

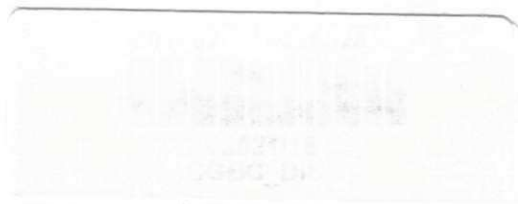


**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**



**SÍNTESE DE MATERIAIS GEOPOLIMÉRICOS UTILIZADOS NA  
SEPARAÇÃO DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA**

**André Miranda da Silva**



**CAMPINA GRANDE – PB  
2015**

**ANDRÉ MIRANDA DA SILVA**

**SÍNTESE DE MATERIAIS GEOPOLIMÉRICOS UTILIZADOS NA  
SEPARAÇÃO DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Bianca Viana de Sousa (CCT/UFCG)

CAMPINA GRANDE – PB

2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586s Silva, André Miranda da.  
Síntese de materiais geopoliméricos utilizados na separação de emulsões óleo/água / André Miranda da Silva. – Campina Grande, 2015.  
74 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Profª. Drª. Bianca Viana de Sousa".  
Referências.

1. Material Geopolimérico. 2. Escória. 3. Efluentes Oleosos.  
I. Sousa, Bianca Viana de. II. Título.

CDU 678.7(043)

**SÍNTESE DE MATERIAIS GEOPOLIMÉRICOS UTILIZADOS NA  
SEPARAÇÃO DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA**

Dissertação Avaliada em: 09 / 09 / 2015.

**BANCA EXAMINADORA**



---

**Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Bianca Viana de Sousa**  
UFCG/CCT/UAEQ  
Orientadora



---

**Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Junior**  
UFCG/CCT/UAEQ  
Examinador Interno



---

**Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva**  
UEPB/CCT/DQI  
Examinadora Externa

**CAMPINA GRANDE – PB  
2015**

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, por me abençoar todos os dias e por estar sempre ao meu lado me dando forças para vencer.

A minha avó Maria das Dores por sempre acreditar em mim e me apoiar em todos os momentos da minha vida, se hoje estou encerrando esta etapa em minha vida é porque a base educacional que ela me deu foi enorme, além do incentivo a alcançar os meus sonhos e nunca desistir.

A minha mãe Maria de Lourdes por todo amor dedicado e paciência ao longo desses anos e ao meu pai Antônio.

A minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Bianca Viana minha eterna gratidão por sempre acreditar no meu trabalho e na minha capacidade, por sua amizade, por todos os seus ensinamentos, pela paciência, pelas suas críticas que sempre são construtivas, por suas sugestões e por todos os seus dias e madrugadas dedicadas ao meu trabalho.

Ao meu companheiro na jornada da vida no dia a dia, Airton, por toda paciência durante esses dois anos, inclusive em dias de correções de artigos, por todo incentivo para nunca desistir, por toda dedicação e por todo carinho dedicado.

A toda minha família pelo apoio, pois a base e segurança que ela me transmite são de fundamental importância para meu crescimento pessoal como o profissional.

Aos professores Heleno Bispo, Vera Lúcia e Izabelle Marie pelo tempo disponibilizado para corrigirem e contribuírem com o meu trabalho.

A minha grande amiga Franciele Oliveira por todo apoio em todos os momentos e por sempre estar ao meu lado, pelas risadas e pela paciência.

Aos Laccbianos, Carlos Eduardo, por ter desenvolvido junto comigo este trabalho e por sua amizade e Valdete Campos por ter me apoiado, pelas conversas, pelas risadas e por sua amizade. E a todos que compõe o grupo PET Engenharia Química da UFCG.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais e ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, ambos pertencentes a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG, pelas análises realizadas. E ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Nanotecnologia no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, pertencente a UFPE.

A CAPES pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

SILVA, André Miranda. Síntese de materiais geopoliméricos utilizados na separação de emulsões óleo/água. Campina Grande. 2015. Mestrando – Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande.

## RESUMO

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá pela polimerização de matérias primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos. O processo de geopolimerização envolve a reação química sob condições altamente alcalinas dos minerais Al-Si, produzindo a ligação polimérica Si-O-Al-O. O geopolímero é um material alternativo com alta capacidade de adsorção, sendo assim possível a avaliação da capacidade de separação de emulsões sintéticas óleo/água utilizando material geopolimérico. A matéria prima utilizada, nesta pesquisa, para a obtenção dos materiais geopoliméricos foi a escória. Como fonte complementar de sílica foram usados o metassilicato de sódio e a cinza da casca de arroz, e o ativador alcalino foi o NaOH. Após a síntese do material geopolimérico, verteu-se o mesmo em recipientes cilíndricos e curados em estufa a 60° C durante 24 e 48 horas, seguido de cura a temperatura ambiente até 7 e 28 dias. A caracterização dos materiais geopoliméricos comprovou que os materiais contêm os grupos silicato e aluminato, componentes essenciais para a síntese de materiais geopoliméricos, além de informar algumas qualidades (morfológicas e mecânicas) do novo material. A capacidade de remoção foi avaliada utilizando emulsões óleo/água com concentrações de 50, 75 e 100ppm e tempo de agitação de 1, 2 e 3 horas. Verificando-se que os materiais geopoliméricos apresentam grande potencial no processo de separação óleo/água.

**Palavras Chaves:** material geopolimérico, escória, efluentes oleosos.

SILVA, André Miranda. Synthesis of geopolymeric materials used in the separation of oil/water emulsions. 2015. Postgraduate Student – Postgraduate Course in Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande.

### **ABSTRACT**

The geopolymers are inorganic polymers whose obtainment is given by polymerization of natural raw materials of geological origin containing aluminosilicate. The geopolymerization process involves chemical reaction under highly alkaline conditions of the Al-Si minerals, producing the polymeric ligation Si-O-Al-O. The geopolymer is an alternative material with high adsorption capacity, thus being possible to evaluate the separation capability of synthetic oil/water emulsions using geopolymer material. The raw material utilized in this research to obtain the geopolymeric materials was the slag, as an additional source of silica were used sodium metasilicate and rice husk ash, and the alkaline activator was NaOH. After synthesis of the geopolymer material, the same was poured into cylindrical containers and cured in an incubator at 60 °C for 24 and 48 hours, followed by curing at room temperature until 7 and 28 days. The characterization of the geopolymeric materials proved that the materials contain the silicate and aluminate groups, essential components for the synthesis of the geopolymeric materials in addition to inform certain qualities (morphological and mechanical) of the new material. The oil removal capacity was evaluated using oil/water emulsions with concentrations of 50, 75 and 100 ppm and stirring time of 1, 2 and 3 hours. It was verified that the geopolymeric materials have great potential in the oil/water separation process.

**Keywords:** geopolymer material, slag, oily wastewater.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fotografia (a) e desenho esquemático (b) de forno tipo cubilô. Canal de vazamento de ferro líquido (1), canal de vazamento de escória (2), interior do forno (3), sistema de refrigeração (4).....	22
Figura 2 – Escória granulada .....	23
Figura 3 – Tetraedros de $\text{SiO}_4$ e $\text{AlO}_4$ , “monômero” da rede dos silatos.....	24
Figura 4 – Esquema de estruturas moleculares de polissialatos .....	25
Figura 5 – Figura ilustrativa do mecanismo de reação durante o processo de ativação alcalina de um silicoaluminato: a) precursores em contato com álcalis (em meio alcalino); b) dissolução; c) coagulação; d) condensação .....	26
Figura 6 – Fluxograma das caracterizações dos resíduos sólidos.....	32
Figura 7 – Fluxograma e esquema da síntese do material geopolimérico .....	33
Figura 8 – Esquema dos ciclos de agressão ácida.....	39
Figura 9 – Difratoograma da CCA.....	45
Figura 10 – Difratoograma do resíduo de escória.....	46
Figura 11– Micrografias da CCA calcinada.....	47
Figura 12 – Micrografias da EGAF (a) 500X e (b) 2000X .....	48
Figura 13 – Espectros de transmissão na região do infravermelho da escória.....	49
Figura 14 – Difratoogramas dos materiais geopoliméricos usando metassilicato de sódio .....	52
Figura 15 – Difratoogramas dos materiais geopoliméricos usando cinza da casca de arroz.....	53
Figura 16 – Resistência à flexão dos materiais geopoliméricos sintetizados....	54
Figura 17 – Micrografias dos materiais geopoliméricos usando o metassilicato de sódio .....	55



Figura 18 – Micrografias dos materiais geopoliméricos usando a cinza da casca de arroz.....	56
Figura 19 – Perda em massa dos materiais geopoliméricos por ataque químico... ..	58
Figura 20 – Percentual de remoção de óleo dos efluentes sintéticos .....	59
Figura 21 – Gráfico de Pareto do material Geo_24_CCA.....	62
Figura 22 – Gráfico de Pareto do material Geo_144_MS .....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclaturas dadas aos materiais geopoliméricos.....	33
Tabela 2 – Condições de análises pelo EDX.....	34
Tabela 3 – Níveis reais e codificados das variáveis do Planejamento fatorial $2^2$ .....	40
Tabela 4 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial $2^2$ incluindo o ponto central .....	40
Tabela 5 – Composição química do metassilicato .....	43
Tabela 6 – Composição química da amostra da cinza da casca de arroz .....	44
Tabela 7 – Composição química da amostra de resíduo da escória .....	45
Tabela 8 – Propriedades físicas da escória .....	50
Tabela 9 – Identificação dos picos nos materiais geopoliméricos.....	51
Tabela 10 – Propriedades físicas dos materiais geopoliméricos .....	57
Tabela 11 – Capacidade de remoção dos materiais geopoliméricos.....	60
Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para o Geo_24_CCA.....	61
Tabela 13 – Análise de variância (ANOVA) para o Geo_144_MS.....	62

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Fórmula dos poli (sialatos).....	24
Equação 2 – Lei de Bragg.....	35
Equação 3 – Modo de ruptura.....	37
Equação 4 – Percentual de remoção de óleo .....	41
Equação 5 – Capacidade de remoção.....	42
Equação 6 – Relações entre área específica, volume e diâmetro de poro .....	57

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

A	Área específica
Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina
Al <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Cátion Alumínio
C	Concentração final
C <sub>o</sub>	Concentração inicial
Ca	Cálcio
Ca	Calcita
CaO	Óxido de cálcio
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cálcio
CCl <sub>4</sub>	Tetracloroeto de carbono
C <sub>eq</sub>	Concentração no equilíbrio
CFC	Cloro-fluor-carbono
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
d	Distância dos planos
D	Diâmetro de poro
G	Gibbsita
Ge	Gehlenita
F <sub>r</sub>	Carga de ruptura do corpo de prova
h	hora
h*	Altura média do corpo de prova na seção de ruptura
K <sup>+</sup>	Cátion de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
L	Dimensão do vão entre os apoios distância entre os cutelos
λ	Comprimento de onda
m	Massa de adsorvente
M	Molar
M <sup>+</sup>	Cátion alcalino
MPa	Mega Pascal
μm	Micrometro
n	Grau de polimerização

NaOH	Hidróxido de sódio
$\pi$	Pi, valor correspondente a 3,14
Si	Silício
SiO <sub>2</sub>	Sílica ou dióxido de silício
$\sigma_{if}$	Resistência à tração na flexão
Q	Quartzo
qeq	Capacidade de remoção
r	Raio médio do corpo de prova na seção de ruptura
V	Volume
w	Teor de água
%	Porcentagem
%Rem	Percentual de remoção
° C	Grau Celsius

## LISTA DE ABREVIações

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Método (Brunauer-Emmet-Teller)
CCA	Cinza de Casca de Arroz
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva
EGAF	Escória Granulada de alto forno
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
GL	Grau de Liberdade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	Metassilicato de sódio
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
SQ	Soma quadrática
QMA	Quadrado médio ajustado
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>1.1 Objetivos</b> .....	17
1.1.1 Objetivo Geral.....	17
1.1.2 Objetivos Específicos.....	17
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
<b>2.1 Problemas ambientais: Efluentes oleosos</b> .....	18
2.1.1 Processos para tratamento de efluentes oleosos .....	20
<b>2.2 Geopolímero</b> .....	21
2.2.1 Escória.....	21
2.2.2 Processo de ativação alcalina.....	23
2.2.3 Ativadores alcalinos .....	26
2.2.4 Características de cura .....	28
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	30
<b>3.1 Materiais</b> .....	30
<b>3.2 Métodos</b> .....	31
3.2.1 Síntese do material geopolimérico.....	31
<b>3.3 Caracterização química</b> .....	34
3.3.1 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) .....	34
<b>3.4 Caracterização mineralógica</b> .....	34
3.4.1 Difratomia de raios X (DRX) .....	35
3.4.2 Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR) .....	35
3.4.3 Adsorção física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.) .....	36
<b>3.5 Caracterização mecânica</b> .....	37
3.5.1 Resistência à flexão do material geopolimérico .....	37
<b>3.6 Caracterização morfológica</b> .....	38

3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	38
<b>3.7 Ensaio de ataque ácido .....</b>	<b>38</b>
<b>3.8 Tratamento de emulsões (óleo/água).....</b>	<b>39</b>
3.8.1 Planejamento experimental.....	39
3.8.2 Preparação das emulsões óleo/água (efluente sintético) .....	40
3.8.3 Ensaio de banho finito.....	41
3.8.4 Determinação da concentração de óleo .....	41
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1 Caracterizações do precursor e das fontes complementares .....</b>	<b>43</b>
4.1.1 Composição química do metasilicato.....	43
4.1.2 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) .....	44
4.1.3 Difratação de raios X (DRX) .....	45
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	47
4.1.5 Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR) .....	49
4.1.6 Adsorção física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.).....	50
<b>4.2 Caracterizações dos materiais geopoliméricos .....</b>	<b>50</b>
4.2.1 Difratação de raios X (DRX) .....	50
4.2.2 Resistência a flexão .....	53
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	54
4.2.4 Adsorção física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.).....	56
<b>4.3 Ataque químico .....</b>	<b>58</b>
<b>4.4 Determinação da concentração de óleo .....</b>	<b>59</b>
<b>4.5 Planejamento experimental.....</b>	<b>61</b>
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>64</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO.....</b>	<b>66</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>67</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Frente às exigências cada vez mais rigorosas dos órgãos reguladores ambientais, o enquadramento de efluentes oleosos gerados em diversas atividades industriais constitui-se atualmente em um dos maiores desafios à perfeita adequação ambiental de indústrias. Os efluentes contaminados por óleos e emulsões oleosas são gerados em grandes volumes por um grande número de empresas dos setores siderúrgico, petroquímico, metalúrgico, além das empresas produtoras de óleos lubrificantes e por indústrias e empreendimentos consumidores.

Os estudos de tratabilidade de efluentes oleosos têm sido realizados desde 2007 no Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos - PPGSMARH da UFMG, visando ao uso de técnicas alternativas para o tratamento destes efluentes. Os trabalhos envolvem o estudo de mecanismos de adsorção e Processos Oxidativos Avançados, como reagente de Fenton, Foto-Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e utilização de resíduo siderúrgico como catalisador e adsorvente de baixo custo.

O estudo da viabilidade do uso de materiais geopoliméricos como adsorvente de baixo custo em separações de efluentes oleosos pode ser uma opção adequada para este problema ambiental. De acordo com Torgal (2007) o cimento geopolimérico obtido por diversas formulações podem apresentar propriedades superiores ao do cimento Portland, requerendo temperaturas muito mais baixas de calcinação de 600 a 900 °C, na qual no cimento Portland a temperatura chega a 1450 °C e com menor emissão de CO<sub>2</sub>. O concreto produzido com o cimento geopolimérico apresenta uma vida útil mais longa do que os produzidos com cimento Portland, propriedade excelente para determinar sua capacidade de encapsular metais pesados, tóxicos e radioativos e até mesmo o desenvolvimento de materiais leves para construção.

Os materiais residuais como cinzas volantes, escória de alto forno e resíduos de minerais contêm quantidades suficientes de alumina e sílica reativas que podem ser usados como materiais de partida para reações de geopolimerização (RIBEIRO, 2012). Entende-se por geopolimerização a reação de polimerização de compostos alumino-silicatos que ocorre em meio alcalino, na presença de hidróxido ou silicato

de potássio ou de sódio, ou seja, a reação de geopolimerização também é conhecida como ativação alcalina (FERNANDEZ *et al.*, 2005).

Para promover as ligações geopoliméricas são utilizados os ativadores alcalinos, sendo os mais utilizados: os hidróxidos de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH); o carbonato de sódio, com os silicatos de sódio ( $n\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ) ou de potássio ( $n\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ); e, sobretudo, misturas destes compostos (PINTO, 2004). O tipo de dosagem e sua concentração dependem da matéria-prima, pois a composição química e o grau de finura condicionam a reação de ativação.

A escolha do tipo de cátion de metal alcalino utilizado durante a síntese do geopolímero depende de alguns fatores e o mais importante é o tipo de matéria-prima, bem como a aplicação prevista dos geopolímeros produzidos (VAN JAARSVELD, 2000). De acordo com Barbosa *et al.* (1999) as propriedades ótimas do geopolímero são obtidas quando a concentração de  $\text{Na}^+$  é suficiente para promover um mecanismo de compensação de carga para a substituição do  $\text{SiO}_4$  por  $\text{AlO}_4$ .

Os materiais geopoliméricos vêm se tornando uma alternativa viável para o tratamento de efluentes oleosos, com sua capacidade de adsorção, o que proporciona um desenvolvimento sustentável e de baixo custo, onde os resíduos industriais precisam ser tratados e armazenados sobre condições ambientais críticas. Esta tecnologia pode ser aproveitada para resolver os desafios econômicos e ambientais enfrentados pelas indústrias que geram resíduos (HE, *et al.*, 2012).

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Sintetizar materiais geopoliméricos, utilizando como precursor a escória, para ser aplicado em tratamento de efluentes sintéticos oleosos, para avaliação da capacidade de remoção de óleo.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Ativar o precursor (escória) com as soluções alcalinas de NaOH;
- Realizar o estudo das caracterizações estruturais e morfológicas dos materiais geopoliméricos sintetizados;
- Melhorar as propriedades mecânicas de resistência à flexão dos materiais geopoliméricos;
- Realizar ensaios de agressão química ao material geopolimérico;
- Avaliar o uso do material geopolimérico em tratamento de efluentes sintéticos oleosos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Problemas Ambientais: Efluentes oleosos

A contaminação ambiental por efluentes oleosos merece destaque em virtude do elevado potencial de contaminação decorrente da facilidade de dispersão desses resíduos pelas águas superficiais. Águas residuárias oleosas geradas pelas diversas indústrias e, posteriormente, descarregadas no ambiente natural, cria um problema ecológico de âmbito mundial. Estas águas residuárias ocorrem mais frequentemente na forma de emulsão óleo-água (GRYTA *et al.*, 2001).

Uma emulsão pode ser definida como um sistema heterogêneo que consiste em ao menos, um líquido imiscível intimamente dispersado em outro líquido na forma de gotículas. Óleo emulsificado é um óleo que foi quebrado em gotículas que dispersam na água. Quanto menores as gotículas, mais estável a emulsão. Quando as gotículas entram em contato umas com as outras estas tendem a coalescer e se elevar até a superfície. Se o óleo não é emulsificado, naturalmente flota na superfície da água na forma de um filme (WAEKENS, 2010).

Conforme Karakulski *et al.* (1995) os efluentes oleosos e as emulsões óleo/água (O/A) são os dois principais poluentes despejados no ambiente aquático. De acordo com Koltuniewicz *et al.* (1995), as emulsões O/A são causadas por várias fontes, como indústrias química, petroquímica e metalúrgica, e também efluentes domésticos. Tansel *et al.* (1995) citam ainda que o óleo combustível e o óleo cru constituem a maior porção da contaminação por hidrocarbonetos da superfície da água. Segundo Cheryan & Rajagopalan (1998) indústrias de aço, alumínio, alimentos, têxtil, couro, petroquímica e de acabamento de metais apresentam altos níveis de óleo nos seus efluentes.

As refinarias de petróleo são no geral, grandes consumidoras de água, gerando assim grandes quantidades de efluentes. A água é utilizada para diversos fins como produção de vapor, água de processo, proteção contra incêndio e uso sanitário e doméstico, mas sua principal utilização é a refrigeração. Considera-se que o fator global médio de utilização de água no refino está em torno de 0,9 m<sup>3</sup> de água por m<sup>3</sup> de petróleo processado (DIEPOLDER, 1992).

Na indústria de petróleo, o termo óleo é normalmente empregado para descrever o material orgânico que pode incluir hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis e ácidos carboxílicos. O material orgânico está presente nas águas produzidas tanto na forma dispersa como na forma dissolvida.

Com relação às concentrações de óleos e graxas livres, o EPA (*Environment Protection Agency*) estabelece como limite a média de 29 mg/l e o máximo diário de 42 mg/L. Em uma recente revisão, a convenção de Paris para a prevenção da poluição marinha por fontes baseadas em terra, nos oceanos Árticos e Atlântico Nordeste (PARCOM), reduziu o limite de teor de óleo e graxas (TOG) livre médio mensal de 40 para 30 mg/L. Entretanto, no Mar do Norte o limite desse teor continua sendo de 40 mg/L como média mensal.

A legislação brasileira (Resolução CONAMA n° 357 – Art. 21 e 34 de 17/03/2005) determina que o TOG máximo para o descarte de água produzida no mar seja de 20 mg/L, ou seja, essa legislação é mais restritiva que a dos outros países. Entretanto é importante que também sejam analisados, além do TOG, outros contaminantes como fenóis, amônia e sulfetos, entre outros presentes na legislação para o enquadramento das águas.

Muñoz (1998) relata que o óleo pode encontrar-se nos efluentes líquidos em quatro formas: livre, disperso, emulsificado e dissolvido. Onde,

- **Óleo livre:** representa as dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior a 150 µm. Nesta forma, ele é facilmente removido por meio de processos convencionais de separação gravitacional;

- **Disperso:** normalmente com diâmetros de gotas entre 50 e 100 µm. Também pode ser removido por processos gravitacionais. Contudo, a eficiência de separação neste caso dependerá, fundamentalmente, da distribuição de diâmetros de gotas e da presença de agentes desestabilizantes;

- **Emulsificado:** os diâmetros das gotas situam-se, normalmente abaixo de 50 µm, o que dificulta sua remoção por meios gravitacionais.

- **Dissolvido:** de remoção extremamente difícil, requerendo o uso de processos químicos e/ou biológicos.

De acordo com Moosai & Dawe (2003) a legislação exige que os componentes dissolvidos e não dissolvidos sejam removidos do efluente antes de ser descartado.

### 2.1.1 Processos para tratamento de efluentes oleosos

Nos últimos anos, as legislações ambientais vêm se tornando cada vez mais rigorosas. Para o seu cumprimento não basta simplesmente retirar o óleo que está presente na forma livre, sendo necessária também a remoção da quase totalidade do óleo que está presente na forma emulsionada.

Para o caso mais geral, onde a água oleosa contém óleo livre e óleo emulsionado, o processo de tratamento da água oleosa deve compreender as seguintes etapas principais:

- **Decantação:** para a remoção da parcela de óleo livre já separado evitando um maior consumo de produtos químicos na etapa seguinte; é aplicável toda vez que a parcela de óleo livre é significativa;
- **Tratamento físico-químico:** para a quebra da emulsão, coagulação e floculação das gotículas de óleo;
- **Flotação:** para a separação da fase óleo floculada da água tratada.

O tratamento de efluentes contendo óleos e emulsões oleosas tem sido um problema enfrentado por diversas indústrias devido à remoção insuficiente da elevada carga orgânica não biodegradável em estações de tratamento de efluentes convencionais. Outros obstáculos encontrados são a difícil determinação da sua composição, devido à utilização de substâncias de variado grau de pureza, e a diversidade e quantidade dos constituintes em sua formulação. Os óleos lubrificantes emulsionáveis podem conter até 60 diferentes componentes incluindo emulsionantes (alcoóis graxos ou alcoóis aminados), inibidores de corrosão (ácidos graxos, aminas e boratos), inibidores de formação de espuma e biocidas (MOSCOSO *et al.*, 2012).

Santos (2013) estudou a aplicabilidade de dois resíduos siderúrgicos, as lamas de alto-forno (LAF) e de aciaria (LA), como adsorventes de baixo custo e fonte de ferro para processo Fenton (AMARAL *et al.*, 2013) no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas. O uso de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo apresentou elevado potencial de aplicação. A adsorção do óleo nas lamas de alto-forno e aciaria mostrou-se altamente dependente da concentração do adsorvente e do PH, sendo favorecida para valores de pH = 3 e dosagens de 60 g/L de resíduo, condições que proporcionaram remoções de carga orgânica maiores que

98% para ambos os resíduos estudados. Semelhantes resultados foram observados para valor de pH = 5, até 22h de reação.

## **2.2 Geopolímero**

O pesquisador francês Davidovits foi o principal responsável por um aumento exponencial de pesquisas acerca dos geopolímeros quando, em 1972, na sequência de vários incêndios catastróficos ocorridos na França envolvendo plásticos orgânicos inflamáveis, começou a investigar novos materiais resistentes ao calor. Davidovits, juntamente com um grupo de pesquisadores, desenvolveram materiais inorgânicos não inflamáveis e resistentes ao fogo, chegando em um material silico-aluminoso ativado alcalinamente, denominando pelo pesquisador de geopolímero.

A evolução das pesquisas nesta época foi prejudicada pela crise de petróleo, em 1973, pois o mercado financeiro não era favorável a investimentos. Davidovits continuou suas pesquisas sem investimentos e observou que era possível obter não só uma resina, mas também um material agregante e um cimento. Posteriormente, as pesquisas com geopolímeros foram orientadas em duas linhas: cimentos e materiais para imobilização de resíduos tóxicos (MARINHO, 2004).

Alguns trabalhos têm mostrado sínteses usando cinzas volantes, escória de forno, pozolanas, minerais contendo Al e Si e argilas (caulim e metacaulim). Deve-se considerar que dependendo do tipo e da natureza do material de partida usado, as propriedades físicas e químicas do geopolímero formado serão diretamente afetadas (VAN JAARSVELD *et al.*, 2002).

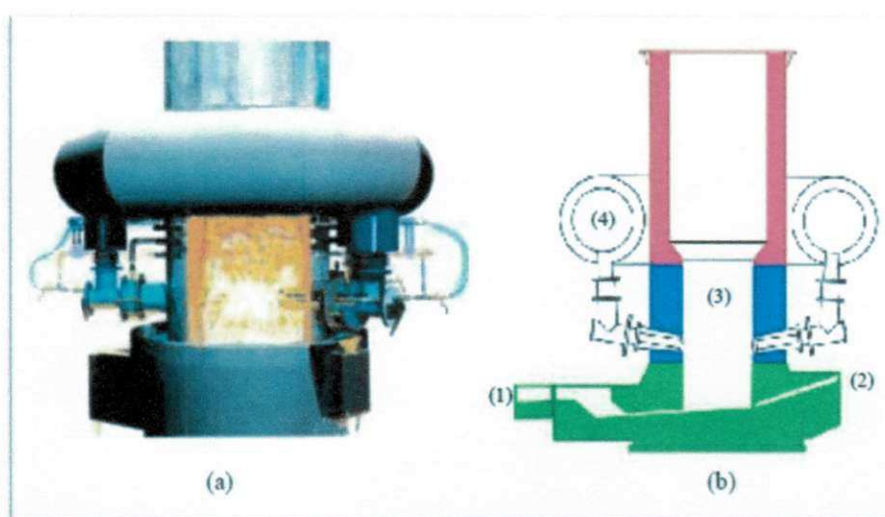
### **2.2.1 Escória**

A escória pode ser definida como “um produto não-metálico constituído essencialmente de silicato de cálcio e outras bases que se desenvolve no forno durante o processo de fusão do ferro” (BASTOS, 2001).

Há séculos, o homem vem pesquisando e utilizando a escória de ferro. Já no século 350 depois de Cristo, o Filósofo grego Aristóteles receitava escória para curar feridas. A escória tem sido usada para construções de estradas desde os tempos romanos (NAKAKURA & CINCOTTO, 2004). Em 1862 Eugene Langen, na cidade de

Trisdorf, pesquisou sobre a escória granulada e demonstrou através de seus ensaios que escória básica moída misturada com cal hidratada poderia ser utilizada na produção de argamassa (ABNT, 1995). A Figura 1 ilustra o forno no qual se obtém o ferro gusa e o resíduo de escória.

**Figura 1.** Fotografia (a) e desenho esquemático (b) de forno tipo cubilô. Canal de vazamento de ferro líquido (1), canal de vazamento de escória (2), interior do forno (3), sistema de refrigeração (4).



Fonte: SILVA, 2006.

Atualmente, há uma crescente preocupação com a questão ambiental. Países desenvolvidos têm buscado cumprir metas e encontrar novas alternativas para preservar o meio ambiente e minimizar o problema com a geração de resíduos de escória. Muitos países têm incentivado pesquisas sobre reciclagem, pois com isso evitam a construção de aterros e a poluição de rios e nascentes. Observa-se também a mesma preocupação com a escória de ferro, uma vez que muitos países investem em pesquisas para solucionar o problema e encontrar alternativas viáveis para sua utilização (CALMON *et al.*, 1997).

As características físicas como densidade, porosidade e tamanho da partícula dependem do tipo de resfriamento da escória e de sua composição química. Outro fator importante é o poder aglomerante da escória que depende da relação entre a quantidade dos compostos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  presentes na escória. Este poder aglomerante é definido como reatividade hidráulica. Sendo esta reatividade



hidráulica dependente da composição química, fase vítrea do resíduo e da granulometria do grão da escória (BASTOS, 2001; MOSTAFA *et al.*, 2001; ABNT, 1995).

No Brasil, a maior quantidade de escória gerada é do tipo granulada (Figura 2), que é consumida em grande parte pela Indústria Cimenteira. Essa utilização representou 63% da escória de alto forno gerada no país no ano 2000. Com exceção das Indústrias Cimenteiras, a reciclagem de resíduos sólidos ainda é tímida no Brasil quando comparada com a praticada em países desenvolvidos. Porém, ainda se acumulam muito desta escória em aterros (MACIEL *et al.*, 1998; SILVA, 2006).

**Figura 2.** Escória granulada.



Fonte: NAKAKURA, 2004.

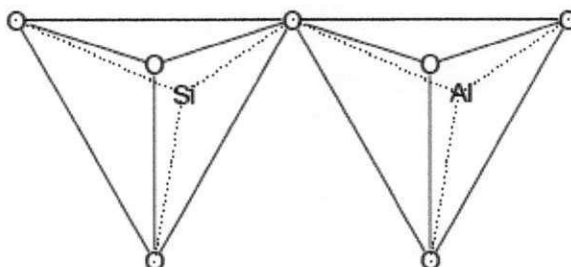
Visando uma aplicação a escória, vêm-se um crescente aumento em pesquisas sobre a aplicação em cimento geopolimérico com o objetivo de avaliar as características do cimento geopolimérico em relação ao cimento Portland.

### **2.2.2 Processo de ativação alcalina**

Entende-se por ativação alcalina a reação de polimerização de compostos alumino-silicatos que ocorre na presença de hidróxido ou silicato de potássio ou de sódio, ou seja a ativação alcalina também é conhecida como geopolimerização. É um processo químico que permite a transformação de determinadas estruturas, parcial ou totalmente amorfas e/ou metaestáveis, em estruturas com propriedades cimentíceas (FERNANDEZ *et al.*, 2005) e baseia-se na reação química de alumino-silicatos em meio fortemente alcalino, formando ligações poliméricas com

monômeros do tipo Si-O-Al-O (Figura 3), e/ou compostos à base de silicatos cálcicos hidratados (C-S-H), existindo ou não óxido de cálcio.

**Figura 3.** Tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub>, “monômero” da rede dos sialatos.



Fonte: MENDONÇA, 2007.

Este tipo de ativação é de extrema importância na obtenção de geopolímeros, compostos também designados por poli-(silicato-oxo-aluminatos), ou seja, polissialatos. Sialato é a abreviatura para aluminossilicato e os polissialatos são polímeros de cadeia e anel com Si<sup>4+</sup> e Al<sup>3+</sup> com número de coordenação IV com oxigênio e escala de amorfo para semi-cristalino. Os geopolímeros são constituídos por uma malha tridimensional em que os átomos de silício alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigênios (DAVIDOVITS, 2002).

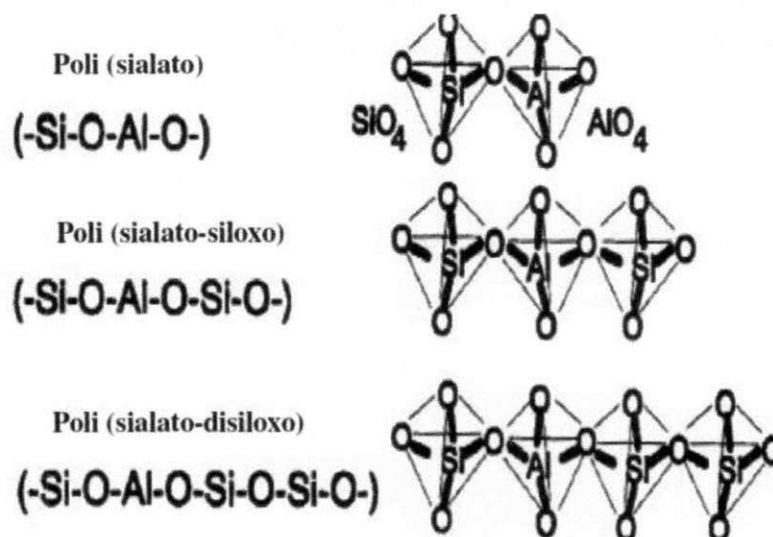
A fórmula dos poli (sialatos) é dada pela Equação (1).



Em que:

M é um cátion, sendo o elemento alcalino e n o grau de polimerização. O símbolo “-” indica a presença de uma ligação, “z” é 1, 2 ou 3. Quando z é igual a 1, o nome é possialato (PS), igual a 2, polissialato –siloxo (PSS), e 3, polissialato-disiloxo (PSDS) e w é o grau de hidratação. As estruturas moleculares dos polissialatos podem ser observadas na Figura 4.

**Figura 4.** Esquema de estruturas moleculares de polissialatos.

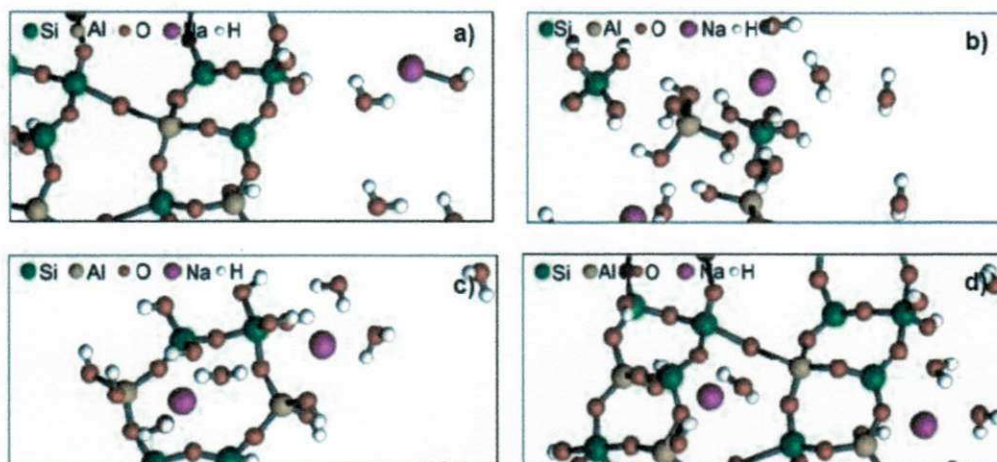


Fonte: DAVIDOVITS, 1991.

O mecanismo de formação de geopolímeros inclui uma etapa de dissolução inicial, onde a solução alcalina não só hidrolisa a superfície do mineral, mas também dissolve uma pequena quantidade de espécies *Al* e *Si*. Estas espécies dissolvidas reagem com os íons silicatos já dissolvidos e polimerizam, por reações de condensação, formando um gel que é transformado na estrutura final, seja por outra dissolução e outro processo de cristalização, ou por um mecanismo do estado sólido, como proposto por Scrivener para cimentos de escória ativados por álcalis (VAN JAARSVELD *et al.*, 1988), a Figura 5 demonstra todo o mecanismo de formação de geopolímeros.

A fase gel é altamente reativa e, provavelmente, produzida pela copolimerização de espécies de alumina e sílica individuais dissolvidas pelo hidróxido alcalino das fontes de sílica e alumina. Desta forma, pode-se supor que a concentração de álcali, bem como o tamanho de partícula e a estrutura cristalina das fontes de sílica e alumina terão uma maior influência na eventual formação de gel via espécies dissolvidas (VAN JAARSVELD *et al.*, 1998).

**Figura 5.** Figura ilustrativa do mecanismo de reação durante o processo de ativação alcalina de um silicoaluminato: a) precursores em contato com álcalis (em meio alcalino); b) dissolução; c) coagulação; d) condensação.



Fonte: PALOMO *et al.*, 1999.

Pesquisadores (PALOMO *et al.*, 1999; HARDJITO *et al.*, 2004; MALOLEPZSZY, 1989) acreditam que dois modelos de ativação alcalina podem ser estabelecidos, o primeiro é o caso da ativação de escória de alto forno (Si + Ca) com uma solução alcalina suave, tendo CSH (silicato de cálcio hidratado) como o principal produto de reação (GLUKHOVSKY *et al.*, 1980; FERNANDEZ *et al.*, 2005; PUERTAS, 1995; ROY, 1999). No segundo modelo de ativação alcalina (Si + Al), o exemplo geral é a ativação alcalina do metacaulim, em que o produto final é caracterizado por um modelo polimérico de elevada resistência mecânica dando origem a um polímero amorfo. A ativação alcalina das cinzas volantes tem lugar através de um processo exotérmico de dissolução, durante o qual ocorre o colapso das ligações covalente Si-O-Si e Al-O-Al. Os produtos gerados devido à destruição das cinzas volantes começam a acumular por um período e, finalmente, ocorre a condensação produzindo uma estrutura pouco ordenada com alta resistência mecânica.

### 2.2.3 Ativadores alcalinos

A escolha do tipo de álcali a ser utilizado durante a síntese dependerá de muitos fatores, sendo o fator mais importante o tipo de material de partida a ser

utilizado, bem como o objetivo final em termos de aplicação (MARINHO, 2004). De acordo com Van Jaarsveld (2000), afirma-se que cátions de metais alcalinos controlam e afetam quase todas as fases da geopolimerização e em particular durante a fase gel, endurecimento e formação de cristais.

Os ativadores a base de silicato promovem uma aceleração na reação geopolimérica, pelo fato da sílica presente iniciar a reação com a alumina livre na solução. O silicato favorece o processo de polimerização, levando a um produto de reação com mais Si e maior resistência mecânica (CRIADO *et al.*, 2005).

Duxson *et al.* (2005), mostrou que o sódio presente na solução alcalina, quando incorporado na matriz geopolimérica tem função de proporcionar o balanceamento de carga da rede formada pelos tetraedros de silício e alumínio. Como o alumínio apresenta valência ( $3^+$ ), menor do que a do silício ( $4^+$ ), a estrutura do aluminossilicato apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Esta carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, normalmente o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , que são livres para se moverem nos canais ou cavidades da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução (IZUMI *et al.*, 1992).

Durante a síntese, os cátions de metais alcalinos desempenham um papel muito importante na ordenação das moléculas de água e, depois, na solubilização das espécies para começar o processo de nucleação que conduzirá à formação da estrutura. O tamanho do cátion também afeta a morfologia do eventual cristal, sendo o potássio responsável por um maior grau de condensação, quando comparado ao sódio, sob as mesmas condições (MARINHO *et al.*, 2004).

O  $\text{Na}^+$ , tendo um tamanho menor que o  $\text{K}^+$ , exibe formação de pares com menores oligômeros de silicato (tais como monômeros). Observa-se que quanto maior o tamanho do cátion, por exemplo  $\text{K}^+$ , mais favorecida é a formação de maiores oligômeros de silicato na qual o  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  prefere se ligar. Por conseguinte, precursores ativados com KOH apresentam maior resistência à compressão em comparação com geopolímeros sintetizados a partir de soluções de NaOH (PHAIR, 2002).

Altan e Erdogan (2012) investigaram o desenvolvimento da resistência de argamassas de escória álcali ativadas, com hidróxido de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  e silicato de sódio, em temperaturas elevada e ambiente. Foi verificado que a concentração da solução

de NaOH influencia diretamente na velocidade de ganho de resistência e na resistência final das misturas curadas a temperatura ambiente, uma vez que afeta a taxa e a quantidade de dissolução da escória.

Puertas *et al.* (2000) avaliaram alguns parâmetros na síntese de materiais geopoliméricos como a concentração do ativador, NaOH (2 e 10M) e a temperatura de cura (25 °C e 65°C). O desenvolvimento da força está diretamente relacionada com a concentração de NaOH, e resistências maiores são obtidos quando a concentração de ativador é 10 M. Isto é associado com a diferente natureza dos produtos de reação formados. A temperatura de cura teve um efeito positivo no aumento da força nos primeiros dias de reação, e em idades mais longas, o efeito é invertido e as forças são maiores quando a temperatura de cura é de 25 °C. Em 28 dias de reação, a mistura de 50% cinzas volantes/50% escória, ativado com uma solução de NaOH 10 M e curada a 25°C desenvolveu resistência à compressão de 50 MPa. O produto principal da reação nas pastas de 50% cinzas volantes/50% escória, ativados com uma solução de NaOH 10 M é um silicato de cálcio hidratado do tipo gel de CSH com elevadas quantidades de Al tetraedricamente coordenados e interligados com íons de Na na sua estrutura.

#### **2.2.4 Características de cura**

O efeito de diferentes temperaturas de cura sobre as propriedades dos geopolímeros, é um fator que merece destaque durante a síntese destes materiais. Os geopolímeros são curados normalmente a temperatura ambiente, porém um aumento adequado de temperatura pode conduzir a uma melhora significativa de suas propriedades.

Tempos de cura prolongados melhoraram o processo de geopolimerização, porém elevadas temperaturas para períodos prolongados de tempo distorcem as reações, fazendo com que haja evaporação parcial de água com formação de microcavidades que conduzem à fissura de amostras com maior período de cura (HEAH *et al.*, 2011). Este fato também é suportado por outras pesquisas na qual os autores afirmam que a cura a elevadas temperaturas por períodos prolongados de tempo parecem enfraquecer a estrutura (VAN JAARSVELD *et al.*, 2002; KHALIL & MERZ, 1994; KOMNITSAS & ZAHARAKI, 2007).

Kovalchuk *et al.* (2007) mostraram que as pastas de cinzas volantes ativadas endurecem lentamente à temperatura ambiente, assim como, os tempos de cura podem variar de várias horas a vários dias. No entanto, condições inadequadas de cura podem favorecer carbonatação numa fase muito precoce. Embora a condição de cura hidrotermal altere o comportamento cristalino dos geopolímeros significativamente, a cura prolongada também resulta no declínio da resistência à compressão (ZHIHUA *et al.*, 2009).

Swanepoel e Strydom (2002) fabricaram materiais geopoliméricos utilizando mistura de cinzas volantes, caulinita, solução de silicato de sódio, NaOH e água, onde as amostras foram curadas a 40, 50, 60 e 70 °C, durante diferentes intervalos de tempo (6, 24, 48 e 72 h), a condição ótima encontrada foi a 60 °C durante um período de 48 h, na qual as medições de resistência à compressão chegaram a uma força máxima de cerca de 8 MPa, após 28 dias.

Bakharev (2005) estudou a influência da cura a temperatura elevada na resistência em materiais geopoliméricos preparados usando cinzas volantes, silicato de sódio e soluções de hidróxido de sódio. Foram utilizados três tipos de cura, no primeiro caso, as misturas foram curadas durante 2 horas à temperatura ambiente e, em seguida, em rampa até 75 °C e exposto ao calor de cura a 75 °C durante 1 mês. No segundo caso, as misturas foram curadas durante 24 horas à temperatura ambiente, logo após em rampa até 75 °C ou 95 °C e durante 24 h, os materiais arrefeceram-se com o forno e foram curados à temperatura ambiente. No terceiro caso, as misturas foram curadas durante 24 horas à temperatura ambiente e, em seguida, em rampa até 75 °C ou 95 °C e exposta a essa temperatura durante 6 h, elas foram arrefecidas com o forno e foram curados à temperatura ambiente. A resistência dos materiais foi aumentada no segundo caso, em comparação ao terceiro caso devido ao longo período de tratamento de temperatura elevada, 24 contra 6 h. Materiais submetidos a 95 °C apresentaram maior resistência do que os materiais formados a 75 °C, se a 24 h de tratamento foi utilizado. No entanto, esta tendência foi invertida para materiais formados com hidróxido de sódio, quando 6 h de tratamento térmico foram empregados no caso. Materiais curados a 75 °C tinha maior resistência do que os materiais curados a 95 °C no caso 3.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para as caracterizações das matérias primas, além da obtenção dos materiais geopoliméricos e a sua caracterização química, mineralógica, mecânica e morfológica. Assim, como é apresentada a aplicação desses materiais geopoliméricos sintetizados em emulsões óleo/água.

#### 3.1 Materiais

- **Escória Granulada de Alto Forno (EGAF)**

A escória granulada de alto forno é um resíduo industrial proveniente da indústria química, obtida a partir da produção do ferro. O material foi seco em estufa a 60°C durante 6 h, desagregado em moinhos de rolo, e peneirado em malha 200 mesh. A EGAF foi usada como material precursor para síntese do material geopolimérico.

- **Cinza da Casca de Arroz (CCA)**

A casca de arroz é o resíduo agroindustrial que após sua queima gera um subproduto rico em sílica. A cinza da casca de arroz foi proveniente da cidade de Caicó – RN e foi queimada utilizando uma mufla a 600 °C. A CCA foi usada como fonte suplementar de alumínio e silício.

- **Metasilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )**

O metasilicato de sódio foi usado como fonte alternativa de sílica.



- **Hidróxido de sódio (NaOH) Vetec 99% pureza**

Para garantir o pH alcalino, foram preparados as soluções de hidróxido de sódio com concentração 6 M.

- **O ácido clorídrico (HCl) e o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Vetec**

Os ácidos foram utilizados na concentração de 5% nos ciclos de ataques ácidos.

- **Água**

Para a preparação do material geopolimérico foi utilizado água destilada.

- **Óleo lubrificante mineral – Petrobras**

O óleo lubrificante mineral foi utilizado na preparação das emulsões.

- **Cloreto de sódio (NaCl)**

O NaCl foi utilizado para simular a salinidade da água do mar.

## **3.2 Métodos**

### **3.2.1 Síntese do material geopolimérico**

Inicialmente caracterizaram-se os resíduos sólidos, bem como o precursor (EGAF) e uma das fontes suplementar de sílica (CCA). A Figura 6 apresenta o fluxograma dessas caracterizações.

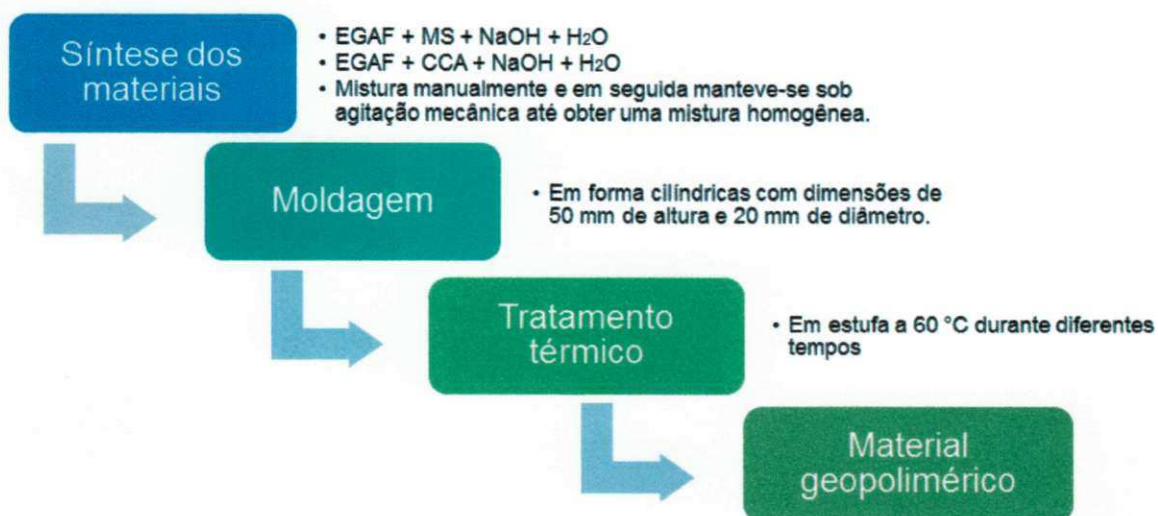
**Figura 6.** Fluxograma das caracterizações dos resíduos sólidos.



Fonte: Dados da pesquisa.

Foram utilizadas duas fontes complementares de sílica, o metasilicato de sódio (MS) e a cinza da casca de arroz (CCA) e utilizado um ativador alcalino, o hidróxido de sódio (NaOH). Para a obtenção do material geopolimérico foram realizadas as seguintes etapas: os resíduos sólidos e o hidróxido de sódio foram misturados manualmente com água destilada e em seguida manteve-se sob agitação mecânica até obter uma mistura homogênea. O material obtido foi moldado e submetido a um tratamento térmico em estufa por 24 e 48 h a 60 °C. Após esse período o material permaneceu curando a temperatura ambiente entre 7 e 28 dias. Após moldagem, as superfícies dos moldes foram cobertas com filme de polietileno para evitar a evaporação excessiva da água, durante a ativação alcalina da amostra ao longo da cura térmica (BARBOSA, 1999). A Figura 7 apresenta o fluxograma da síntese do material geopolimérico.

**Figura 7.** Fluxograma e esquema da síntese do material geopolimérico.



Fonte: Dados da pesquisa.

De acordo com o tempo de tratamento térmico em estufa e fonte complementar de sílica, os materiais geopoliméricos foram identificados conforme a Tabela 1. E foi utilizada uma única proporção de Si:Al: M<sup>+</sup>, que foi a seguinte proporção 3:1:1.

**Tabela 1** – Nomenclaturas dadas aos materiais geopoliméricos.

Material geopolimérico	Tempo em estufa (h)	Fonte complementar de sílica
Geo_24_MS	24	Metasilicato de sódio
Geo_48_MS	48	Metasilicato de sódio
Geo_72_MS	72	Metasilicato de sódio
Geo_96_MS	96	Metasilicato de sódio
Geo_120_MS	120	Metasilicato de sódio
Geo_144_MS	144	Metasilicato de sódio
Geo_168_MS	168	Metasilicato de sódio
Geo_24_CCA	24	Cinza da casca de arroz
Geo_48_CCA	48	Cinza da casca de arroz

### 3.3 Caracterização Química

A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais - UAEMA da Universidade Federal de Campina Grande.

#### 3.3.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise química foi realizada através do espectrômetro de raios X por energia dispersiva – EDX- 700 da marca Shimadzu. Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. Antes da análise a amostra foi desaglomerada em almofariz e passada em peneira ABNT nº 200 (abertura 0,074 mm). O resultado da análise química foi expresso em óxidos e os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 – Condições de análises pelo EDX.**

<b>Método</b>	<b>Qual-Quant</b>
Atmosfera:	Vácuo
Canais:	Na-Sc, Ti-U
Amostra:	Pó
Forma do Resultado:	Óxido

#### 3.4 Caracterização Mineralógica

A Difractometria de Raios X foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande/PB. E a Espectrofotometria na região do infravermelho e a Adsorção física de Nitrogênio foram analisadas no CETENE - Laboratório de Microscopia Eletrônica e Nanotecnologia, Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Ministério da Ciência e Tecnologia na UFPE.

### 3.4.1 Difractometria de Raios X (DRX)

O material foi analisado em um aparelho da marca Shimadzu XRD-6000 com Cu K $\alpha$ , um tamanho de passo de 0,020, 2 $\theta$  e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 5° a 45°. Os valores dos espaçamentos interplanares ( $d_{hkl}$ ) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na Equação 2:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin \theta \quad (2)$$

Em que:

Comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 1,5418 Å;

$d_{hkl}$ : distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller;

A técnica de difração de raios X a baixos ângulos foi utilizada devido à grande distância interplanar, típica de materiais mesoporosos. O método DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com um comprimento de onda  $\lambda$  e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos cristais planos com distância  $d$  formam uma rede de difração produzindo interferências máximas de ordem  $n$  para os ângulos de Bragg  $\theta$ , que satisfazem a Lei de Bragg:  $n \lambda = 2 d (hkl) \sin \theta$ .

### 3.4.2 Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR)

A análise foi realizada pelo método do pó utilizando um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP FT-IR, com comprimentos de onda na faixa de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com incrementos de 400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIV) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente, em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro.

### 3.4.3 Adsorção Física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.)

As análises foram realizadas através do equipamento ASAP 2020, a técnica de BET possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a área superficial, volume poroso, morfologia e distribuição do tamanho de poros (RODELLA, 2001).

Antes de qualquer medição, a amostra deve ser desgaseificada para remover a água e outros contaminantes para que a área de superfície possa ser medida com precisão. As amostras são desgaseificadas sob vácuo a temperaturas elevadas. A temperatura mais alta possível para a estrutura da amostra é geralmente escolhida de modo a encurtar o tempo de desgaseificação.

Depois da amostra ser desgaseificada, a célula é deslocada para a abertura de análise. Dewars de nitrogênio líquido são usados para arrefecer a amostra e mantê-la a uma temperatura constante. Uma temperatura baixa deve ser mantida de modo que a interação entre as moléculas de gás e a superfície da amostra seja forte o suficiente para que quantidades mensuráveis de adsorção ocorram. O adsorbato, nitrogênio gasoso, é injetado para dentro da célula da amostra com um pistão calibrado. O volume morto na célula da amostra deve ser calibrado antes e depois de cada medição. Para isso, o gás hélio é utilizado para uma corrida em branco, porque o hélio não adsorve sobre a amostra (HWANG e BARRON, 2014). O procedimento experimental utiliza gás de nitrogênio devido a sua facilidade de obtenção em estado puro e por apresentar interação relativamente alta com a grande maioria dos sólidos. Devido ao fenômeno de adsorção física estar relacionado a forças de interação molecular fracas entre o adsorbato, as medidas no equipamento são realizadas à temperatura do nitrogênio líquido a fim de se obter valores detectáveis de adsorção.

A amostra contida na célula é exposta ao gás de análise (Nitrogênio) a uma série de pressões controladas com precisão. Com cada aumento da pressão parcial, o número de moléculas de gás adsorvido em superfície aumenta. A pressão à qual o equilíbrio de adsorção é medido, a lei universal de gás é aplicada para determinar a quantidade de gás adsorvido. A medida que a adsorção prossegue, a espessura da película adsorvida aumenta. Quaisquer microporo na superfície é rapidamente preenchido, em seguida, a superfície livre torna-se completamente coberta, e,

finalmente, os poros maiores são cheios. O processo pode prosseguir até ao ponto de condensação de grandes quantidades do gás de análise. Em seguida, o processo de dessorção pode começar, então a pressão é reduzida de forma sistemática resultando na libertação de moléculas adsorvidas. Tal como acontece com o processo de adsorção, a quantidade de mudança de gás sobre a superfície sólida é quantificada. Estes dois conjuntos de dados descrevem as isotermas de adsorção e dessorção. A análise das isotermas fornece informações sobre as características da superfície do material (MICROMETRICS, 2014).

### 3.5 Caracterização Mecânica

A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEMA da Universidade Federal de Campina Grande.

#### 3.5.1 Resistência á Flexão do material geopolimérico

Os ensaios de resistência seguiram o procedimento na ABNT NBR 12142;1994 e foram realizados em um equipamento de ensaios universal da Shimadzu, AG-X PLUS, com capacidade de carga de 50kN. As amostras foram produzidas no formato de cilindro com dimensões de 50 mm de altura e 20 mm de diâmetro, para serem ensaiados para cada tipo de geopolímero sintetizado.

O modo de ruptura é calculado a partir da seguinte Eq.3:

$$\sigma_{if} = F_r \cdot L / \pi \cdot (r)^3 \quad (3)$$

Em que:

$\sigma_{if}$  – Resistência à tração na flexão (MPa);

$F_r$  – Carga de ruptura do corpo de prova (N);

L – Dimensão do vão entre os apoios, é a distância entre os cutelos (mm);

$\pi$  – Pi, valor correspondente a 3,14;

r – Raio médio do corpo de prova na seção de ruptura (mm).

É importante ressaltar que essa fórmula apenas é válida se a ruptura na superfície tracionada estiver entre as cargas. E que o raio é obtido medindo-se o valor médio do diâmetro de ruptura do corpo de prova com o auxílio de um paquímetro.

### **3.6 Caracterização Morfológica**

A Microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais - UAEMa da Universidade Federal de Campina Grande.

#### **3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os materiais geopoliméricos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a qual possibilita a obtenção de imagens que permitem visualizar com detalhe os aspectos da microestrutura do material. As análises foram realizadas no aparelho da Shimadzu SSX-55. Para obtenção das micrografias, os corpos de provas foram cortados em formas quadráticas. Como os geopolímeros não são condutores, as amostras foram recobertas utilizando ouro para assegurar que não ocorresse nenhum ataque ou instabilidade da imagem durante a captura.

### **3.7 Ensaios de ataque ácido**

Os ensaios de ataque ácido tem a finalidade de avaliar a perda de massa dos materiais geopoliméricos sintetizados mediante ao contato desse material com ácidos. Foram previstos quatro ciclos de agressão e a concentração utilizada para as soluções foi de 5% e foi escolhida por ter sido utilizada com frequência em estudos semelhantes (Kulakowski *et al.* (1997); Cassal (2000); Gorninsski, (2002)).

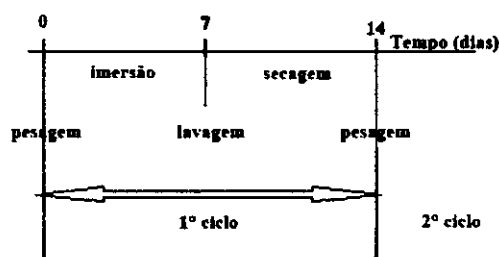
Os corpos de prova após 28 dias de cura foram submetidos aos ciclos de ataques ácidos. Foram utilizados dois tipos de ácidos para a medida de resistência ácida, o ácido clorídrico (HCl) e o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Os ciclos de agressão consistiram em períodos de sete dias de imersão e sete dias de secagem a temperatura ambiente. Ao iniciar os ciclos de ataque químico os



corpos de prova foram previamente pesados. Após cada período de imersão os corpos de prova foram lavados com jato d'água, com o objetivo de simular a ação mecânica de desgaste e remover as partes atacadas da superfície e, logo após, período de secagem, foram pesados novamente, completando o ciclo de 14 dias. A cada novo ciclo a solução foi renovada, medindo-se o pH antes da imersão dos corpos de prova e após sua retirada. A Figura 8 mostra esquematicamente a metodologia de ensaio utilizada.

Figura 8. Esquema dos ciclos de ataque ácido.



Fonte: CAMPS *et al.*, 1990.

### 3.8 Tratamento de emulsões (óleo/água)

#### 3.8.1 Planejamento Experimental

Para reduzir o número de ensaios experimentais e determinação da confiabilidade dos resultados o planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada. Ele permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais (CALADO E MONTGOMERY, 2003).

O Planejamento normalmente é representado por  $b^k$ , sendo que  $k$  representa o número de fatores e "b" o número de níveis escolhidos. Para estes autores, o caso mais simples de planejamento fatorial é aquele em que cada fator  $k$  está presente em apenas dois níveis, experimento fatorial  $2^k$  (NEVES *et al.*, 2002).

A concentração inicial foi uma das variáveis independentes para a realização do planejamento fatorial com pontos centrais. As Tabelas 3 e 4 apresentam as matrizes das variáveis de entrada utilizadas no planejamento fatorial, suas

codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em banho finito, para o óleo sobre o material geopolimérico.

**Tabela 3** – Níveis reais e codificados das variáveis do Planejamento fatorial  $2^2$ .

Variáveis	Níveis
Concentração de óleo em solução (ppm)	(-1) = 50
	(0) = 75
	(+1) = 100
Tempo de agitação (horas)	(-1) = 1
	(0) = 2
	(+1) = 3

**Tabela 4** – Matriz de ensaios do planejamento fatorial  $2^2$  incluindo o ponto central.

Variáveis	Concentração inicial ( $C_0$ )	Tempo de agitação (t)
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

### 3.8.2 Preparação das emulsões óleo/água (efluente sintético)

Os efluentes sintéticos (emulsões) foram preparados com água destilada, nas concentrações de óleo lubrificante mineral - Petrobras (50, 75 e 100 ppm) e NaCl na concentração de 5000 ppm. A emulsão foi mantida sob agitação à 17000 rpm durante 20 minutos para garantir a completa formação da emulsão água e óleo.

Em que:

%Rem: porcentagem de remoção;

C<sub>0</sub>: Concentração inicial (ppm);

C: Concentração final (ppm).

E a capacidade de remoção é obtida através da seguinte equação 5:

$$q_{eq} = \frac{V}{m}(C_0 - C_{eq}) \quad (5)$$

Em que:

q<sub>eq</sub>: Capacidade de remoção (mg de óleo/g do adsorvente);

V: Volume de solução (mL);

m: massa de adsorvente (g);

C<sub>0</sub>: Concentração inicial (ppm);

C<sub>eq</sub>: Concentração no equilíbrio (ppm).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados relacionados às caracterizações das matérias primas, além das caracterizações dos materiais geopoliméricos usando tanto o metassilicato de sódio quanto a cinza da casca de arroz como fontes complementares de sílica. O percentual de remoção de óleo foi avaliado através da seleção dos materiais que apresentaram menor e maior resistência à flexão. E esses resultados de percentual de remoção foram avaliados de acordo com um planejamento experimental fatorial, onde as variáveis de entrada foram as concentrações de óleo e o tempo de agitação; o fator resposta foi o percentual de remoção.

### 4.1 Caracterizações do precursor e das fontes complementares

Através dessas caracterizações é possível saber as composições químicas das matérias primas usadas na síntese e como estão organizadas morfológicamente para obter as condições operacionais de sintetizar os materiais geopoliméricos.

#### 4.1.1 Composição química do metassilicato

A Tabela 5 apresenta a composição química do metassilicato de sódio puro ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), cuja composição foi obtida no produto.

**Tabela 5 – Composição química do metassilicato.**

Componentes	% MS
$\text{Na}_2\text{O}$	20 – 30
$\text{SiO}_2$	20 – 30
$\text{H}_2\text{O}$	20 – 60

A partir dos dados da Tabela 5 observou-se que o metassilicato apresentou uma fonte complementar de sílica para a determinação da proporção de Si : Al : M<sup>+</sup> utilizada na síntese dos materiais geopoliméricos.

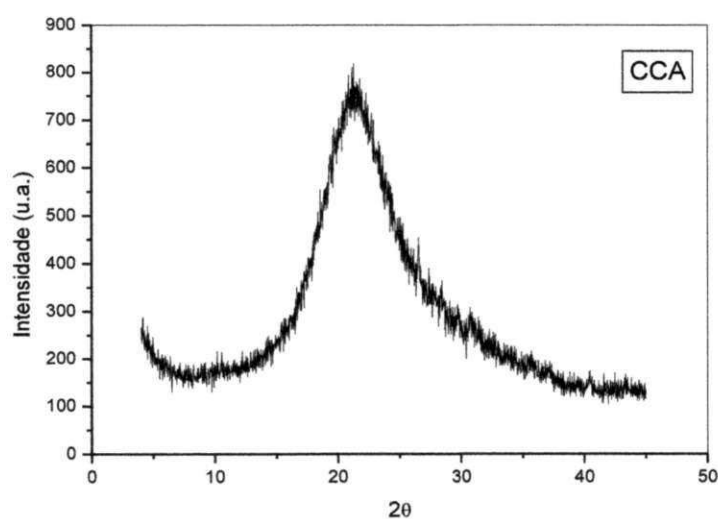
**Tabela 7** – Composição química da amostra de resíduo da escória.

<b>Componentes</b>	<b>% EGAF</b>
CaO	47,9
SiO <sub>2</sub>	29,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,4
MgO	5,9
SO <sub>3</sub>	2,6
MnO	0,7
TiO <sub>2</sub>	0,6
K <sub>2</sub> O	0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4
SrO	0,1
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1
CuO	0,1

#### 4.1.3 Difractometria de raios X (DRX)

Os resultados de difratometria de raios X da CCA e da EGAF estão apresentados nas Figuras 9 e 10 respectivamente.

**Figura 9.** Difractograma da CCA.

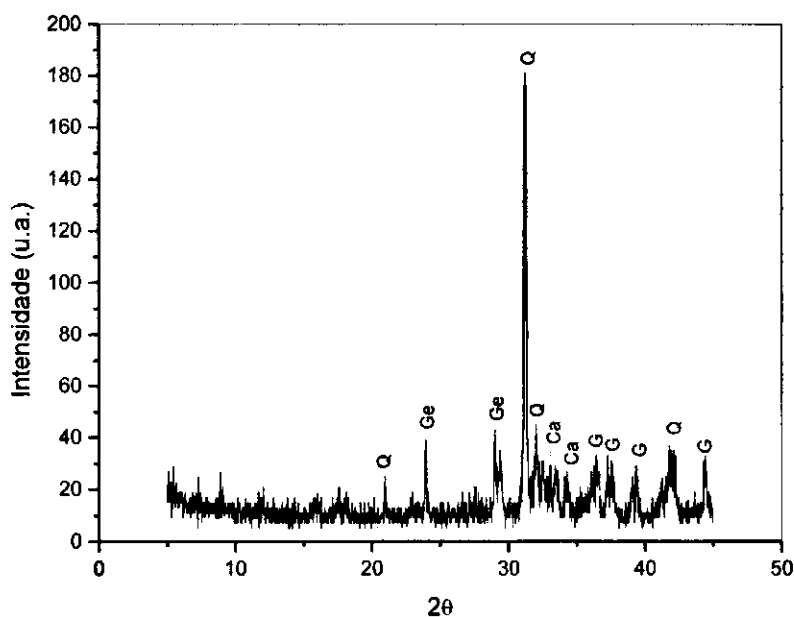


Analisando o difratograma da CCA, Figura 9, é possível perceber um pico difuso observado por volta de  $22^\circ$  ( $4,02\text{\AA}$ ), indicando a presença de sílica na forma quartzo  $\beta$ , comprovando a presença de sílica que já tinha sido identificada pelo EDX da cinza da casca de arroz, só que através dessa análise química pode-se identificar em que fase a sílica encontra-se.

As três fases polimórficas da sílica cristalina na pressão atmosférica são o quartzo ( $\alpha$  e  $\beta$ ), a tridimita e a cristobalita. A forma mais estável a temperatura ambiente é o quartzo  $\alpha$ , que se transforma em quartzo  $\beta$  à  $573^\circ\text{C}$  e permanece estável até  $870^\circ\text{C}$ . Entre  $870^\circ\text{C}$  e  $1480^\circ\text{C}$  persiste a forma tridimita e, de  $1470^\circ$  até  $1713^\circ\text{C}$  se modifica para cristobalita. Acima de  $1713^\circ\text{C}$  ocorre a fusão da cristobalita (DAFICO, 2001).

Jauberthie et al. (2000) analisaram CCA proveniente do Senegal e verificaram a presença de grandes concentrações de sílica ocorrendo nas formas cristalina (quartzo) e amorfa. Detectaram que a parte amorfa ocorre principalmente na face externa da casca e com menor concentração na parte interna. Os autores concluíram que a CCA pode ser usada como substituto ao cimento, na elaboração de concretos leves.

**Figura 10.** Difratograma do resíduo de escória.



Legenda: Ge = gehlenita, Ca = calcita, G = gibbsita e Q = quartzo.

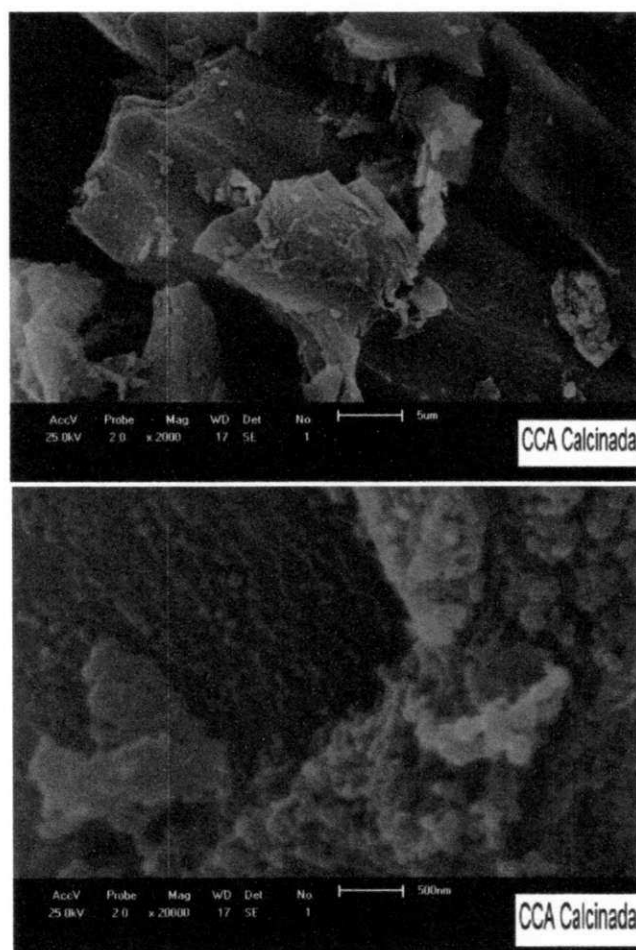
Analisando o difratograma (Figura 10) é possível observar picos a (4,23, 2,85, 2,78, 2,16 e 2,03 Å) que são característicos da presença de sílica [SiO<sub>2</sub>] na forma de quartzo. Nos picos (3,71, e 3,07 Å), foi caracterizada a presença da gehlenita [Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>].

Os picos apresentados no resíduo (2,70 e 2,67 Å) são característicos da calcita [CaCO<sub>3</sub>]. Os picos (2,41, 2,29 e 2,03 Å) caracteriza a presença de gibbsita [Al(OH)<sub>3</sub>]. Através desse difratograma, confirmaram-se todos os principais componentes estruturais da escória que foram obtidos pelo EDX da amostra.

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 11 a e b apresenta as micrografias da CCA calcinada, com ampliações de 2000X e 20000X, respectivamente.

**Figura 11.** Micrografias da CCA calcinada.



Observa-se na Figura 11 a presença de grãos de  $\text{SiO}_2$  aglomerados na estrutura da CCA, através desta análise observou-se morfologicamente a presença da sílica, a qual já foi observada na estrutura da CCA através do EDX e do DRX. Visualmente, a CCA calcinada, apresentou coloração branca, evidenciando a parcial eliminação do carbono presente, promovendo também a reatividade do material.

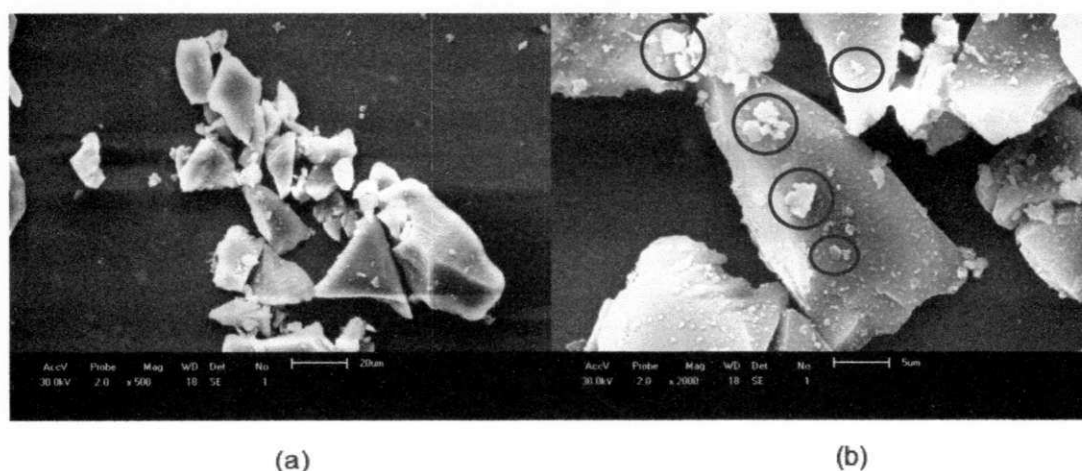
Bui *et al.*, (2005), relata que a redução do material calcinado pode ser explicado pela fusão da sílica em altas temperaturas, que promove a densificação da estrutura da sílica, essa densificação além de diminuir a área superficial, faz com que a CCA aumente sua massa específica.

Santos (1997) mostrou que mesmo cinzas queimadas, sem controle especial apresentam boa reatividade, mas devido provavelmente à sua coloração escura possuem pouco valor comercial. A CCA queimada parcialmente gera uma cinza com elevado teor de carbono e, por isso, possui cor preta. Quando inteiramente queimada, resulta em uma cinza de cor acinzentada, branca ou púrpura, dependendo das impurezas presentes e das condições de queima.

O tamanho ultrafino da CCA faz com que esta se torne um excelente fíler que penetra nos vazios proporcionando alta resistência ao concreto (CHANDRAESKAR *et al.* apud PAYA *et al.*, 2001).

A Figura 12 a e b apresenta as micrografias da EGAF, com ampliações de 500X e 2000X.

**Figura 12.** Micrografias da EGAF (a) 500X e (b) 2000X.



A partir das imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura, percebe-se que a escória apresenta uma morfologia de formas variadas, medindo

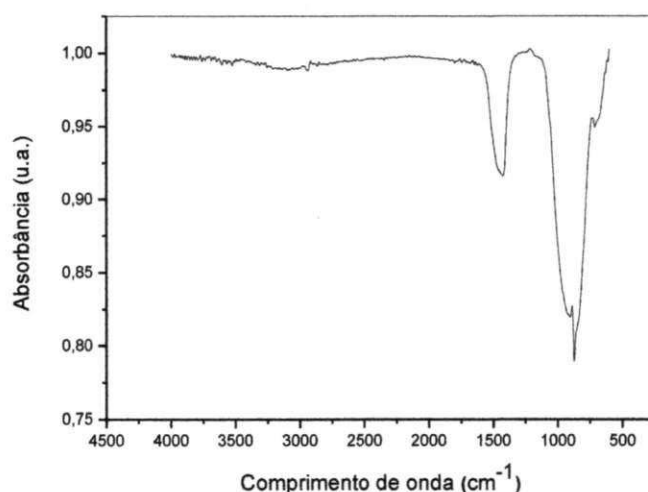


em média 28  $\mu\text{m}$  de acordo com a Figura 12 a, sendo 1,8 cm equivalente a 20  $\mu\text{m}$ . Com a aproximação da imagem (Figura 12 b), é possível observar partículas menores na superfície que pode ser atribuída a presença de sílica.

#### 4.1.5 Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 13 apresenta os espectros de transmissão na região do infravermelho do resíduo de escória .

**Figura 13.** Espectros de transmissão na região do infravermelho da escória.



Foram observadas duas bandas com máximos em 1437 e 876  $\text{cm}^{-1}$ , referente às vibrações da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), comprovando que parte do cálcio presente na escória encontra-se carbonatado. De acordo com Sousa (2005) foram observadas duas bandas em 1424 e 874  $\text{cm}^{-1}$  referentes à calcita.

O resultado desta caracterização química está de acordo com o EDX da escória, o qual comprovou que o cálcio está presente em maior percentagem na sua estrutura na forma de (CaO) e o DRX, o qual comprovou a presença de cálcio em diferentes fases, inclusive na fase calcita. Portanto, através de mais uma análise química (FTIR) confirmou-se a presença de cálcio na estrutura da escória.

#### 4.1.6 Adsorção física de Nitrogênio – Método de B.E.T.

A Tabela 8 apresenta o resultado de B.E.T. com os valores das propriedades físicas da escória (área superficial, diâmetro de poros e volume de poros).

**Tabela 8 – Propriedades físicas da escória.**

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Área específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro de poro (Å)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>
EGAF	7,4451	17,5552	0,0169	38,5106

A hidraulicidade potencial das escórias está relacionada à presença de Si, Ca e Al como elementos químicos predominantes, além de apresentarem área específica (finura) superior a 3000 cm<sup>2</sup>/g (MASUERO, 2001). Segundo Jacomino *et al.* (2000) apud MASUERO (2001) a hidraulicidade de uma escória está relacionada a sua capacidade de endurecer em presença de um ativador e água.

#### 4.2 Caracterizações dos materiais geopoliméricos

Através dessas caracterizações é possível confirmar a formação dos materiais geopoliméricos, além de nos informar as propriedades químicas, morfológicas e mecânicas desses materiais sintetizados.

##### 4.2.1 Difratomia de raios X (DRX)

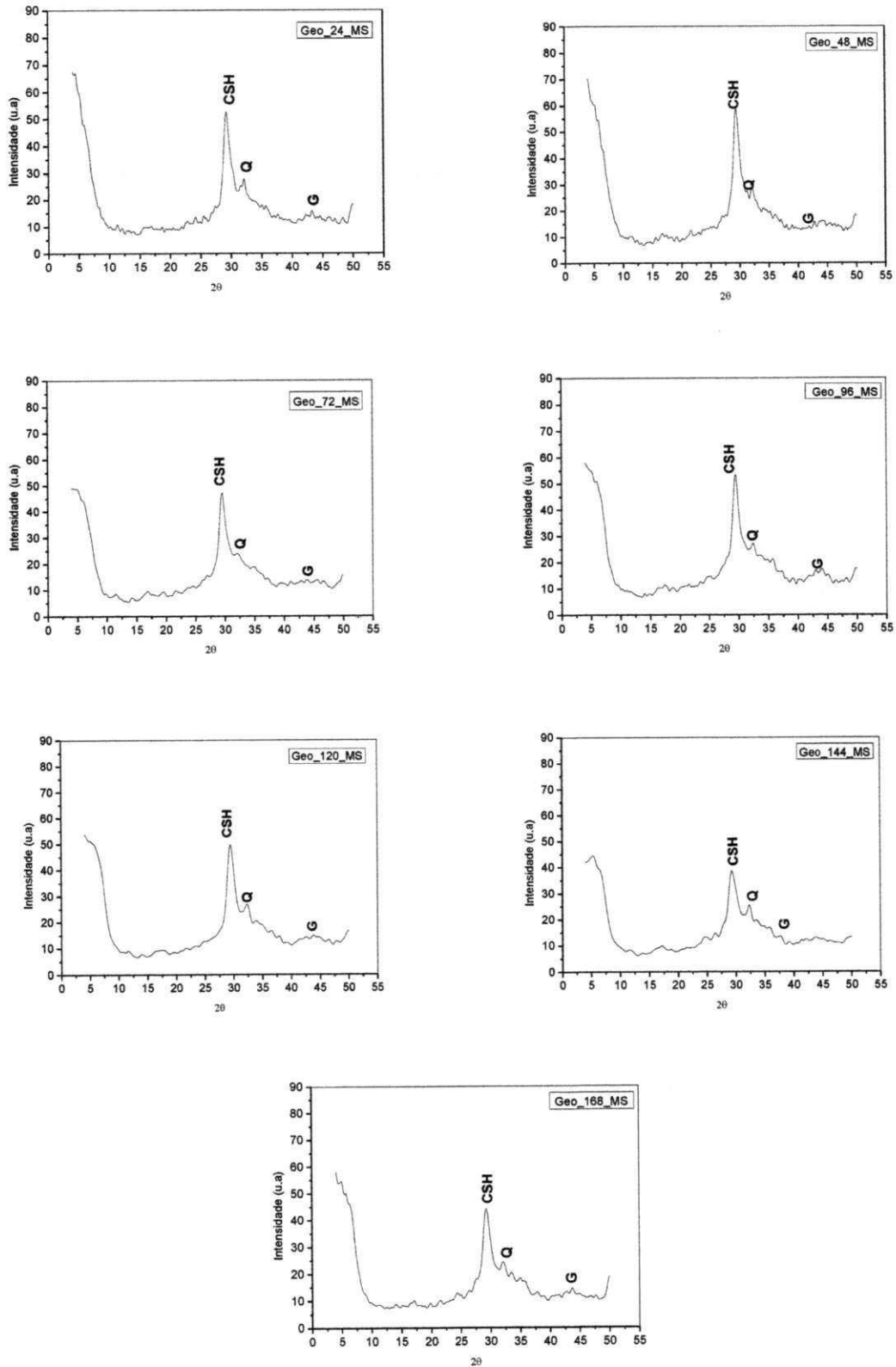
O resultado de difratometria de raios X dos materiais geopoliméricos sintetizados são apresentados na Figura 14. Através desses difratogramas foram possíveis observar picos característicos da sílica [SiO<sub>2</sub>] na forma de quartzo, e a presença do hidróxido de alumínio [Al(OH)<sub>3</sub>] na forma de gibbsita. Os valores das distâncias interplanares são apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** – Identificação dos picos nos materiais geopoliméricos.

Amostras	Distância interplanar (Å)	
	Quartzo [SiO <sub>2</sub> ]	Gibbsita [Al(OH) <sub>3</sub> ]
Geo_24_MS	2,78 Å	2,09 Å
Geo_48_MS	2,79 Å	2,09 Å
Geo_72_MS	2,78 Å	2,11 Å
Geo_96_MS	2,77 Å	2,05 Å
Geo_120_MS	2,78 Å	2,06 Å
Geo_144_MS	2,77 Å	2,08 Å
Geo_168_MS	2,78 Å	2,07 Å

O pico apresentado no material Geo\_24\_MS (3,05 Å) evidencia que o cálcio reagiu com a SiO<sub>2</sub> na presença da solução alcalina (NaOH) formando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que caracteriza a formação do geopolímero (LECOMTE *et al*, 2006). Esse mesmo pico nos materiais Geo\_48\_MS, Geo\_96\_MS, Geo\_144\_MS e Geo\_168\_MS foram evidenciados no pico (3,03 Å), no entanto para os materiais Geo\_72\_MS e Geo\_120\_MS foram evidenciados no pico (3,01 Å).

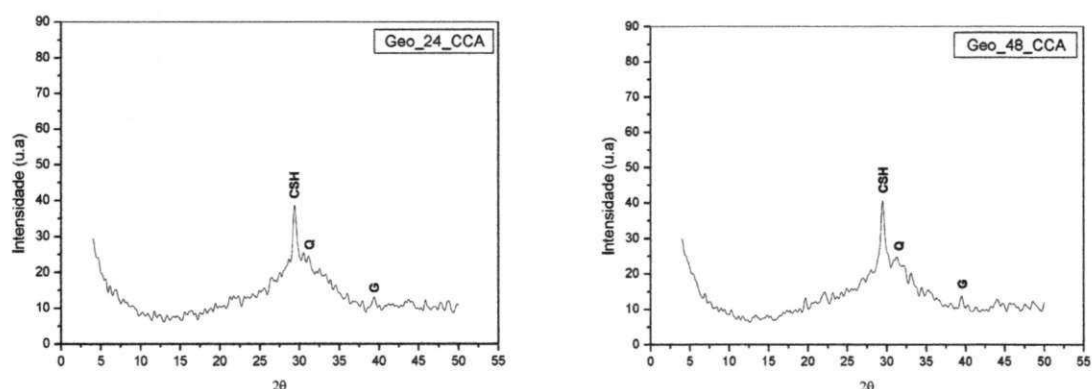
**Figura 14.** Difractogramas dos materiais geopoliméricos usando metasilicato de sódio.



Legenda: CSH = silicato de cálcio hidratado, Q = quartzo e G = gibbsita.

O resultado de difratometria de raios X dos materiais geopoliméricos sintetizados usando a cinza da casca de arroz são apresentados na Figura 15.

**Figura 15.** Difratogramas dos materiais geopoliméricos usando cinza da casca de arroz.



Legenda: CSH = silicato de cálcio hidratado, Q = quartzo e G = gibbsita.

Através dos difratogramas do Geo\_24\_CCA e Geo\_48\_CCA é possível observar picos a (2.87 e 2.85 Å) característicos da sílica [SiO<sub>2</sub>] na forma de quartzo. A presença dos hidróxidos de alumínio [Al(OH)<sub>3</sub>] foi observada nos picos (2.29 e 2.28 Å) na forma de gibbsita.

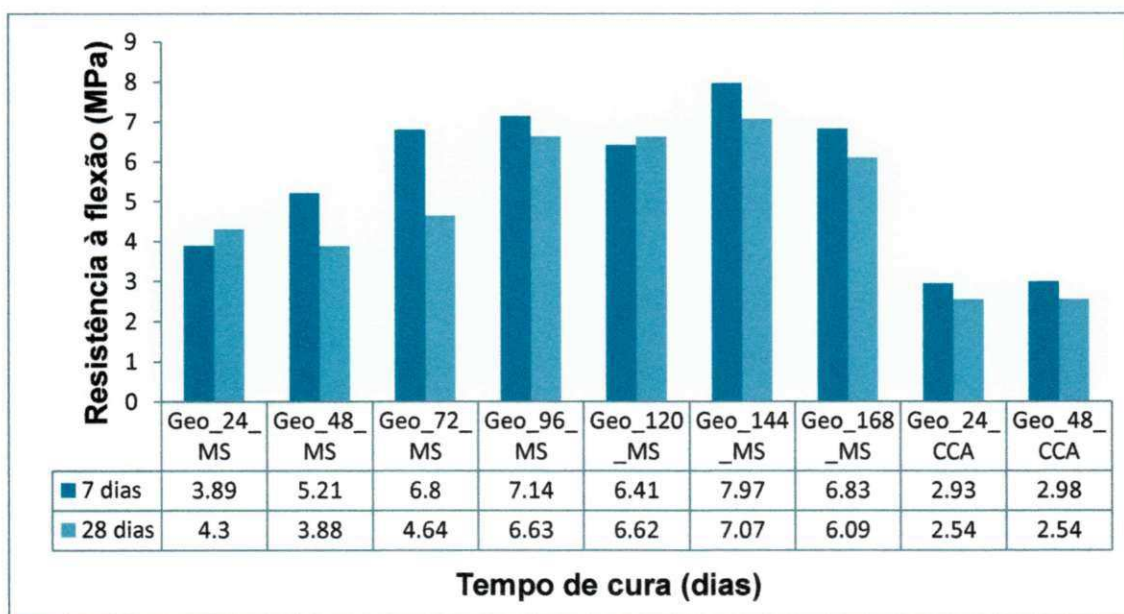
O pico apresentado nos materiais Geo\_24\_CCA e Geo\_48\_CCA (3.03 Å) evidencia que o cálcio reagiu com a SiO<sub>2</sub> na presença da solução alcalina (NaOH) formando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que caracteriza a formação do geopolímero (LECOMTE *et al*, 2006).

#### 4.2.2 Resistência à flexão

A partir dos resultados observados na Figura 16, verificou-se que apenas o Geo\_24\_MS e o Geo\_120\_MS apresentaram valores de resistência em 28 dias superiores ao valor de resistência para cura de 7 dias. O maior valor de resistência a flexão do material geopolimérico no período de 7 dias de cura foi de 7,97 MPa para o Geo\_144\_MS, cuja fonte complementar de sílica foi o metassilicato de sódio. Para os outros materiais geopoliméricos (Geo\_24\_CCA e Geo\_48\_CCA), cuja fonte

complementar de sílica foi a cinza da casca de arroz, observou-se que com o mesmo tempo de cura, esses materiais apresentaram valor menor da resistência.

**Figura 16.** Resistência à flexão dos materiais geopoliméricos sintetizados.

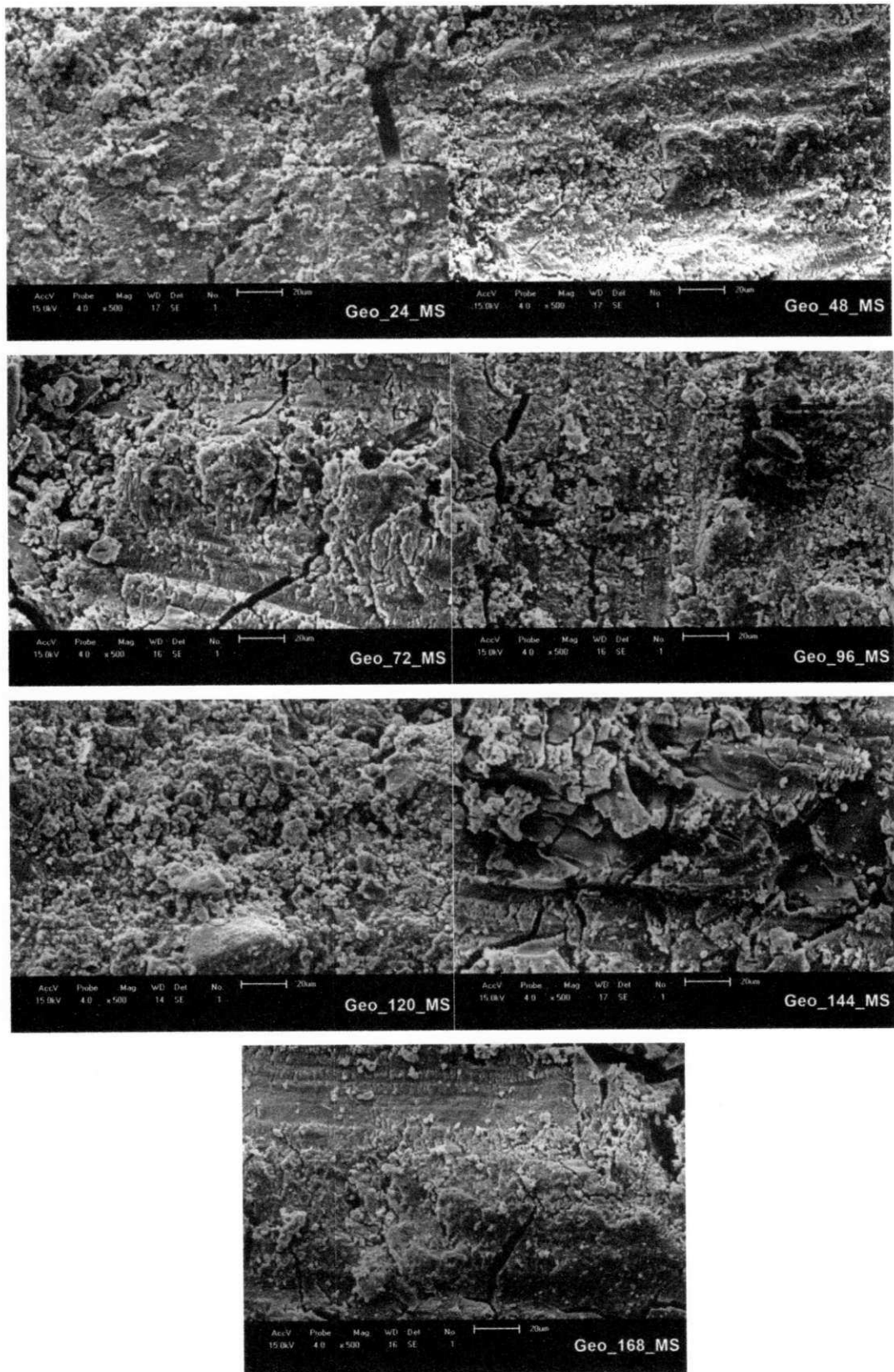


Para os outros materiais geopoliméricos (Geo\_48\_MS, Geo\_72\_MS, Geo\_96\_MS, Geo\_144\_MS e Geo\_168\_MS) observou-se que com o tempo de cura de 28 dias houve uma diminuição do valor da resistência. Este fato pode ser atribuído ao aparecimento de excesso de precipitado de hidróxido de cálcio no produto final (TORGAL, 2007). Como também, o baixo grau de geopolimerização das amostras pode ter sido causado pela presença de carbono na CCA, que reduzem a velocidade de dissolução do material na presença da solução alcalina.

#### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 17 mostra as micrografias com ampliação de 500x dos materiais geopoliméricos sintetizados usando o metassilicato de sódio como fonte complementar de sílica.

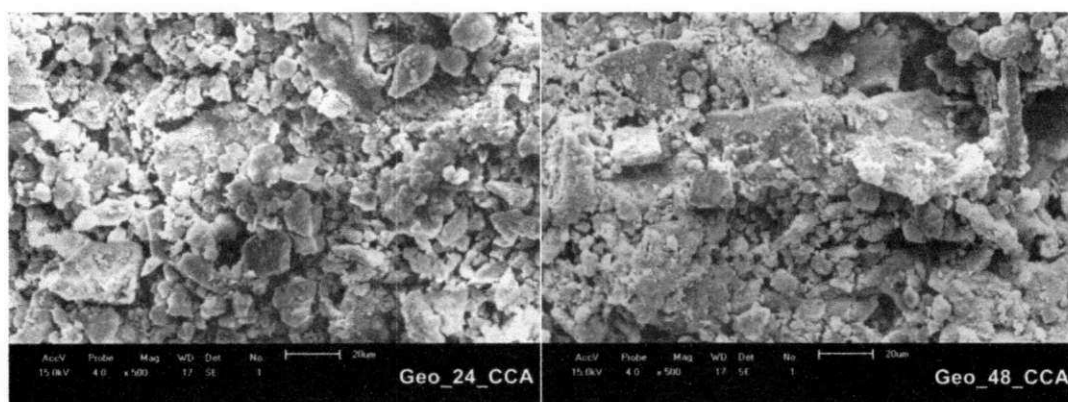
**Figura 17.** Micrografias dos materiais geopoliméricos usando o metassilicato de sódio.



Observa-se nas micrografias dos materiais geopoliméricos uma estrutura compactada com pouquíssimos espaços vazios, dentre os materiais percebe-se uma diferença da quantidade de espaços vazios, o que explica o fato desses materiais apresentarem diferentes valores de resistência à flexão. Estas superfícies com espaços vazios provavelmente podem facilitar o processo de adsorção do óleo em efluentes sintéticos com os materiais geopoliméricos.

A Figura 18 mostra as micrografias com ampliação de 500x dos materiais geopoliméricos sintetizados usando a cinza da casca de arroz como fonte complementar de sílica.

**Figura 18.** Micrografias dos materiais geopoliméricos usando a cinza da casca de arroz.



Nas micrografias Geo\_24\_CCA e Geo\_48\_CCA observa-se uma quantidade maior de espaços vazios entre os agregados de partículas com morfologia definida. Estas superfícies com espaços vazios provavelmente está interferindo na resistência mecânica dos materiais geopoliméricos, pois favorece a ruptura do material com mais facilidade.

#### **4.2.4 Adsorção física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.)**

A Tabela 10 apresenta o resultado de áreas superficial obtida pelo método de B.E.T., diâmetro de poros e volume de poros dos materiais geopoliméricos obtidos.



**Tabela 10 – Propriedades físicas dos materiais geopoliméricos.**

Amostras	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro de poro (Å)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Resistência (MPa)	
				7 dias	28 dias
Geo_24_MS	50,5038	34,5619	0,043638	3,89	4,30
Geo_48_MS	57,5133	37,4947	0,053911	5,21	3,88
Geo_72_MS	55,7207	35,3019	0,049176	6,80	4,64
Geo_96_MS	41,5916	37,7758	0,039279	7,14	6,63
Geo_120_MS	66,9023	35,0891	0,058688	6,41	6,62
Geo_144_MS	64,2049	35,7324	0,057355	7,97	7,07
Geo_168_MS	59,1735	37,1563	0,054967	6,83	6,09
Geo_24_CCA	45,4829	107,3640	0,122081	2,93	2,98
Geo_48_CCA	52,8129	104,9913	0,138622	2,54	2,54

Os materiais geopoliméricos usando MS e CCA, apesar de apresentarem grande diferença no diâmetro médio de poros, apresentam valores de áreas específicas praticamente iguais e apenas um pequeno aumento no volume de poros. Isto pode sugerir que o material com CCA apresenta poros mais largos e rasos que os do material com MS e, conseqüentemente, um menor número de poros. Sendo assim, o aumento do diâmetro é compensado pelo aumento do volume de poros e as áreas específicas dos dois materiais são comparáveis. Através das relações entre área específica (A), volume (V) e diâmetro de poro (D) podem ser facilmente demonstradas pela Equação 6, pela qual se observa que um pequeno aumento do volume contribui grandemente para o aumento do diâmetro de poros.

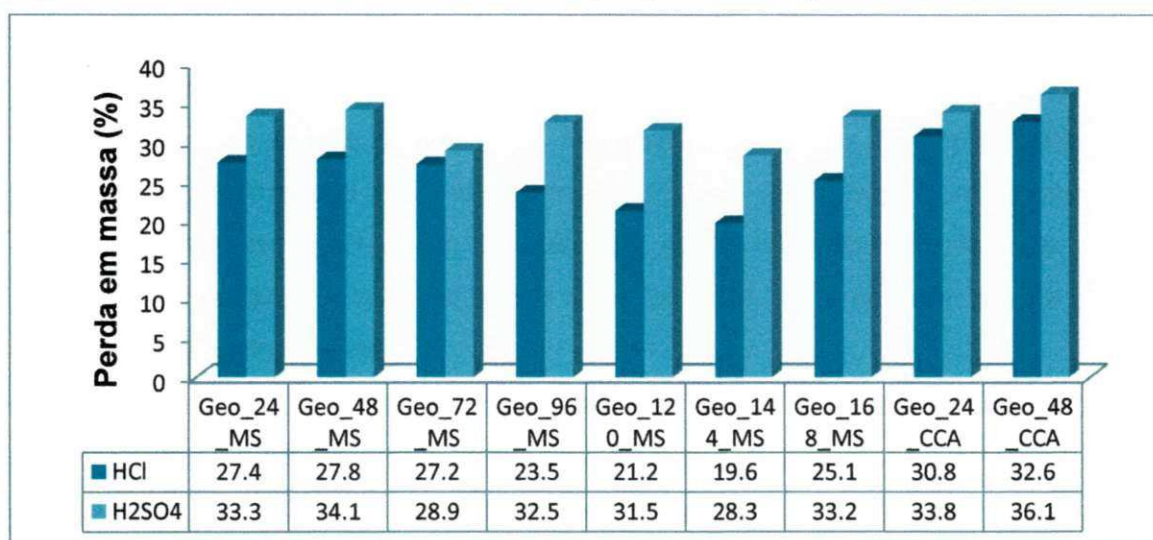
$$D = (4 \times 10^4 V) / A \quad (6)$$

De acordo com os resultados obtidos observa-se que os materiais geopoliméricos de maior diâmetro de poro apresentaram uma menor resistência à flexão, este fato está associado à facilidade do material se romper quando em sua estrutura apresentam poros com diâmetros maiores.

### 4.3 Ataque químico

Os resultados obtidos do percentual de perda em massa (%) dos materiais geopoliméricos obtidos e curados em temperatura ambiente durante 28 dias estão apresentados na Figura 19. E esse percentual de perda em massa foi avaliado através do ataque químico com ácidos.

**Figura 19.** Perda em massa dos materiais geopoliméricos por ataque químico.



Conforme se observa nos resultados dos ensaios aos ataques químicos, a solução de ácido sulfúrico foi a mais agressiva aos materiais geopoliméricos em relação à solução de ácido clorídrico, pode-se verificar a grande perda de massa ao fim do quarto ciclo de ataque. No caso do material Geo\_48\_CCA a perda de massa atingiu mais de 36% da massa inicial ao final dos ensaios, e para o material Geo\_48\_MS, totalizou próximo a 34% de perda de massa. Confirmou-se que quanto maior a resistência à flexão do material mais resistência o material apresenta ao ataque químico, isso explica o fato do material Geo\_48\_CCA apresentar a maior perda de massa e o material Geo\_144\_MS apresentar a menor perda de massa, dentre os outros materiais expostos ao ataque, esse melhor desempenho pode ser atribuído a uma estrutura de ligação cruzada mais estável de aluminossilicato formado neste material.

Estas alterações estão associadas à despolimerização dos aluminossilicatos, com liberação de ácido silícico e substituição dos cátions  $\text{Na}^+$  pelo íon  $\text{H}^+$ . Quando

Os resultados apresentados na Figura 20 indicam que os maiores resultados de percentual de remoção (% Rem) encontrados foram de 92,89% e 91,66%, utilizando o ensaio 1 e 3, respectivamente. Observou-se que a diferença nos valores do percentual de remoção em função do tempo de agitação não foi significativa em relação ao material de maior resistência, ou seja, a agitação durante um tempo menor já é suficiente para obter um maior percentual de remoção. Por outro lado, para o material de menor resistência, os dados apresentados na Figura 20 mostram que valor mais elevado do tempo de agitação, para a concentração 50 ppm de óleo, aumentam significativamente o valor de percentual de remoção.

Os resultados obtidos da capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) estão apresentados na Tabela 11, tanto para o material geopolimérico que obteve maior resistência à flexão quanto o que obteve menor resistência, com tempo de cura em 28 dias.

De acordo com o material Geo\_24\_CCA, verificou-se que para a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, o melhor resultado foi obtido no ensaio 3, no qual 6,38 mg de óleo são removidos para cada grama de material geopolimérico. E com o material Geo\_144\_MS, verificou-se também que para a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, o melhor resultado foi obtido no ensaio 7, no qual 13,42 mg de óleo são removidos para cada grama de material geopolimérico usado.

**Tabela 11 – Capacidade de remoção dos materiais geopoliméricos.**

E	$q_{eq1}$ (mg/g)	$q_{eq2}$ (mg/g)
1	4,67	6,43
2	5,23	10,68
3	6,38	6,31
4	5,19	10,62
5	2,59	12,65
6	2,62	12,56
7	2,66	13,42

Legenda: E = ensaios da emulsão + material geopolimérico,  $q_{eq1}$  = Capacidade de remoção do Geo\_24\_CCA e  $q_{eq2}$  = Capacidade de remoção do Geo\_144\_MS.

#### 4.5 Planejamento experimental

Os resultados obtidos na análise de variância (ANOVA) para o material Geo\_24\_CCA são observados na Tabela 12, em relação à percentagem de remoção de óleo, ao nível de significância de 95%.

Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para o Geo\_24\_CCA.

Fonte de variação	G. L.	S. Q.	Q. M. A.	p-valor
Efeito principal	2	218,477	109,238	0,010
Concentração	1	144,000	144,000	0,008
Tempo	1	74,477	74,477	0,015
C*t	1	159,264	159,264	0,007
Curvatura	1	17,354	17,354	0,061
Erro Residual	2	2,314	1,157	-
Erro Puro	2	2,314	1,157	-
Total	6	397,409	-	-

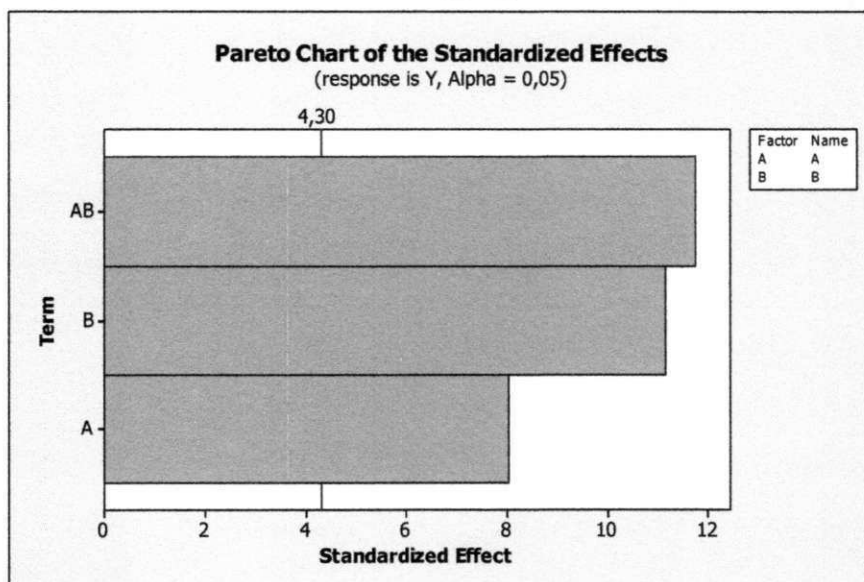
$R^2 = 99,42\%$

Legenda: G.L. = Grau de Liberdade, S.Q. = Soma Quadrática, Q. M. A. = Quadrado Médio ajustado e  $R^2$  = Coeficiente de determinação.

Fonte: MINITAB 16.0 (2015).

De acordo com a Tabela 12, que apresenta os resultados de análise de variância ANOVA para as variáveis, pode-se afirmar que os fatores concentração inicial, tempo de agitação e a interação entre eles influenciam na variável resposta (percentagem de remoção de óleo), pois o valor de  $p \leq 0,05$ , para toda fonte de variação. A Figura 21 apresenta o gráfico de pareto que mostra a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos, em que todos os fatores e a interação foram significativos.

**Figura 21.** Gráfico de Pareto do material Geo\_24\_CCA.



Fonte: MINITAB 16.0 (2015).

Os resultados obtidos na análise de variância (ANOVA) para o material Geo\_144\_MS são observados na Tabela 13, em relação à percentagem de remoção de óleo, ao nível de significância de 95%.

**Tabela 13 –** Análise de variância (ANOVA) para o Geo\_144\_MS.

Fonte de variação	G. L.	S. Q.	Q. M. A.	p-valor
Efeito principal	2	7,751	3,876	0,733
Concentração	1	1,476	1,476	0,745
Tempo	1	6,275	6,275	0,523
C*t	1	0,511	0,511	0,847
Curvatura	1	113,844	113,844	0,082
Erro Residual	2	21,305	10,653	-
Erro Puro	2	21,305	10,653	-
Total	6	143,412	-	-

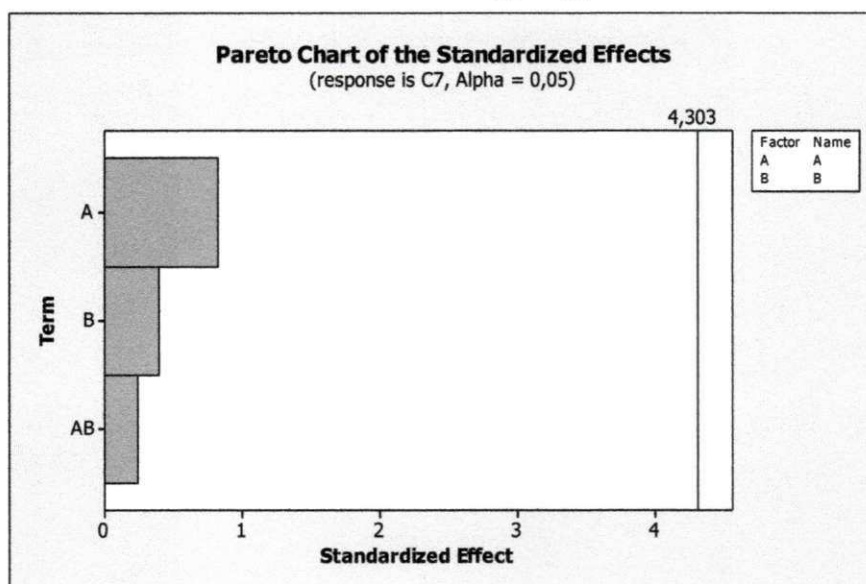
$$R^2 = 85,14\%$$

Legenda: G.L. = Grau de Liberdade, S.Q. = Soma Quadrática, Q. M. A. = Quadrado Médio ajustado e  $R^2$  = Coeficiente de determinação.

Fonte: MINITAB 16.0 (2015).

De acordo com a Tabela 13, pode-se afirmar que os fatores concentração inicial, tempo de agitação e a interação entre eles não influenciam na variável resposta (percentagem de remoção de óleo), pois o valor de  $p > 0,05$ . A Figura 22 apresenta o gráfico de Pareto que mostra a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos, em que todos os fatores e a interação não foram significativos.

**Figura 22.** Gráfico de Pareto do material Geo\_144\_MS.



Fonte: MINITAB 16.0 (2015).

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho de pesquisa foi possível avaliar o desempenho da escória como precursor na síntese dos materiais geopoliméricos, além da viabilidade do uso de materiais geopoliméricos utilizando como precursor a escória para separação de emulsões óleo/água (efluentes sintéticos).

Através do EDX pode-se observar a composição química do precursor, evidenciando a presença de grupos silicatos e aluminatos, e da fonte complementar de sílica (CCA), evidenciando a presença de silicatos. De acordo com o EDX é possível confirmar a composição química da escória e assim selecionar as condições favoráveis para a síntese do material geopolimérico.

De acordo com os difratogramas, comprovou-se a formação dos materiais geopoliméricos através de picos referentes ao CSH (silicato de cálcio hidratado), sendo esse o principal produto da reação de geopolimerização utilizando como precursor a escória. E o teste de resistência comprovou que o melhor comportamento de rompimento do geopolímero foi para o material geopolimérico com 7 dias de cura, sendo 144 horas de tratamento térmico em estufa, empregando o metassilicato de sódio como fonte complementar de sílica.

Nas micrografias foi possível visualizar a morfologia dos resíduos sólidos, a qual é um indicativo da influência da mesma nas propriedades mecânicas do material sintetizado. Além da visualização da microestrutura do geopolímero, sendo a morfologia do material um indicativo do seu comportamento superficial, mostrando como as partículas estão organizadas e compactadas.

De acordo com os resultados obtidos de área superficial e diâmetro de poro dos materiais geopoliméricos pelo método de adsorção física de Nitrogênio, observa-se que quando usado a cinza da casca de arroz como fonte complementar de sílica, os materiais apresentaram maior diâmetro de poro, o qual pode estar interferindo na resistência à flexão, pois influenciou numa diminuição no valor da resistência comparada aos materiais sintetizados usando o metassilicato de sódio.

Através dos resultados nos ensaios aos ataques químicos, a solução de ácido sulfúrico foi a mais agressiva aos materiais geopoliméricos em relação à solução de ácido clorídrico, observando-se uma grande perda de massa. Os resultados de percentual de remoção e capacidade de remoção em sistema de banho finito

apresentaram valores bastante satisfatórios para os materiais selecionados para o procedimento de remoção. De acordo com o planejamento experimental, a concentração inicial da emulsão, o tempo de agitação e a interação entre eles influenciam no percentual de remoção para o material Geo\_44\_CCA, enquanto que não influenciam para o material Geo\_144\_MS.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos abaixo são colocados como sugestões para continuação da pesquisa:

- Avaliar diferentes razões de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  na síntese de materiais geopoliméricos;
- Estudar o comportamento dos materiais geopoliméricos utilizando como ativador alcalino o hidróxido de potássio (KOH);
- Estudar a resistência a compressão nos materiais geopoliméricos sintetizados neste trabalho;
- Dar continuidade ao efeito do tempo de cura em estufa aos materiais geopoliméricos usando a cinza da casca de arroz como fonte complementar de sílica;
- Caracterizar os materiais geopoliméricos depois de submetidos ao ataque ácido;
- Estudar o efeito de outras concentrações de emulsões usando o material geopolimérico como adsorventes na separação de óleo/água;
- Estudo da resistência flexão e compressão, após as idades de 28 dias;
- Investigar o comportamento dos materiais geopoliméricos ao ataque de sulfatos;
- Investigar o comportamento dos materiais geopoliméricos quando submetidos a altas temperaturas.

## REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos - Determinação da retenção de água, NBR 13 277**, Rio de Janeiro, 1995.

ALTAN, E.; ERDOGAN, S. T. **Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures**. *Cement and Concrete Composites*, v. 34, p. 131-139, 2012.

BAKHAREV, T. **Geopolymeric materials prepared using Class F fly and elevated temperature curing**. *Cement and Concrete Research*, v. 35, p.1224-1232, 2005 a.

BAKHAREV, T. **Resistance of geopolymer materials to acid attack**. *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 658-670, 2005 b.

BARBOSA, V. F. F. **Síntese e caracterização de Polissialatos**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, IME/RJ, Rio de Janeiro, 1999.

BARBOSA, V. F. F., MACKENZIE, K. J. D., THAUMATURGO, C. **Synthesis and characterization of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica**. In: Davidovits, J., Davidovits, R., James, C. (Eds.), *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99*, Saint Quentin, France, June 30–July 2, p. 65–78, 1999.

BASTOS, P. K. X. **Retração e Desenvolvimento de Propriedades Mecânicas de Argamassas Mistas de Revestimento**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

BUI, D.; HU, I.; STROEVEN, P. **Particle size on the strength of rice hush ash blended gap-graded Portland cement concret**. *Cementand Concrete Composite*. v. 27, p. 357-366, 2005.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando Statística**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, p. 43, 2003.

CALMON, J.L.; TRISTÃO, F. A.; LORDÉLLO, F. S. S.; SILVA, S. A. C.; MATTOS, F. V. **Reciclagem de resíduo de granito para a produção de argamassa**. Universidade Federal do Espírito Santo - Centro Tecnológico Canela/RS, 1997.

CAMPS, J. P.; LAPLANCHE, A.; AL-RIM, K. **Corrosion of concrete by sequestrating agents of detergents**. In: PROTECTION OF CONCRETE, Dundee. **Proceedings...** Dundee: University of Dundee, v. 1, p. 63-73, 1990.

CASSAL, S. B. **A Influência da adição de cinza da casca de arroz na resistência de concretos a ácidos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

CHANDRAESKAR, S.; PRAMADA, P.; MAJEED, J. **Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash**. *Journal of materials science*, v. 41, p. 7926-7933, 2006.

CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N., **Membrane processing of oily streams. wastewater treatment and waste reduction**. *Journal of Membrane Science*, v. 151, n.1, p.13-18, 1998.

CONAMA 357/05. **Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente**, CONAMA N° 357, 2005.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **Alkali activation of fly ashes. Part I: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products**. *Journal of Cem. and Com.*, v. 84, p. 2048-2054, 2005.

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

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

DAVIDOVITS, J. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs.** *Geopolymer Conference*, Melbourne - Australia, 2002.

DELLA, V.P.; KUHN, I.; HOTZA, D. **Reciclagem de Resíduos Agroindustriais: Cinza de Casca de Arroz como fonte Alternativa de Sílica.** *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 22-25, 2005.

DIEPOLDER, R. **Is Zero Discharge Realistic?** *Hydrocarbon Processing*, v. 71, n.10, p. 129-131, 1992.

DUXSON, P.; LUKEY G.; SEPAROVIC F.; VAN DEVENTER J. **Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 832, 2005.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PALOMO, A., CRIADO, M. **Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model.** *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 1204-1209, 2005.

GORNINSKI, J. P. **Estudo da influência das resinas poliéster isoftálica e ortoftálica e do teor de cinza volante nas propriedades mecânicas e durabilidade do concreto polímero.** Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

GRYTA, M.; KARAKULSKI, K.; MORAWSK, A. W. **Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD.** *Szczein-Poland.*, v. 35, n. 15, p. 3665-3669, 2001.

HARDJITO, D., WALLAH, S. E., SUMAJOUW, D. M. J., RANGAN, B. V. **On the development of fly ash based geopolymer concrete.** *ACI Materials Journal*, v. 101, p. 467-472, 2004.

HE, J.; ZHANG J.; YU, Y.; ZHANG G. **The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study.** *Construction and Building Materials*, v. 30, p. 80-91, 2012.

HEAH, C. Y., KAMARUDIN, H., MUSTAFA AL BAKRI, A. M., BINHUSSAIN, M., LUGMAN, M., KHAIRUL NIZAR, I., RUZAIDI, C. M., LIEW, Y. M. **Effect of curing profile on kaolin-based geopolymers.** *Physics Procedia*, v. 22, p. 305-311, 2011.

HWANG, Nina e BARRON, Andrew R. **BET Surface Area Analysis of Nanoparticles.** Disponível em: < <http://cnx.org/content/m38278/latest/#> >. Acesso em: 12 de abril de 2014.

IZUMI, Y.; URABE, K.; ONAKA, M. **Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions**, 1992. 166 S., geb. 128.00 DM. — ISBN 3-527-29011-7, VCH: New York.

JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F., TAMBA, S.; CISSE, I. **Origin of the pozzolanic effect of rice husks.** *Construction and Building Materials*, v. 14, p. 419- 423, 2000.

KARAKULSKI, K., KOZLOWSKI, A., MORAWSKI, A. W. **Purification of oily wastewater by ultrafiltration.** *Separation Technology*, v. 5, p. 197-205, 1995.

KHALIL, M. Y., MERZ, E. **Immobilisation of intermediate-level wastes in geopolymers.** *Journal of Nuclear Materials*, v. 211, p. 141-148, 1994.

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

KULAKOWSKI, M. P.; VIEIRA, F. P.; DAL MOLIN, D. C. C. **Relatório convênio Camargo Correa Industrial.** Porto alegre: NORIE/CPGEC/UFRGS, 1997.

LECOMTE, I.; HENRISTC.; LIÉGEOIS, M.; MASARI, F.; RULMONT, A.; CLOOTS, R. **(Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement.** *Journal of the Euro. Cer. Soc.*, v. 26, p. 3789-3797, 2006.

MACIEL, L. L.; BARROS, M. M. S. B.; SABBATINI, F. H. **Recomendações para a Execução de Revestimentos de Argamassa para Paredes de Vedação Internas e Externas e Tetos**. Projeto EPUSP/SENAI, São Paulo, 1998.

MALOLEPZSZY, J. **The hydration and the properties of alkali activated slag cementitious materials**. *Ceramika*, v. 53, p. 7-125, 1989.

MARINHO, E. P. **Desenvolvimento de pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo**. Tese (Doutorado em Centro de Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN/RN, Natal, 2004.

MASUERO, A. B. **Estabilização das escórias de aciaria elétrica com vistas a sua utilização com substituição ao cimento**. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

MENDONÇA, C. M. D. **Ativação alcalina e inertização de resíduos industriais**. Tese (Mestrado em Engenharia) – Universidade de Aveiro, UA, Portugal, 2007.

MICROMETRICS. **ASAP 2020 Physisorption Analyze**. Disponível em: <<http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/ASAP-2020-PhysisorptionAnalyzer/ASAP-2020-Technique-Overview.aspx>> . Acesso em: 30 de março de 2014.

MOOSAI, R, DAWE, R. **Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup**. *Separation and Purification Technology*, v. 33, p. 303-314, 2003.

MOSCOSO, F. *et al.* **Assessment of a Process to Degrade Metal Working Fluids Using Pseudomonas Stutzeri CECT 930 and Indigenous Microbial Consortia**. *Chemosphere*, v. 86, p. 420-426, 2012.

MOSTAFA, N.Y.; EL-HEMALY, S.A.S.; AL-WAKEEL, E.I.; EL-KORASHY, S.A.; BROWN, P.W. **Hdraulic activity of water-cooled slag and air-cooled slag at different temperatures.** *Cement and Concrete Research*, v. 31, p. 475-484, 2001.

MUÑOZ, M. E. S. **Separação de Óleos Emulsificados por Flotação não Convencional.** Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre/ RS, 1998.

NAKAKURA E. H. ; CINCOTTO M. A. **Análise dos requisitos de classificação de argamassas de assentamento e revestimento.** São Paulo – 2004 ISSN 0103-9830 BT/PCC/359.

NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; J., E. **Variables search technique applied to gas separation.** *Quim. Nova*, v. 25, nº 2, p. 327-329, 2002.

PALOMO, A., GRUTZEK, M. W., BLANCO, M. T. **Alkaliactivated fly ashes: A cement for the future.** *Cement Concrete Research*, v. 29, p. 1323-1329, 1999.

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Characterisation of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 4242-4251, 2002.

PUERTAS, F. **Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situacion actual y perspectivas de futuro.** *Materiales de Construcción*, v. 45, p. 53-64, 1995.

PUERTAS, F. et al. **Alkali-activated fly ash/slag cement Strength behaviour and hydration products.** *Cement and Concrete Research.*, v. 30, p. 1625-1632, 2000.

RIBEIRO, D. B. **Influência da adição de cálcio nas propriedades de pastas geopoliméricas destinadas a cimentação de poços de petróleo.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN/RN, Natal, 2012.

RODELLA, C.B. **Preparação de catalisadores de  $V_2O_5$  Suportados por  $TiO_2$** . Tese (Doutorado em Ciência e Engenharias de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Paulo/SP, 2001.

ROY, D. M. **Alkali-activated cements opportunities and challenges**. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 249-254, 1999.

SANTOS, S. **Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

SANTOS, S. V. **Utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte/BH, 2013.

SILVA, N.G. **Argamassa de revestimento de cimento, cal e areia britada de rocha calcária**. Dissertação (Mestrado em Construção Civil), Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba/PR, 2006.

SOUZA, L. G. **Geopolímeros à base de resíduos industriais**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro, 2005.

SWANEPOEL, J. C.; STRYDOM, C. A. **Utilisation of fly ash in a geopolymeric material**. *Applied Geochemistry*, v. 17, p.1143-1148, 2002.

TANSEL, B., REGULA, J., SHALEWITZ, R. **Treatment of fuel oil and crude oil contaminated waters by ultrafiltration membranes**. *Desalination*, v. 102, p. 301-310, 1995.

TORGAL, F. P. **Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das minas da Panasqueira**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade da Beira Interior, UBI/ Covilhã, Portugal, 2007.