam a retração (coeficientes com valores positivos). Observa-se que o lodo tem o maior efeito sobre a retração de cura.

$$R(\%) = +3,78 \cdot x_{CCA} + 8,74 \cdot x_{\text{lodo}} + 1,4 \cdot x_{SS+NaOH} \quad (\text{Equação 09})$$

### 5.2.3 Resistência Mecânica à Tração por Compressão Diametral

A Figura 36 apresenta os geopolímeros após a ruptura pelo ensaio de resistência à tração por compressão diametral.

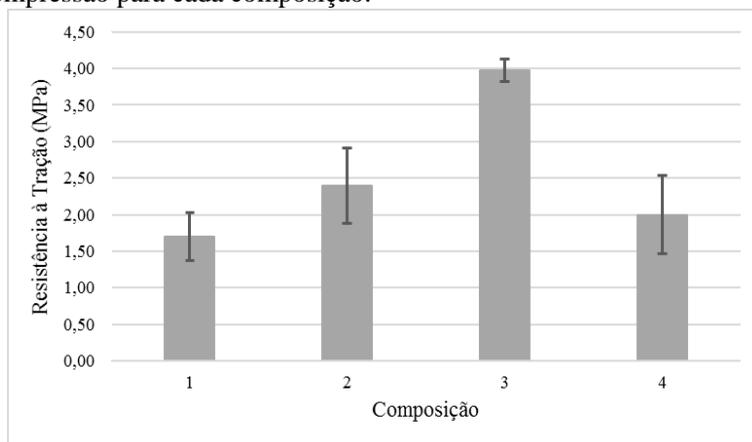
Figura 36 – Geopolímeros após ensaio de tração por compressão.



Fonte: Da Autora, 2018.

Os valores encontrados para resistência à tração nos geopolímeros estudados estão dispostos na Figura 37, que demonstra os valores médios e o desvio padrão, para as composições.

Figura 37 – Média dos resultados para resistência à tração (MPa) na compressão para cada composição.



Fonte: Da Autora, 2018.

Como pode ser observado na Figura 37, as composições apresentaram os seguintes valores para resistência à tração: 1,70 MPa (comp.1); 2,40 MPa (comp.2); 3,98 MPa (comp.3); 2,00 MPa (comp.4). A composição 3 foi a que obteve maior valor de resistência à tração.

Islam *et al.* (2017) encontraram resistências mecânicas à tração de 1,64 MPa a 2,28 MPa, em seus geopolímeros reforçados com fibras de aço. Colangelo *et al.* (2018) produziram geopolímeros leves, à base de

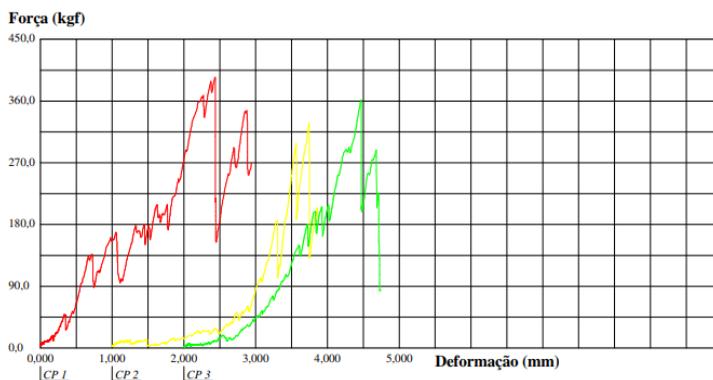
metacaulim, com a adição de poliestireno expandido (EPS) e encontraram valores de resistência à tração de 1,8 MPa a 6,0 MPa. Já Zhang *et al.* (2018) obtiveram valores de 1,76 MPa a 4,85 MPa, enquanto Ramujee e PothaRaju (2017), em seus geopolímeros atingiram valores de 1,97 MPa a 4,60 MPa de resistência mecânica à tração.

Assim, com relação à bibliografia estudada, os valores encontrados de resistência à tração para os geopolímeros em estudo se assemelham com os valores dos já existentes. Entretanto, é importante ressaltar que os autores utilizaram matérias-primas e agentes precursores de reação diferentes para a produção dos geopolímeros, fazendo com que em alguns casos o valor de resistência seja superior ao encontrado nesse estudo. Mostrando também, que cada pesquisa possui sua particularidade, inclusive em suas composições, com percentuais variados de cada material, e diferentes temperaturas de ativação de reação e cura.

Além disso, alguns autores como Islam *et al.* (2017), Zhang *et al.* (2018) e Ramujee e PothaRaju (2017), encontraram uma relação direta entre os valores encontrados de resistência à tração com os de resistência à compressão. Em todos os casos a resistência à compressão é dez vezes maior que a de tração, ou seja, o valor de resistência à tração corresponde à 10% do valor de resistência à compressão em geopolímeros, mesmo utilizando diferentes materiais. Dessa forma, os valores obtidos indiretamente para resistência à compressão das composições seriam: 17,0 MPa (comp.1); 24,0 MPa (comp.2); 39,8 MPa (comp.3); e 20,0 MPa (comp.4). Números esses também próximos aos das bibliografias encontradas.

A Figura 38 mostra o gráfico gerado pelo ensaio de resistência à tração para a composição 3.

Figura 38 – Gráfico do ensaio de resistência à tração por compressão diametral para a composição 3.



Fonte: UNESC, 2018.

Pode-se perceber que os gráficos obtidos para os rompimentos dos três corpos de prova não apresentaram a reta característica, e sim vários picos e retas secundárias. Isso se deu pela impossibilidade da regularização da superfície dos corpos de prova dos geopolímeros, para o ensaio. Contudo, não foi possível o cálculo do módulo de elasticidade das composições, devido à ausência da reta característica de fratura.

A análise de variância (ANOVA) para a resistência à tração das amostras, determinada pelo ensaio de compressão diametral (ASTM C579), é mostrada na Tabela 17. Neste caso, a ANOVA para a resistência à tração (Tabela 17) mostra que o modelo linear apresenta significância estatística marginal. A confiabilidade dos resultados para a função linear é de apenas 70 %, o limite da análise estatística. Porém, devido à importância desta propriedade, a mesma é analisada neste estudo.

Tabela 17 - Análise de variância para a resistência mecânica à tração por compressão diametral.

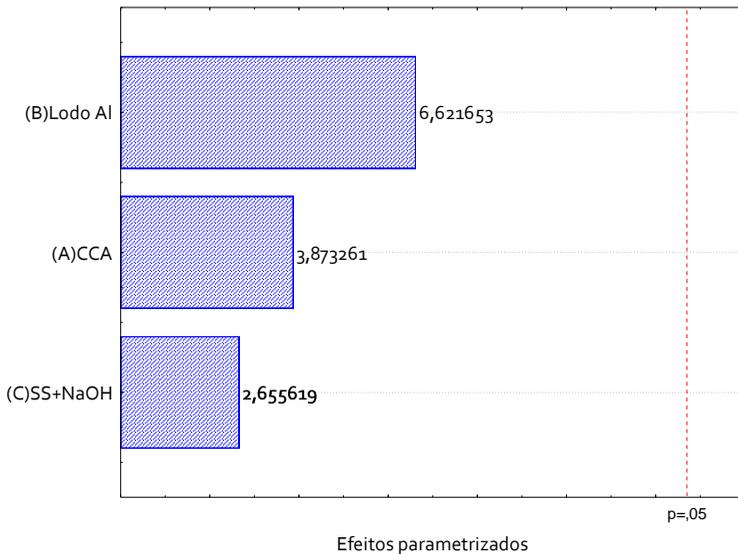
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ	F	p	R <sup>2</sup>
Efeitos				Erro					
L	2,73	2	1,36	0,361	1	0,361	3,78	0,3	0,883
T	3,1	3	1,03						

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R<sup>2</sup> é o ajuste. L refere-se ao modelo linear.

Fonte: Da Autora, 2018.

A Figura 39 apresenta o diagrama de Pareto para a resistência à tração. Nenhuma matéria-prima analisada individualmente apresentou significância estatística sobre a resistência à tração ao nível de 95 %. Porém, mais uma vez, o lodo de anodização de alumínio foi o fator com maior efeito sobre a propriedade em análise, neste caso a resistência à tração.

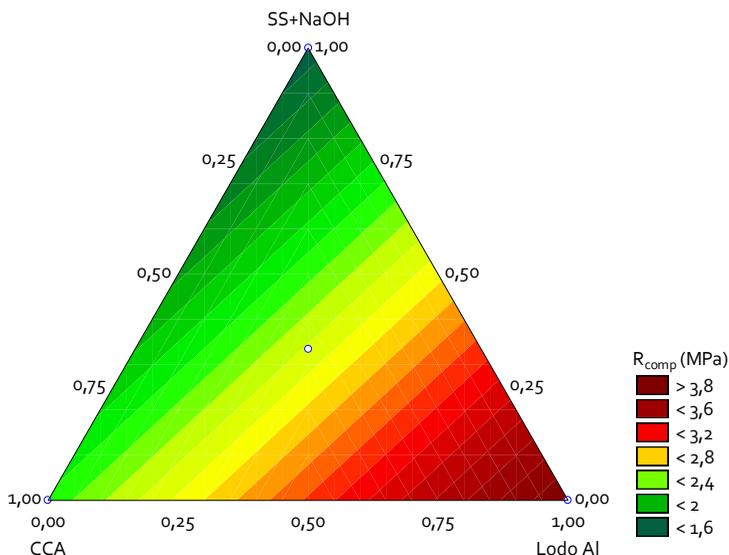
Figura 39 - Diagrama de Pareto para a resistência à tração na compressão.



Fonte: Da Autora, 2018.

A Figura 40 mostra o gráfico da superfície de resposta para a resistência à tração. Pelo gráfico percebe-se que o lodo de anodização de Al é o fator que mais aumenta a resistência à tração, enquanto o agente alcalino (silicato de sódio + hidróxido de sódio) tem menor efeito sobre o aumento da resistência mecânica do sistema. O ajuste dos resultados observados ao modelo linear é de  $R^2=0,88$ .

Figura 40 - Curva de nível para a resistência à tração na compressão (MPa).



Fonte: Da Autora, 2018.

A equação de ajuste (modelo linear) para a resistência à tração na compressão em função do percentual das matérias-primas, Equação 10, mostra que individualmente todas as matérias-primas aumentam a resistência à tração das formulações (coeficientes positivos).

$$R_{tração} = +2,23 \cdot x_{CCA} + 3,81 \cdot x_{lodo} + 1,53 \cdot x_{SS+NaOH} \quad (\text{Equação 10})$$

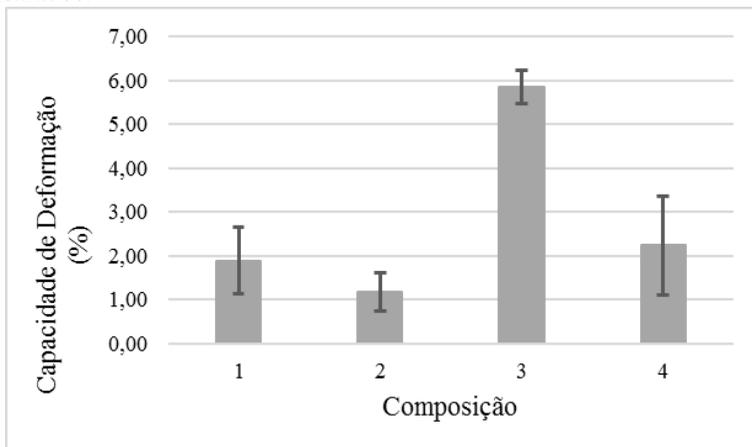
## 5.2.4 Capacidade de Deformação à Tração

A capacidade de deformação à tração, ou deformação do corpo de prova até a ruptura final, mostra o comportamento de um material, ou neste caso de formulações de geopolímeros, sob a ação de um esforço mecânico. Essa deformação mostra se o material ou se a formulação tem comportamento frágil ou dúctil, revelando se o geopolímero estudado é totalmente frágil ou apresenta regime elasto-plástico.

A Figura 41 demonstra os resultados calculados para a capacidade de deformação à tração em percentual, através da curva tensão-

deformação gerada no ensaio de resistência mecânica à tração por compressão diametral em três corpos de prova por composição.

Figura 41 – Capacidade de deformação à tração para os geopolímeros ensaiados.



Fonte: Da Autora, 2018.

Conforme o gráfico apresentado na Figura 41, os geopolímeros demonstraram diferentes valores para capacidade de deformação à tração para cada composição, numa faixa de 1,18% a 5,85%. A formulação que apresentou maior % de deformação foi a n° 3, com 5,85%.

Khan *et al.* (2018) analisaram os geopolímeros reforçados com fibras, e encontraram um percentual de deformação de 0,3% a 2,7%. Nematollahi *et al.* (2017) alcançaram deformações de 2,0% a 4,3%. Já Ohno e Li (2014) ao estudarem os geopolímeros a base de cinzas com fibras, obtiveram deformações de 2,7% a 4,3%. Nota-se que as deformações calculadas para o presente estudo se encontram nas faixas apresentadas pelos estudos, sendo que o valor máximo de 5,85% excede em pouco os valores referenciados.

A análise de variância (ANOVA) para capacidade de deformação à tração é mostrada na Tabela 18. A ANOVA para capacidade de deformação à tração (Tabela 18) mostra que o modelo linear é significativo (com  $p$  – valor = 0,175), com confiabilidade dos resultados para a função linear de 82,5 %.

Tabela 18 - Análise de variância para a capacidade de deformação à tração (%).

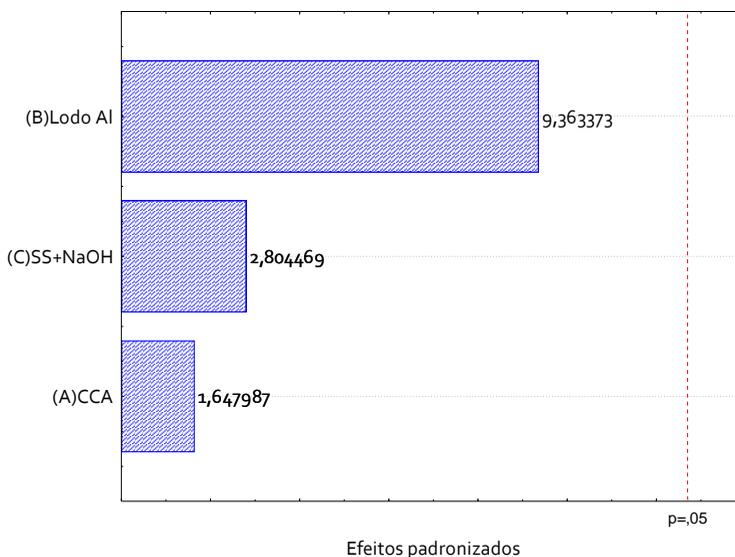
	SQ	v	MQ	SQ	v	MQ	F	p	R <sup>2</sup>
	Efeitos			Erro					
L	12,7	2	6,34	0,4	1	0,4	15,9	0,175	0,97
T	13,1	3	4,36						

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor; R<sup>2</sup> é o ajuste. L refere-se ao modelo linear.

Fonte: Da Autora, 2018.

A Figura 42 apresenta o diagrama de Pareto para a capacidade de deformação à tração. Novamente o lodo de anodização de alumínio foi o fator que apresentou maior significância estatística sobre a capacidade de deformação à tração, mas inferior ao nível de 95 %. O agente alcalino e a cinza de casca de arroz apresentaram efeito bem menor.

Figura 42 - Diagrama de Pareto para a capacidade de deformação à tração (%).

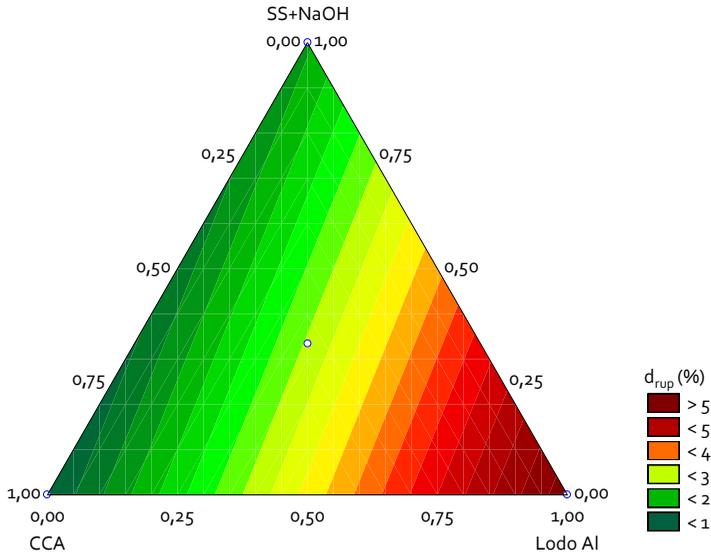


Fonte: Da Autora, 2018.

A Figura 43 mostra o gráfico da superfície de resposta para a capacidade de deformação à tração, representada como uma curva de

nível bidimensional. Pelo gráfico percebe-se que o lodo de anodização é o fator que mais aumenta a deformação das amostras. A cinza de casca de arroz também aumenta a deformação, porém com menor intensidade. O ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado é de  $R^2=0,97$ .

Figura 43 - Curva de nível para a capacidade de deformação à tração (%).



Fonte: Da Autora, 2018.

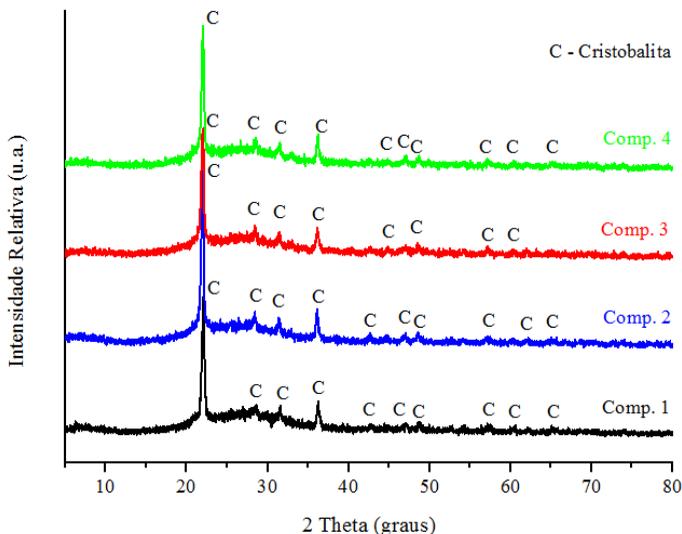
A equação de ajuste (modelo linear) para a capacidade de deformação à tração em função do percentual das matérias-primas, Equação 11, mostra que todas elas tendem a aumentar a deformação das formulações (coeficientes positivos), o que comprova os resultados mostrados no diagrama de Pareto. O lodo é o fator que mais aumenta esta propriedade.

$$d_{ruptura} (\%) = +1 \cdot x_{CCA} + 5,67 \cdot x_{lodo} + 1,7 \cdot x_{SS+NaOH} \quad (\text{Equação 11})$$

### 5.2.5 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 44 apresenta os difratogramas do geopolímeros produzidos. A difração de raios X foi aplicada para a identificação das fases cristalinas.

Figura 44 – Difratograma das composições geopoliméricas.



Fonte: Da Autora, 2018.

O mineral identificado nas amostras foi a Cristobalita, JCPDS: 39-1425, que é a fase cristalina presente na CCA utilizada. Além disso é possível observar através da análise de DRX a uniformidade e/ou semelhança nas composições geradas.

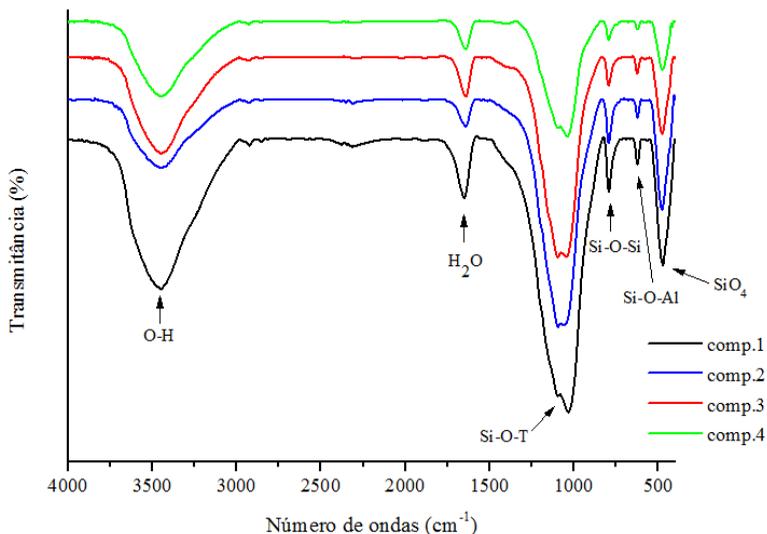
Nos geopolímeros encontrados nas referências, é possível perceber um halo bem característico entre 20° e 40°, já nas composições do presente estudo, o halo característico possui um comportamento mais tênue. Esse halo observado em todos os geopolímeros está ligado aos aluminossilicatos amorfos, que formam a fase ligante na matriz geopolimérica e favorecem a resistência mecânica do material (NOVAIS *et al.* 2016; ZHANG *et al.* 2014; YUN-MING *et al.* 2016). Assim nota-se que quanto menor a cristalinidade do material, maior a intensidade do halo característico, conseqüentemente maior a resistência do geopolímero

obtido. No caso dos geopolímeros em estudo, a cristalinidade presente na CCA utilizada, fez com que o halo presente fosse de intensidade fraca, quando comparado com os da bibliografia.

### 5.2.6 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho detalhados para as faixas de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , são apresentados na Figura 45, enquanto a Tabela 19 demonstra as bandas de absorções e os compostos encontrados.

Figura 45 - Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para os geopolímeros obtidos.



Fonte: Da Autora, 2018.

Tabela 19 – Análise dos espectros de infravermelho dos geopolímeros.

Comp.	Banda Medida (cm <sup>-1</sup> )	Banda	Posição de referência (cm <sup>-1</sup> )	Referências
1	3460	O-H	3100-3600	Adam <i>et al.</i> (2010)
	1650	H <sub>2</sub> O	1650-1620	Cuervo <i>et al.</i> (2011)
	1030	Si-O-T	1030-1010	Floriano (2014)
	792	Si-O-Si	810-750	Lenza e Vasconcelos (2002)
	622	Si-O-Al	630-615	
	471	SiO <sub>4</sub>	490-450	Lima (2010)
2	3449	O-H	3100-3600	Marinho (2004)
	1643	H <sub>2</sub> O	1650-1620	Paiva (2008)
	1048	Si-O-T	1030-1010	Rees (2008)
	793	Si-O-Si	810-750	Sarangi <i>et al.</i> (2011)
	622	Si-O-Al	630-615	Spricigo (2017)
	475	SiO <sub>4</sub>	490-450	Timakul et al. (2016)
3	3448	O-H	3100-3600	
	1641	H <sub>2</sub> O	1650-1620	
	1041	Si-O-T	1030-1010	
	793	Si-O-Si	810-750	
	624	Si-O-Al	630-615	
	474	SiO <sub>4</sub>	490-450	
4	3450	O-H	3100-3600	
	1641	H <sub>2</sub> O	1650-1620	
	1037	Si-O-T	1030-1010	
	794	Si-O-Si	810-750	
	622	Si-O-Al	630-615	
	475	SiO <sub>4</sub>	490-450	

Fonte: Da Autora, 2018.

Como pode ser visto na Figura 45, a banda de estiramento de 3448 cm<sup>-1</sup> a 3460 cm<sup>-1</sup> é referente aos grupos O-H. Os picos identificados nas faixas de 1641 cm<sup>-1</sup> a 1650 cm<sup>-1</sup> dos geopolímeros, correspondem à água adsorvida, indicando que os materiais não “curaram” adequadamente até o período das análises (ADAM et al. 2010; MARINHO, 2004; PAIVA, 2008).

As bandas de estiramento assimétrico nas faixas de 1048 cm<sup>-1</sup> a 1030 cm<sup>-1</sup> representam a ligação formada pelos geopolímeros, ligações Si-O-T (onde T equivale a Si ou Al). Essa ligação gerada pelos geopolímeros, acontece em razão da transformação do aluminossilicato (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) em íon ortossilato, em função do agente alcalino utilizado, o NaOH. O hidróxido de sódio reage com os óxidos e forma o íon de aluminato (Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) e o íon mossílico (OSi(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>), esses que são

parte do monômero ( $n(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al-(OH)}_3$ ) (CUERVO *et al.*, 2011; REES, 2008; TIMAKUL *et al.* 2016).

Já as bandas de  $475\text{ cm}^{-1}$  a  $471\text{ cm}^{-1}$ , de  $624\text{ cm}^{-1}$  a  $622\text{ cm}^{-1}$  e de  $794\text{ cm}^{-1}$  a  $792\text{ cm}^{-1}$ , equivalem ao tetraedro de sílica ( $\text{SiO}_4$ ), à banda correspondente a ligação Si-O-Al e ao estiramento Si-O-Si, nesta ordem (FLORIANO, 2014; LIMA, 2010; MARINHO, 2004; PAIVA, 2008; SPRICIGO, 2017).

Com relação às bibliografias analisadas, as bandas de estiramento encontradas no espectro de infravermelho para os geopolímeros produzidos, se aproximam das posições encontradas pelos autores, no entanto, alguns pontos apresentam pequenos deslocamentos de localização devido a diferença de matérias-primas aplicadas para a produção dos materiais.

## 6 CONCLUSÃO

A indústria é a grande responsável pelo consumo desenfreado dos recursos naturais e a produção excessiva de resíduos gerados por esses processos. Em busca da sustentabilidade, pesquisadores buscam o desenvolvimento de novos materiais com a utilização de resíduos. Exemplo disso são os geopolímeros, materiais fabricados pela ativação de resíduos (aluminossilicatos), por um agente alcalino.

A cinza de casca de arroz e o lodo de anodização de alumínio foram os resíduos estudados para a obtenção dos geopolímeros. A CCA utilizada (ativada), apresentou um grau de cristalinidade final de 64,7%, apresentando em sua composição mineralógica cristobalita (sílica cristalina), e em sua composição química 94,5% de  $\text{SiO}_2$ .

O lodo de anodização por sua vez, apresentou 58,2% de alumina em sua composição e pela análise mineralógica foram identificados o sulfato de alumínio e o hidróxido de alumínio. Assim, os resultados obtidos para a CCA-Ativada e para o lodo de anodização demonstraram que os dois resíduos possuem as características necessárias para serem aplicados como aluminossilicatos em geopolímeros.

Os geopolímeros gerados apresentaram valores de densidade aparente, resistência mecânica à tração por compressão diametral e deformação na ruptura, próximos ao da bibliografia atual. Porém, os valores para retração não foram possíveis de serem comparados devido a não existência de estudos nessas condições de cura.

Dessa forma, as quatro composições geopoliméricas obtidas foram analisadas estatisticamente. O lodo foi o principal fator determinante para as propriedades analisadas. Quanto maior o percentual de lodo na composição, maior a densidade aparente, a retração diametral, a resistência à tração e a deformação na ruptura dos geopolímeros. Em comparação, a CCA foi o fator com menor influência no percentual de deformação na ruptura. Provavelmente, o maior efeito do lodo de anodização de alumínio sobre as propriedades estudadas deve-se a dois fatores, seu menor grau de cristalinidade em relação à CCA, o que o torna mais reativo à ação da solução alcalina, e à presença de íons de alumínio e sódio, o que contribui para a geopolimerização.

Para a solução de silicato de sódio e hidróxido de sódio (SS + NaOH), quanto maior o percentual presente na composição, menor os valores encontrados para densidade aparente e retração diametral. Já para resistência à tração, a solução de SS + NaOH, foi o fator que menos contribuiu para o aumento da propriedade.

Contudo, pela análise de FTIR foi possível a identificação em todas as composições geopoliméricas da banda característica Si-O-T (T é igual a Si ou Al, tetraédrico), ligação gerada pelos geopolímeros. Assim, é possível concluir que os materiais gerados utilizando-se os resíduos CCA e lodo de anodização, são geopolímeros, com características próximas aos dos encontrados nas referências.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização da presente pesquisa, são sugeridos os seguintes trabalhos futuros:

- Investigar a influência da ativação da CCA para obtenção de geopolímeros em função da presença de carbono residual na CCA. Especula-se que este carbono dificulta ou interfere no processo de ataque alcalino da CCA;
- Estudar maiores limites de composição de resíduos na fabricação de geopolímeros;
- Avaliar variados tipos de cura e de temperaturas de ativação para geopolímeros.
- Analisar a influência da porosidade sobre a resistência mecânica dos geopolímeros.



## REFERÊNCIAS

- ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. [www.abal.org.br](http://www.abal.org.br), acesso em dezembro de 2017.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004: Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, ABNT, 2004.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7222: Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, ABNT, 2011.
- ADAM, F.; APPATURI, J. N.; THANKAPPAN, R.; NAWI, M. A. M. Silica–tin nanotubes prepared from rice husk ash by sol–gel method: Characterization and its photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v 257, p. 811-816, 2010.
- ADAMS, F. E. X-Ray Absorption and Diffraction – Overview. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, p. 365-377, 2017.
- ALEX, J.; DHANALAKSHMI, J.; AMBEDKAR, B. Experimental investigation on rice husk ash as cement replacement on concrete production. **Construction and Building Materials**, v. 127, p. 353–362, 2016.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E.; NEGTEREN, H.W. Synthesis of dawsonite: A method to treat the etching waste streams of the aluminium anodizing industry. **Water Research**, v. 39, p. 2096–2104, 2005.
- ARMIJA, Cristián Jesús Velásquez. **Aplicação de métodos termo-analíticos e espectroscópicos na avaliação do comportamento do fármaco isoniazida frente a adjuvantes**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.
- ARNOLD, M. C.; VARGAS, A. S.; BIANCHINI, L. Study of electric-arc furnace dust (EAFD) in fly ash and rice husk ash-based geopolymers. **Advanced Powder Technology**, v. 28, p. 2023-2034, 2017.

BARBOSA, T. R.; FOLETTO, E. L.; DOTTO, G. L.; JAHN, S. L. Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions. **Ceramics International**, v. 44, p. 416-423, 2018.

BEZERRA, I. M. T.; SOUZA, J.; CARVALHO, J. B. Q.; NEVES, G. A. Aplicação da cinza da casca de arroz em argamassas de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, p. 639-645, 2011.

BEHERA, P.; BAHETI, V.; MILITKY, J.; NAEEM, S. Microstructure and mechanical properties of carbon microfiber reinforced geopolymers at elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 733-743, 2018.

BIGNO, Izabella Castro. **Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agro-industriais**. 2008. 280 f. Tese (Doutorado) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

BOCA SANTA, Rozineide Aparecida Antunes. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

BREIER, Guilherme Petry. **Abordagens ecoinovadoras para o desenvolvimento de novos produtos**. 2015. 209 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

CARVALHO, R. C. **Cálculo e detalhamento de estruturas usuais de concreto armado**: segundo a NBR 6118:2003. 3 ed. São Carlos: EdUFSCar, 2013. 368 p. ISBN 978-85-7600-086-0.

CASAGRANDE, M. C.; SARTOR, M. N.; GOMES, V.; DELLA, V. P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. **Cerâmica Industrial**, vol. 13 (1/2), jan/abr. 2008.

CASTALDELLI, Vinícius Nobre. **Estudo de geopolímeros utilizando cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual Paulista. São Paulo, 2013.

CAUMON, M. C. J.; HUMBERT, B.; PHAMBU, N.; GABORIAUD, F. A vibrational study of the nature of hydroxyl groups chemical bonding in two aluminium hydroxides. **Spectrochimica Acta Parte A**, v 72, p. 959-964, 2009.

COLANGELO, F.; ROVIELLO, G.; RICCIOTTI, L.; FERRANDIZ-MAS, V.; MESSINA, F.; FERONE, C.; TARALLO, O.; CIOFFI, R.; CHEESEMAN, C. R. Mechanical and thermal properties of lightweight geopolymer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 86, p. 266-272, 2018.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos: Safra 2016/2017 – N. 10 – Décimo levantamento**. 2017. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17\\_07\\_12\\_11\\_17\\_01\\_boletim\\_graos\\_julho\\_2017.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_07_12_11_17_01_boletim_graos_julho_2017.pdf)>. Acesso em: 15 de dezembro de 2017.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos: Safra 2016/2017 – Levantamento de safras – outubro**. 2016. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16\\_10\\_21\\_15\\_32\\_09\\_safra\\_outubro.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_10_21_15_32_09_safra_outubro.pdf)>. Acesso em: 16 de novembro de 2016.

CORDEIRO, Luciana de Nazaré Pinheiro. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

COSTA, E. B.; RODRIGUEZ, E. D.; BEMAL, S. A.; PROVIS, J. L.; GOBBO, L. A.; KIRCHHEIM, A. P. Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge. **Construction na Building Materials**, v. 122, p.373-383, 2016.

CUERVO, C. P. G.; ANGARITA, A. M. M.; RODRÍGUEZ, D. C. C. Obtención y caracterización de geopolímeros, sintetizados a partir de ceniza volante y piedra pómez, utilizados para el desarrollo y mejoramiento del concreto. **El Hombre y la Máquina**, v. 38, p. 59-65, 2011.

DAFICO, D. A. **Estudo da dosagem do concreto de alto desempenho utilizando pozolanas provenientes da casca de arroz**. 2001. 191 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Institute**. France. 2016. Disponível em: <[www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org)>. Acesso em: 24 de novembro de 2016.

DAVIDOVITS, J., **Geopolymer Chemistry and Applications**, Institut Geopolymere, Saint-Quentin, France, 584p. 2008.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, p.778-782, 2001.

DENG, M.; ZHANG, G.; ZENG, Y.; PEI, X.; HUANG, R.; LIN, J. Simple process for synthesis of layered sodium silicates using rice husk ash as silica source. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 412–417, 2016.

DU, X.; WANG, Y.; SU, W.; LI, J. Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. **Powder Technology**, v 192, p. 40-46, 2009.

DUXSON, P., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of the Material Science**, v.42, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Agência EMBRAPA de informação tecnológica: mercado, comercialização e consumo do arroz**. 2010. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fok5vmke02wyiv80bhgp5prthh4.html>>. Acesso em: 22 de novembro de 2017.

FAN, F.; LIU, Z.; XU, G.; PENG, H.; CAI, C. S. Mechanical and thermal properties of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 66-81, 2018.

FLORIANO, Fernando Joaquim. **Valorização dos resíduos do processo de anodização de alumínio e cinza de casca de arroz por meio da obtenção de zeólitas**. 2014. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.

FOLLETO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL, U. L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas de casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, p. 1055-1060, 2005.

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.

GOMES, Vaneide. **Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio**. 2005. 116 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

GUNASEKARA, C.; LAW, D. W.; SETUNGE, S. Long term permeation properties of different fly ash geopolymer concretes. **Construction and Building Materials**, v. 124, p.352-362, 2016.

HUTNER, P.; THORENZ, A.; TUMA, A. Waste prevention in communities: A comprehensive survey analyzing status quo, potentials, barriers and measures. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 837–851, 2017.

ISLAM, U. A.; ALENGARAM, J.; JUMAAD, M. Z.; GHAZALI, N. B.; YUSAFF, S.; BASHAR, I. I. Influence of steel fibers on the mechanical properties and impact resistance of lightweight geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 152, p.964-977, 2017.

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**, Available online 31 October, 2016.

KHAN, M. Z. N.; HAO, Y.; HAO, H.; SHAIKH, F. U. A. Experimental evaluation of quasi-static and dynamic compressive properties of ambient-cured high-strength plain and fiber reinforced geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 482-499, 2018.

LEFÈVRE, G.; FÈDOROFF, M. Synthesis of bayerite ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>) microrods by neutralization of aluminate ions at constant pH. **Materials Letters**, v 56, p. 978-983, 2002.

LEITE, A. L. S. P. **Síntese de pigmentos inorgânicos azuis com base em lama de anodização de alumínio**. 2008. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Aveiro. Aveiro, 2008.

LENZA, R. F. S., VASCONSELOS, W. L. Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizando TEOS e N,N-Dimetilformamida. **Química Nova**, v. 25, p. 893-896, 2002.

LIMA, Raquel Bohn. **Processo de produção de carvão ativo a partir do subproduto resultante da lixívia alcalina da cinza da casca do arroz**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010.

MADANDOUST, R.; MOHAMMAD, M.; AHMADI, H. Mechanical properties and durability assessment of rice husk ash concrete. **Biosyst. Eng.**, v. 110, p. 144–152, 2011.

MALVERN. **Difração laser**. 2016. Disponível em: <<http://www.malvern.com/br/products/technology/laser-diffraction/>>. Acesso em: 06 de dezembro de 2016.

MARINHO, E.P. **Desenvolvimento de Pastas Geopoliméricas para Cimentação de Poços de Petróleo**, 139f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

MARTINS, F. M. **Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Mineraiis do Estado do Paraná**. 2006. 158 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

MIKL-RESCH, M. J.; ANTRETTTER, T.; GIMPEL, M.; KARGL, H.; PITTINO, G.; TICHY, R.; ECKER, W.; GALLER, R. Numerical calibration of a yield limit function for rock materials by means of the Brazilian test and the uniaxial compression test. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences**, v. 74, p. 24–29, 2015.

MORAES, G. G.; RODRIGUES NETO, J. B.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas a partir de lodo de anodização de alumínio. **Química Nova**, vol. 35, nº 1, 2012.

MOUKHINA, E. Direct analysis in modulated thermogravimetry. **Thermochemica Acta**, vol. 576, p. 75-83, 2014.

NAGEM, Nilton F. **Geopolímero a partir de resíduos oriundos da indústria de alumínio para reutilização e coprocessamento**. 2013. 157f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

NEMATOLLAHI, B.; QIU, J.; YANG, E.; SANJAYAN, J. Microscale investigation of fiber-matrix interface properties of strain-hardening geopolymer composite. **Ceramics International**, v. 43, p. 15616-15625, 2017.

NOVAIS, R. M., BURUBERRI, L.H., SEABRA, M.P., LABRINCHA, J.A. Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for leadadsorption from wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, p. 631-640, 2016.

OGUNDIRAN, M. B.; NUGTEREN, H. W.; WITKAMP, G. J. Geopolymerisation of fly ashes with waste aluminium anodizing etching solutions. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 118–123, 2016.

OHNO, M.; LI, V. C. A feasibility study of strain hardening fiber reinforced fly ash-based geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 163-168, 2014.

OLIVEIRA, Juliana Ferreira de. **Obtenção de sílicas mesoporosas altamente ordenadas a partir das cinzas da casaca de arroz e do bagaço da cana-de-açúcar**. 2014. 156 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

PANTAZOPOULOU, E.; ZEBILIADOU, O.; MITRAKAS, M.; ZOUBOULIS, A. Stabilization of tannery sludge by co-treatment with aluminum anodizing sludge and phytotoxicity of end-products. **Waste Management**, v. 61, p. 327–336, 2017.

PAIVA, M. D. M. **Otimização e análise mecânica de pastas geopoliméricas para uso em poços sujeitos à injeção cíclica de vapor**. 2008. 174 f. Tese (Doutorado Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

PELISSER, F., GUERRINO, E.L., MENGER, M., MICHEL, M.D., LABRINCHA, J.A. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, V. 49, p. 547-553, 2013.

POUEY, Maria Tereza Fernandes. **Beneficiamento da cinza da casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. 2006. 320 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

PRASETYOKO, D.; RAMLI, Z.; ENDUD, S.; HAMDAM, H.; SULIKOWSKI, B. Conversion of rice husk ash to zeolite beta. **Waste Management**, v. 26, p. 1173–1179, 2006.

PRUD'HOMME, E.; AUTEF, A.; ESSAIDI, N.; MICHAUD, P.; SAMET, B.; JOUSSEN, E.; ROSSIGNOL, S. Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties. **Applied Clay Science**, v. 73, p. 26–34, 2013.

QUESADA, D. E.; SESÉ, M. A. F.; PEREZ, J. A. L.; MOLINA, A. I. Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash sustainable clay matrix bricks. **Ceramics International**, v. 43, Issue 1, Part A. p. 463–475, 2017.

RAMUJEE, K.; POTHARAJU, M. Mechanical properties of geopolymer concrete composites. **Materialstoday: Proceedings**, v. 4, p. 2937-2945, 2017.

REES, C. A.; PROVIS, J. L et al. The mechanism of geopolymer get formation investigated through seeded nucleation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem**, v. 318, 97–105, 2008.

RIGHI, Debóra Pedroso. **Caracterização do comportamento de compósitos cimentícios de levada capacidade de deformação com a utilização de fibras de polipropileno e cinza de casca de arroz**. 2015. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

RIPA, M.; FIORENTINO, G.; VACCA, V.; ULGIATI, S. The relevance of site-specific data in Life Cycle Assessment (LCA). The case of the municipal solid waste management in the metropolitan city of Naples (Italy). **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 445–460, 2017.

SANTOS, A. B. **Sistema de cultivo do arroz**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. 2016. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000g1wcnzza02wx5ok0ha2lipwbeel46.html>>. Acesso em: 22 de novembro de 2016.

SANTOS, Silvia. **Produção e Avaliação do Uso de Pozolana com Baixo Teor de Carbono Obtida da Cinza de Casca de Arroz Residual para Concreto de Alto Desempenho**. 2006. 267 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SARANGI, M.; NAYAK, P.; TIWARI, T. N. Effect of temperature on nano-crystalline sílica and carbon composites obtained from rice-husk ash. **Composites: Part B**, v. 42, p. 1994-1998, 2011.

SARTOR, Morgana Nuernberg. **Utilização do resíduo da anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos**. 2006. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SCIENCE DIRECT. **Geopolymer**. 2016. Disponível em: <[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleListURL&\\_method=list&\\_ArticleListID=1098504722&\\_sort=r&\\_st=13&view=c&md5=c504d5d780719178580122704755bf36&searchtype=a](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1098504722&_sort=r&_st=13&view=c&md5=c504d5d780719178580122704755bf36&searchtype=a)>. Acesso em: 29 de novembro de 2016.

SILVA, Willian Leonardo da. **Resíduos Industriais e Agro-industriais: uma abordagem ecotecnológica na produção de fotocatalisadores suportados**. 2016. 82 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SORE, S. O.; MESSAN, A.; PRUD'HOMME, E.; ESCADEILLAS, G.; TSOBNANG, F. Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 301–311, 2016.

SPRICIGO, Luís Philipe. **Valorização de resíduos de vidro plano e de anodização de alumínio para síntese de geopolímero**. 2017. 162 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC. Criciúma, 2017.

TCHAKOUTÉ, H. K.; RUSCHER, 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. 144, p. 276–289, 2016.

TIMAKUL, P.; RATTANAPRASIT, W.; AUNGKAVATTANA, P. Enhancement of compressive strength and thermal shock resistance of fly ash-based geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 653-658, 2016.

TIWARI, S.; PRADHAN, M. K. Effect of rice husk ash on properties of aluminium alloys: A review. **Materialstoday Proceeedings**, v. 4, p. 486-495, 2017.

THOMAS, B. S. Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 3913-3923, 2018.

TSUCHIDA, T.; ICHIKAWA, N. Mechanochemical phenomena of gibbsite, bayerite and boehmite by grinding. **Reactivity of solid**, v 7, p.207-217, 1989.

VIDAL, L.; JOUSSEIN, E.; COLAS, M.; ABSI, J.; ROSSIGNOL, S. Effect of the addition of ammonium molybdate on metakaolin-based geopolymer formation: Shrinkage and Crystallization. **Powder Technology**, v. 275, p. 211-219, 2015.

YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H. L.; JAYA, N. A.; ABDULLAH, M. M. A. B.; SOO JIN, T.; HUSSIN, K. Formation of one-part-mixing geopolymer and geopolymer ceramics from geopolymer powder. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 9-18, 2017.

ZAFAR, S. **Rice Straw as Bionery Resource**. A comparative study. 2015. Disponível em: <<http://www.bioenergyconsult.com/tag/rice-straw>>. Acesso em: 23 de novembro de 2016.

ZHANG, H. Y.; KODUR, V.; WU, B.; YAN, J.; YUAN, Z. S. Effect of temperature on bond characteristics of geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 163, p. 277-285, 2018.

ZHANG, Q.; SRINIVASAN, B.; LI, Y.; JING, Y.; XING, C.; CHANG, J.; WANG, J. P. A new and facile method for measurement of apparent density of monodisperse polymer beads. **Talanta**, v. 80, p. 1681-1685, 2010.