

Produção de geopolímeros utilizando cinza da casca de arroz como fonte complementar de sílica

(Production of geopolymers using rice husk ash as supplementary source of silica)

P. H. Apolonio¹, J. S. Lima^{1*}, E. P. Marinho², A. C. V. Nobrega², J. C. O. Freitas³, A. E. Martinelli⁴

¹Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, Recife, PE, Brasil

²Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Caruaru, PE, Brasil

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Natal, RN, Brasil

⁴Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, RN, Brasil

Resumo

O silicato de sódio é a fonte complementar utilizada na reação de geopolimerização. Entretanto, esse reagente é produzido em alta temperatura ou em autoclave a alta pressão, o que gera muito impacto ambiental. Visando a produção de geopolímeros mais ecológicos, produziu-se um silicato de sódio alternativo (ASW) a partir da dissolução da sílica presente na cinza de casca de arroz (CCA). Foram preparados geopolímeros nas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,0, 3,5 e 4,0 e com concentrações de NaOH de 8 e 10 M. Os corpos de prova foram submetidos a ensaios de resistência à compressão (7 e 28 dias), FTIR e DRX. O desempenho mecânico dos geopolímeros produzidos com ASW foi semelhante aos produzidos com silicato de sódio comercial. A análise do comportamento mecânico e dos espectros de infravermelho sugeriu que ocorreu maior dissolução da CCA com o aumento da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e da concentração do álcali.

Palavras-chave: geopolímero, cinza da casca de arroz, silicato de sódio, fonte alcalina.

Abstract

Sodium silicate is a complementary source used in the geopolymerization reaction. However, this reagent is produced at high temperature or in an autoclave at high pressure, which generates a significant environmental impact. Aiming the production of greener geopolymers, an alternative sodium silicate (ASW) from the dissolution of silica present in rice husk ash (RHA) was produced. Geopolymers were prepared at $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios of 3.0, 3.5, and 4.0, and concentrations of 8 and 10 M NaOH. The specimens were subjected to compressive strength (7 and 28 days), FTIR and XRD tests. The mechanical performance of ASW-produced geopolymers was similar to those made with commercial sodium silicate. Analysis of the mechanical behavior and infrared spectra suggested that there was a greater dissolution of RHA with increasing $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio and alkali concentration.

Keywords: geopolymer, rice husk ash, sodium silicate, alkaline source.

INTRODUÇÃO

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos reticulados de longa cadeia formados por unidades tetraédricas de AlO_4 e SiO_4 , obtidos em meio fortemente alcalino [1, 2]. Possuem uma estrutura tridimensional no estado amorfo [1], resultante da polimerização de monômeros de aluminossilicato em uma solução alcalina [3]. Os geopolímeros apresentam alta resistência à compressão e durabilidade [1, 4-6], baixa retração, baixa condutividade térmica, resistência ao fogo, resistência ao ácido [4, 5, 7], resistência à corrosão

e resistência à umidade [8]. Entre as diversas aplicações dos materiais geopoliméricos, destaca-se seu uso como aglomerante. Entre os componentes que são utilizados para a produção do concreto geopolimérico, o mais impactante do ponto de vista energético e da emissão de CO_2 é o silicato de sódio que demanda 63,4% da energia e é responsável por 67,2% da emissão de CO_2 [9]. Os silicatos de sódio e potássio comerciais são utilizados como fonte complementar de sílica (solúvel na solução ativadora) na produção do geopolímero, e leva à formação de uma estrutura compacta e densa, com alta resistência mecânica. Entretanto, este componente é o mais caro para produção do geopolímero e sua produção provoca grande impacto ambiental, devido ao seu processo de fabricação [10, 11].

*jofresl@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-6097-6230>

Sabe-se que a emissão de CO_2 pelo concreto geopolimérico é até 3,6 vezes menor do que a emissão pelo concreto tradicional. A síntese de geopolímeros pode ser ainda mais ecológica se forem utilizadas matérias-primas mais limpas para produção de silicato de sódio. Ativadores alcalinos baseados em silicato de potássio comercial fornecem uma emissão maior de CO_2 , aproximadamente $1,1 \text{ ton/m}^3$ de geopolímero produzido, enquanto ativadores baseados em fontes alternativas geram em torno de $572,3 \text{ kg/m}^3$ para a cinza da casca de arroz e $660,2 \text{ kg/m}^3$ para a sílica ativa, sendo assim, considerados materiais mais ecologicamente corretos [12]. Em todo o mundo e no Brasil a produção de arroz é grande, atingindo em 2014 cerca de 741,3 milhões [13] e 12,1 milhões [13] de toneladas, respectivamente. A casca de arroz quando queimada nas caldeiras gera cerca de 25% de cinza, o que corresponde a aproximadamente 40,8 milhões de toneladas/ano de cinza da casca de arroz no mundo, sendo 665,5 mil toneladas no Brasil [14]. A cinza da casca de arroz (CCA) torna-se uma opção interessante para produção do silicato de sódio por possuir alto teor de SiO_2 amorfo (80-95% em massa) [15], podendo ser dissolvida em solução alcalina [2, 6, 16-20]. Além disso, a casca do arroz é o principal resíduo vegetal na produção de cinza através do processo de incineração [21].

Diversos estudos [2, 6, 16-20] apontam o silicato de sódio obtido através de CCA como um ativador alcalino eficiente para produção de geopolímeros, apresentando valores de resistência mecânica semelhante aos valores obtidos com silicatos de sódio comerciais. No entanto, faltam estudos mais aprofundados referentes à substituição total do silicato de sódio comercial pelo silicato de sódio produzido através da dissolução de CCA em hidróxido de sódio para produção de geopolímeros. O objetivo desta pesquisa foi sintetizar silicato de sódio a partir da dissolução em meio alcalino da sílica existente na CCA e uso deste silicato como fonte complementar para produção de geopolímeros. Para tal, foi estudada a influência da concentração do hidróxido de sódio e da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na resistência à compressão e na estrutura, por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX), das pastas geopoliméricas produzidas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais: o precursor geopolimérico empregado para produção dos geopolímeros foi o Metacaulim HP (MK) da Metacaulim do Brasil. Foi utilizado hidróxido de sódio (pureza mínima de 97%) da Química Moderna e o silicato de sódio neutro R3342 da Diatom Mineração como fonte complementar de sílica. A cinza de casca de arroz (CCA) utilizada foi Silroz 325 da Marina Tecnologia (Rio Grande Sul/Brasil). As características físico-químicas das matérias-primas são apresentada na Tabela I. O pó de CCA se apresentou como uma estrutura composta principalmente de partículas irregulares e porosas [22].

Síntese do silicato de sódio: foram produzidas soluções ativadoras usando CCA como fonte de sílica. Os silicatos de

Tabela I - Características físico-químicas do metacaulim (MK), silicato de sódio comercial (SW) e cinza de casca de arroz (CCA).

[Table I - Physico-chemical characteristics of metakaolin (MK), commercial sodium silicate (SW), and rice husk ash (RHA).]

Característica	MK	SW [#]	CCA
SiO_2 (%)	53,06	30,0	80,00
Al_2O_3 (%)	36,50	-	-
Na_2O (%)	-	9,0	-
K_2O (%)	1,36	-	3,44
CaO (%)	0,86	-	1,14
MgO (%)	0,27	-	-
Fe_2O_3 (%)	4,42	-	0,82
MnO (%)	-	-	2,85
SO_3 (%)	-	-	1,34
Outros (%)	1,37	-	0,82
Perda ao fogo (%)	2,15	39,0	9,59
Umidade (%)	1,18	61,0	2,41
Massa específica (g/cm^3)	2,53	1,41	2,16
Área específica* (m^2/kg)	1242	-	1672

* - dados do fornecedor; * - medida pelo método Blaine.

sódio foram preparados em solução aquosa de NaOH (8 e 10 M). As soluções foram aquecidas em sistema de refluxo a 90°C por 2 h. Para garantir a temperatura e uniformidade do sistema, foi utilizado evaporador rotativo, mantendo rotação controlada em 2 rpm em banho de óleo.

Síntese do geopolímero: os geopolímeros foram preparados adicionando a solução ativadora gradativamente ao metacaulim e misturado durante 5 min. Um resumo das misturas está relatado na Tabela II. Após mistura, as amostras de geopolímero fresco foram colocadas rapidamente em recipientes cilíndricos com dimensões 25x50 mm confeccionados em PVC [23]. A cura das amostras de geopolímero foi realizada ao ar e temperatura ambiente (25°C).

Caracterização das matérias-primas, silicatos de sódio e geopolímeros: as composições químicas do metacaulim (MK) e da cinza de casca de arroz (CCA) foram determinadas por fluorescência de raios X (XRF), em espectrômetro Ray Ny EDX-720, Shimadzu. As análises de DRX foram feitas no difratômetro XRD-6000, Shimadzu, com as seguintes condições de operação: radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV/30 mA), velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1,0 s por passo e no intervalo 2θ de 10° a 80° . As curvas termogravimétricas foram obtidas em termobalança SDT Q500, TA Instruments, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 900°C em atmosfera de ar com vazão de 60 mL/min. Os espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos no espectrofotômetro IRPrestige-21, Shimadzu, sendo as amostras analisadas na forma de pastilhas de KBr no intervalo espectral entre 4000 e 400 cm^{-1}

Tabela II - Resumo das pastas geopoliméricas produzidas.
[Table II - Summary of geopolymers produced.]

Amostra	Razão molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Molari- dade	Silicato utilizado
3.0NaOH8SW	3,0	8 M	SW
3.0NaOH10SW	3,0	10 M	SW
3.5NaOH8SW	3,5	8 M	SW
3.5NaOH10SW	3,5	10 M	SW
4.0NaOH8SW	4,0	8 M	SW
4.0NaOH10SW	4,0	10 M	SW
3.0NaOH8ASW	3,0	8 M	ASW
3.0NaOH10ASW	3,0	10 M	ASW
3.5NaOH8ASW	3,5	8 M	ASW
3.5NaOH10ASW	3,5	10 M	ASW
4.0NaOH8ASW	4,0	8 M	ASW
4.0NaOH10ASW	4,0	10 M	ASW

SW: silicato de sódio comercial; ASW: silicato de sódio de CCA.

e resolução de 2 cm⁻¹. A resistência à compressão uniaxial dos geopolímeros foi medida aos 7 e 28 dias à temperatura ambiente usando uma prensa hidráulica de acionamento elétrico e módulo eletrônico de leitura (PC200C, Imec) com capacidade de 2000 kN e velocidade de carregamento correspondente de 0,20 MPa/s. Foram ensaiadas três amostras para cada medida e determinados os valores médios.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das matérias-primas e do silicato de sódio

Na Tabela I são apresentados os resultados de composição química. Observou-se que o metacaulim (MK) apresentou SiO₂ e Al₂O₃ em elevadas proporções, 53,06% e 36,50%, respectivamente. O teor de SiO₂ da cinza de casca de arroz (CCA) foi de aproximadamente 80% e os demais óxidos estavam presentes como impurezas [2]. A CCA apresentou óxido férrico, que não foi encontrado no silicato comercial. Embora a presença de ferro em geopolímeros seja um assunto ainda pouco estudado, é provável que a presença deste elemento químico altere a reação de geopolimerização [24]. Gomes et al. [25] sugerem que a relação atômica silício/alumínio seria semelhante à relação atômica silício/(alumínio+ferro) para precursores ricos em ferro. No difratograma de raios X do MK (Fig. 1a), observou-se a predominância de halo amorfo na faixa entre 15° e 32°, indicando que houve sílica e alumina amorfa [15]; observaram-se também picos característicos de impurezas de quartzo (2θ 26,6°) e muscovita em menor quantidade [26, 27]. A presença dessas fases cristalinas afeta a reatividade do MK durante a geopolimerização. Pela análise do difratograma foi possível concluir que o MK não possuiu a estrutura da caulinita, caracterizando um material

reativo adequado à reação de geopolimerização [13]. No difratograma de raios X da CCA (Fig. 1b), foram observados picos cristalinos característicos de cristobalita desordenada e o halo amorfo próximo de 15-30°. A fase cristobalita foi confirmada pelos picos em 21,94°, 28,44°, 30,51° e 36,06° [28].

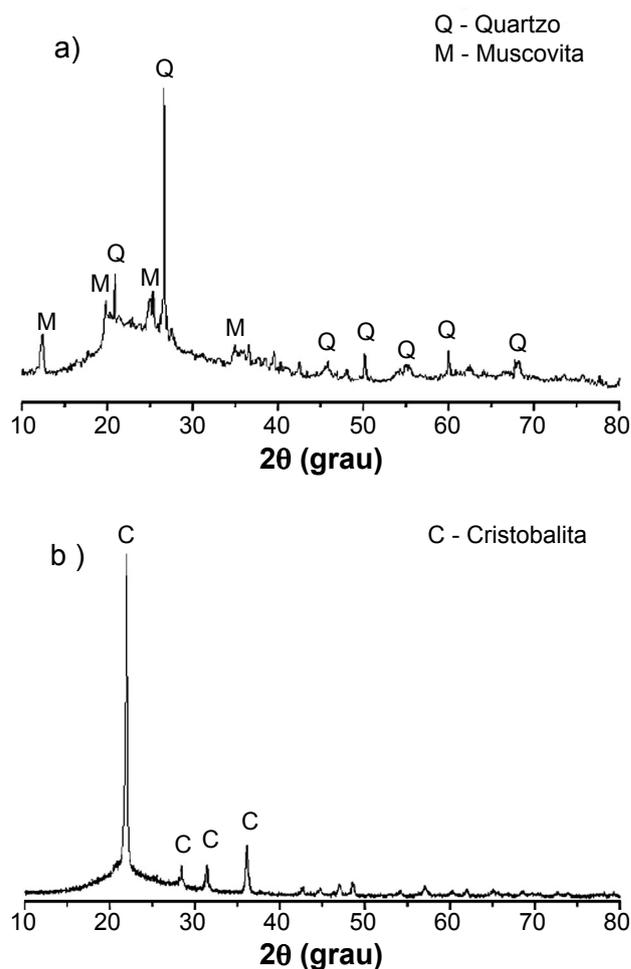


Figura 1: Difratogramas de raios X de: a) metacaulim (MK); e b) cinza da casca de arroz (CCA).

[Figure 1: XRD patterns of: a) metakaolin (MK); and b) rice husk ash (RHA).]

A curva de termogravimetria (TG) do MK (Fig. 2a) apresentou perda de massa inicial menor que 1% relacionada à umidade. No intervalo entre 400 e 800 °C, a perda de massa foi da ordem de 8% atribuída à liberação das hidroxilas estruturais, sugerindo que o processo industrial foi eficiente e que a amostra foi predominantemente MK [29], conforme já sugerido pelos dados de DRX (Fig. 1a). Em relação à CCA (Fig. 2b), a análise da decomposição térmica indicou perda de aproximadamente 3% de massa até 100 °C. Essa região foi relacionada à perda de água fisicamente adsorvida. Entre 102 e 600 °C, observou-se a decomposição da celulose e da lignina [22]. Na curva termogravimétrica da CCA, houve um conjunto de eventos sucessivos entre 350 e 900 °C totalizando aproximadamente 8% de perda de massa.

Não foi possível distinguir os processos individuais nas condições que foi conduzido o experimento, mas as etapas previstas até 600 °C devem ter se somado a outros eventos de pirólise da matéria orgânica remanescente. De qualquer forma, menos de 10% da amostra foi material orgânico, o que mostrou que esta cinza teve um adequado tratamento térmico [30].

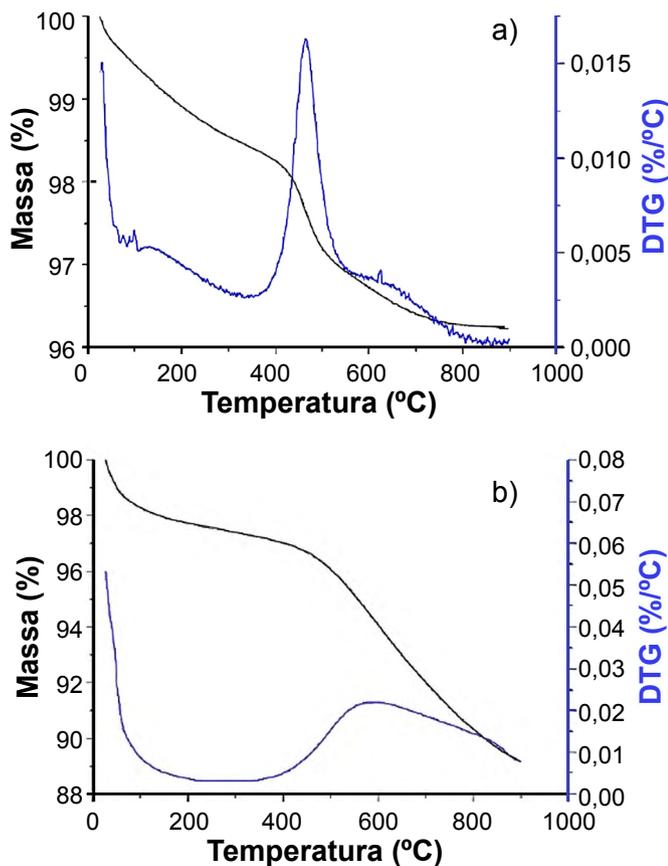


Figura 2: Curvas de TG e DTG (derivada da TG) de: a) MK; e b) CCA.

[Figure 2: TG and DTG (derivative of TG) curves of: a) MK; and b) RHA.]

O estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si do MK (Fig. 3a) aconteceu no intervalo entre 1074 e 811 cm^{-1} devido à presença de sílica amorfa [26]. No espectro FTIR mostrado na Fig. 3a, observa-se um ombro em 1069 cm^{-1} atribuído a este estiramento. As bandas características da caulinita entre 1400 a 400 cm^{-1} não foram observadas no espectro do MK. As bandas em 777, 1345 e 469 cm^{-1} são características do MK. De acordo com esses dados, o material passou por um eficiente processo de desidroxilação, com potencial de ser um bom precursor geopolimérico. No espectro FTIR da CCA (Fig. 3b), as vibrações em 3450 cm^{-1} foram características do estiramento -OH, HOH [31-34]. O pico em 1090 cm^{-1} foi relacionado à vibração de alongamento assimétrico Si-O-Si e dá uma indicação do comprimento e ângulo das ligações em uma rede de silicato [2]. O pico observado em 798 cm^{-1} correspondeu à vibração de alongamento simétrico Si-O-

Si e o pico em 465 cm^{-1} foram de vibrações de deformação angular Si-O-Si ou O-Si-O. Identificou-se também um pico em 465 cm^{-1} associado ao grau de 'amorfização' do material [28].

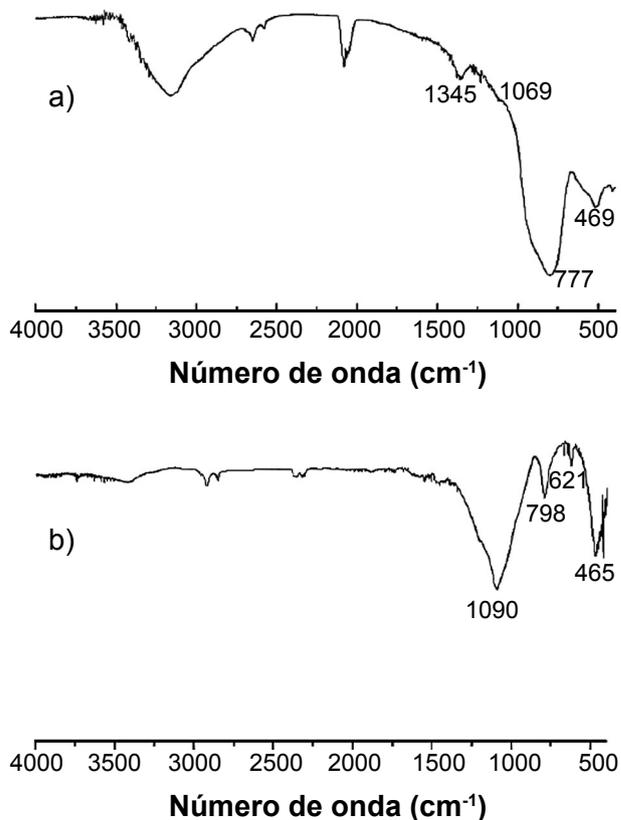


Figura 3: Espectros de FTIR de: a) MK; e b) CCA.
[Figure 3: FTIR spectra of: a) MK; and b) RHA.]

Caracterização dos geopolímeros

Resistência à compressão: na Fig. 4a são apresentados os dados de resistência à compressão dos geopolímeros produzidos a partir do silicato de sódio comercial, onde se pode verificar que a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4,0 resultou no melhor desempenho, com incremento aos 28 dias. Para geopolímeros, o aumento da resistência à compressão está associado à maior dissolução dos aluminossilicatos, que são determinantes no processo de formação da rede tridimensional [35]. Os dados de resistência à compressão dos geopolímeros produzidos com silicato de sódio de cinza de casca de arroz (ASW) estão apresentados na Fig. 4b. Observou-se que a maior resistência à compressão também foi da amostra com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,0 e concentração de hidróxido de sódio igual a 10 M, podendo estar associada com a formação de oligômeros [36]. Observam-se resultados semelhantes na literatura [2, 6, 35], confirmando que o silicato de sódio produzido com a cinza da casa de arroz contribuiu para formação de estrutura mais densa e compacta, aumentando a resistência do geopolímero. A resistência à compressão mais baixa foi relacionada com a menor quantidade de átomos de Si e razoável ausência de sílica solúvel do silicato de sódio

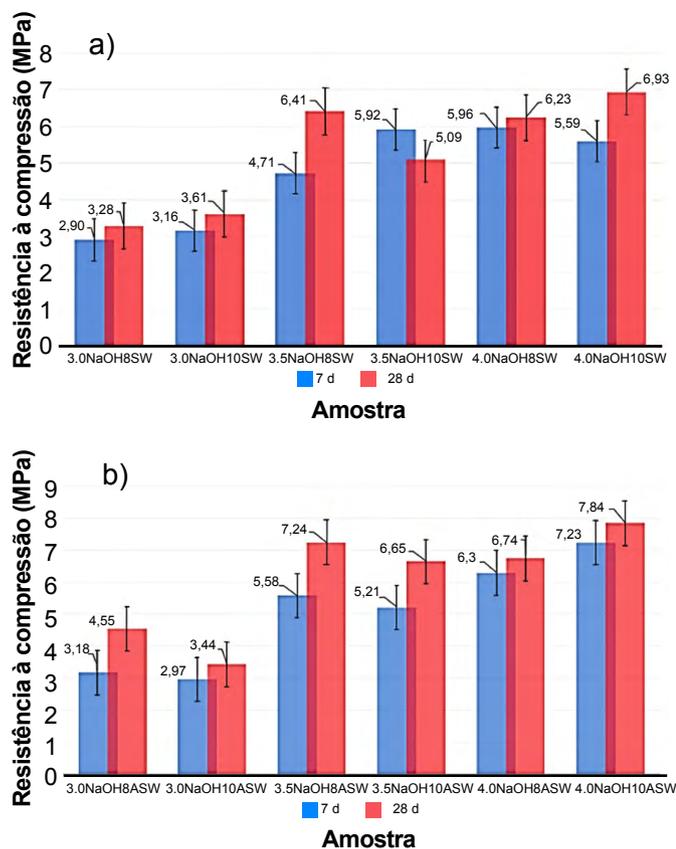


Figura 4: Resistência à compressão dos geopolímeros fabricados com SW (a) e ASW (b).

[Figure 4: Compressive strength of geopolymers prepared with SW (a) and ASW (b).]

a partir da cinza da casca de arroz [2]. O excesso de álcali propicia a formação de carbonato de sódio, logo, os álcalis devem ser suficientes apenas para garantir o equilíbrio das redes de geopolimerização.

Espectroscopia no infravermelho: nos espectros FTIR dos geopolímeros (Fig. 5) foi identificado que ocorreu o processo de geopolimerização através da formação de um gel, comprovado pelas bandas entre 1001 e 1024 cm^{-1} . Pode-se considerar o grau de geopolimerização através destas bandas características, que são atribuídas ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Si-O-Al [2]. Observou-se que os picos em 1069 e 798 cm^{-1} nos espectros de infravermelho do MK e da CCA, respectivamente, sofreram deslocamento no processo de geopolimerização para o número de onda a 1001 cm^{-1} proveniente da dissolução dos materiais, gerando a reorganização das redes de aluminossilicatos [37]. A presença de bandas próximas a 1567 cm^{-1} atribuídas a carbonatos pode ser explicada pela existência de hidróxido de sódio ou silicato de sódio que não participaram da reação de geopolimerização, deixando íons Na^+ disponíveis para reagir com CO_2 atmosférico [37]. Em geopolímeros, a frequência das bandas de absorção está relacionada com a razão Si/Al; quanto maior a quantidade de átomos de alumínio, maior é a tendência de deslocamento dos picos de absorção de cerca de 80-90 cm^{-1} na direção dos números de onda mais baixos [2, 37].

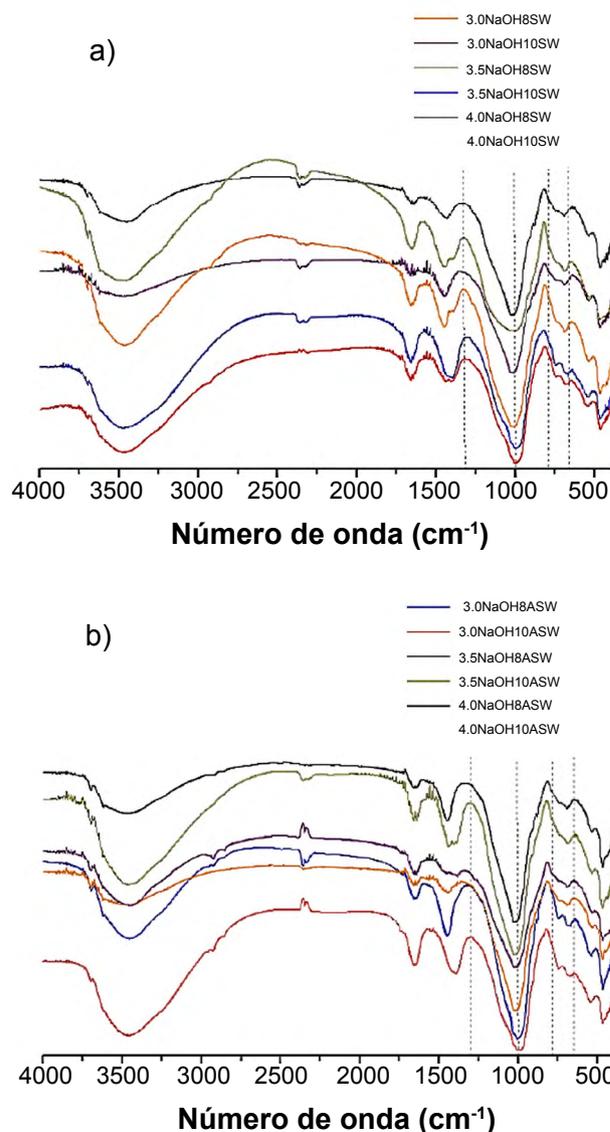


Figura 5: Espectro de FTIR de geopolímeros fabricados com SW (a) e ASW (b).

[Figure 5: FTIR spectra of geopolymers prepared with SW (a) and ASW (b).]

Os espectros FTIR das amostras de geopolímeros produzidas com o silicato de sódio de cinza de casca de arroz (ASW) mostraram a dissolução da cinza de casca de arroz através da ausência do pico característico em 850 cm^{-1} e formação de bandas entre 706 e 714 cm^{-1} referentes aos tetraedros dos geopolímeros [17]. Nos espectros foi observado pico em 710 cm^{-1} , sugerindo a formação de Al tetraédrico relacionada ao processo de geopolimerização [37]. O pico em 501 cm^{-1} se refere à formação de material cristalino através da ligação Si-O-Si, sugerindo que as fases encontradas nos precursores geopoliméricos não participaram da reação, comprovando a atribuição de sílica cristalina [2, 37]. As bandas próximas à região de 460 cm^{-1} são relacionadas aos planos de curvatura de Al-O e Si-O que são encontrados na faixa de 463 a 672 cm^{-1} [37]. As bandas entre 950 e 1150 cm^{-1} resultaram da reação de geopolimerização do

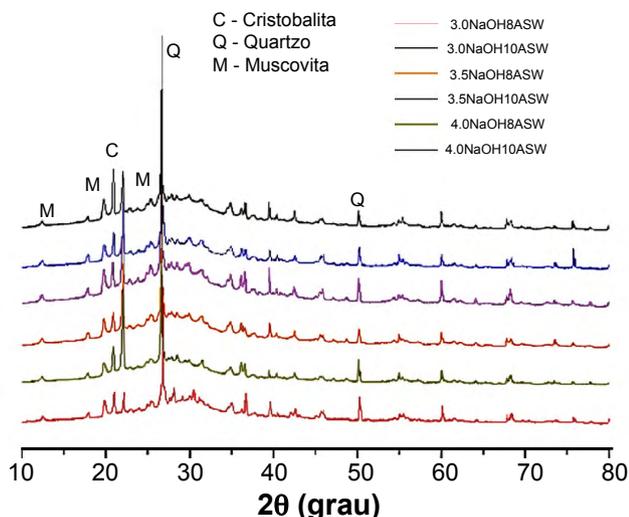


Figura 6: Difratoformas de raios X dos geopolímeros produzidos com silicato de sódio de CCA (ASW).

[Figure 6: X-ray diffraction patterns of geopolymers prepared with ASW.]

metacaulim com a solução ativadora [10]. Todas as amostras de geopolímeros produzidas com silicato de sódio comercial (SW) e silicato de sódio de cinza de casca de arroz (ASW) apresentaram bandas entre 998 e 1038 cm^{-1} com estiramento assimétrico de Si-O-Si e Si-O-Al, sugerindo que em todas as amostras ocorreu a formação de geopolímero.

Difratoformas de raios X de geopolímeros com silicato de sódio de CCA (ASW): na Fig. 6 são mostrados os difratoformas de raios X dos geopolímeros produzidos com silicato de sódio de cinza de casca de arroz. Foi possível identificar uma predominância de um halo amorfo característico em todas as amostras no intervalo 2θ de 20° a 35° [12], indicando a formação de um gel amorfo durante o processo de geopolimerização. O quartzo e a muscovita foram as principais fases cristalinas encontradas nos geopolímeros produzidos e foram oriundas do metacaulim utilizado na reação. Isso sugeriu que estas formas de sílica não reagem. Entretanto, observou-se que a cristobalita, forma de sílica mais reativa, parece participar da reação, uma vez que a intensidade dos picos desta fase foi reduzida nos geopolímeros.

CONCLUSÕES

De acordo com os dados obtidos, foi possível usar cinza de casca de arroz (CCA) para produzir geopolímeros. Os resultados sugeriram que tanto a concentração de NaOH quanto a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ afetam muito a resistência à compressão das amostras de geopolímeros resultantes. Acredita-se que as impurezas presentes na CCA não afetaram o sistema, uma vez que os melhores resultados foram alcançados nas amostras com maior razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, portanto, com maior quantidade de CCA. As amostras de geopolímero preparadas com solução de NaOH 10 M e silicato de sódio com cinza de casca de arroz apresentaram resistência à compressão que foram

comparáveis ou mesmo superiores às amostras produzidas com silicato de sódio comercial. Os dados de FTIR confirmaram que a geopolimerização ocorreu de maneira similar nas amostras independente do silicato de sódio utilizado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro - Projeto Casadinho/PROCAD, e às empresas Metacaulim do Brasil e Diatom Mineração pelas amostras doadas.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Xu, Y. He, C. Wang, X. He, X. He, J. Liu, X. Cui, *Appl. Clay Sci.* **115** (2015) 254.
- [2] H.K. Tchakouté, C.H. Rüschler, S. Kong, E. Kamseu, C. Leonelli, *Constr. Build. Mater.* **114** (2016) 276.
- [3] E. Najafi Kani, A. Allahverdi, J.L. Provis, *Cem. Concr. Compos.* **34** (2012) 25.
- [4] R. Pouhet, M. Cyr, *Constr. Build. Mater.* **120** (2016) 150.
- [5] P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, *Colloid Surface A* **292** (2007) 8.
- [6] H.K. Tchakoute, C.H. Rüschler, J.N.Y. Djobo, B.B.D. Kenne, D. Njopwouo, *Appl. Clay Sci.* **107** (2015) 188.
- [7] S. Zeng, J. Wang, *Constr. Build. Mater.* **121** (2016) 386.
- [8] T. Wang, Y. Xue, M. Zhou, Y. Lv, Y. Chen, S. Wu, H. Hou, *Constr. Build. Mater.* **131** (2017) 361.
- [9] B.C. McLellan, R.P. Williams, J. Lay, A. van Riessen, G.D. Corder, *J. Clean. Prod.* **19** (2011) 1080.
- [10] M. Criado, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, *Fuel* **84** (2005) 2048.
- [11] K.-H. Yang, J.-K. Song, A.F. Ashour, E.-T. Lee, *Constr. Build. Mater.* **22** (2008) 1981.
- [12] M.A. Villaquirán-Caicedo, R.M. de Gutiérrez, *Mater. Lett.* **230** (2018) 300.
- [13] R. Pode, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **53** (2016) 1468.
- [14] K.K. Rao, P. Pranav, D. Anusha, *Int. J. Eng. Sci. Technol.* **3** (2011) 8076.
- [15] J. He, "Synthesis and characterization of geopolymers for infrastructural applications", *Doct. Diss., LSU, Louisiana* (2012).
- [16] U. Kalapathy, *Bioresour. Technol.* **73** (2000) 257.
- [17] E.L. Foletto, E. Gratieri, L.H. de Oliveira, S.L. Jahn, *Mater. Res.* **9** (2006) 335.
- [18] V. Živica, *Cem. Concr. Compos.* **28** (2006) 21.
- [19] S.A. Bernal, E.D. Rodríguez, R. Mejia De Gutiérrez, J.L. Provis, S. Delvasto, *Waste Biomass Valori.* **3** (2012) 99.
- [20] E. Kamseu, L.M. Beleuk à Mougam, M. Cannio, N. Billong, D. Chaysuwan, U.C. Melo, C. Leonelli, *J. Clean. Prod.* **142** (2017) 3050.
- [21] FAO, "The state of food and agriculture: innovation in family farming", *Food Agric. Org. UN, Rome* (2017).
- [22] D. Geetha, A. Ananthiand, P.S. Ramesh, *Res. Rev. J. Pure Appl. Phys.* **4** (2016) 20.
- [23] F. Slaty, H. Khoury, H. Rahier, J. Wastiels, *Appl. Clay Sci.* **104** (2015) 229.

- [24] J.S. Lima, “Efeito da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e das condições de cura nas propriedades de geopolímeros obtidos com silicato de cinza da casca de arroz”, Diss. Mestr., Un. Fed. Pernambuco, Caruaru (2018).
- [25] K.C. Gomes, S.M. Torres, Z.E. da Silva, N. Perazzo Barbosa, M.R.F. Lima Filho, *Key Eng. Mater.* **600** (2014) 329.
- [26] M. Sarkar, K. Dana, S. Das, *J. Mol. Struct.* **1098** (2015) 110.
- [27] I. Ozer, S. Soyer-Uzun, *Ceram. Int.* **41** (2015) 10192.
- [28] C.L. Hwang, T.P. Huynh, *Constr. Build. Mater.* **101** (2015) 1.
- [29] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, *J. Non Cryst. Solids* **410** (2015) 127.
- [30] G.C. Cordeiro, R.D. Toledo Filho, E.M.R. Fairbairn, *Amb. Constr.* **9** (2009) 99.
- [31] P. Yu, R.J. Kirkpatrick, B. Poe, P.F. McMillan, X. Cong, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (2004) 742.
- [32] R. García, R. Vigil de la Villa, I. Vegas, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, *Constr. Build. Mater.* **22** (2008) 1484.
- [33] I. García Lodeiro, A. Fernández-Jimenez, A. Palomo, D. Macphee, *Cem. Concr. Res.* **40** (2010) 27.
- [34] J. Madejova, P. Komadel, *Clays Clay Miner.* **49** (2001) 410.
- [35] Y.M. Liew, C.Y. Heah, A.B. Mohd Mustafa, H. Kamarudin, *Prog. Mater. Sci.* **83** (2016) 595.
- [36] H. Xu, J.S.J. van Deventer, *Miner. Eng.* **15** (2002) 1131.
- [37] M. Romagnoli, C. Leonelli, E. Kamse, M. Lassinanti Gualtieri, *Constr. Build. Mater.* **36** (2012) 251.
- (Rec. 05/07/2019, Rev. 29/12/2019, 04/01/2020, Ac. 07/01/2020)

