



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL



LEANDRO DANILO OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS GRITS DA
INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE NA PRODUÇÃO DE
LIGANTES ÁLCALI ATIVADOS**

Uberlândia, (2022)

LEANDRO DANILO OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS GRITS DA
INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE NA PRODUÇÃO DE
LIGANTES ÁLCALI ATIVADOS**

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Construção Civil

Orientadora: Prof. Dra. Leila Aparecida de Castro Motta

Uberlândia, (2022)

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

O48
2022

Oliveira, Leandro Danilo, 1990-
Avaliação da utilização de resíduos grits da indústria
de papel e celulose na produção de ligantes álcali
ativados [recurso eletrônico] / Leandro Danilo Oliveira.
- 2022.

Orientadora: Leila Aparecida de Castro Motta.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Civil.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.253>
Inclui bibliografia.

1. Engenharia civil. I. Motta, Leila Aparecida de
Castro, 1970-, (Orient.). II. Universidade Federal de
Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Civil. III.
Título.

CDU: 624

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1Y - Bairro Santa Monica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: 34 3239-4137 - www.feciv.ufu.br/ppgrec - posgradcivil@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Civil				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 277, PPGEC				
Data:	26 de maio de 2022	Hora de início:	09h 30min	Hora de encerramento:	12h
Matrícula do Discente:	12012ECV006				
Nome do Discente:	Leandro Danilo Oliveira				
Título do Trabalho:	Avaliação da utilização de resíduos grits da indústria de papel e celulose na produção de ligantes álcali ativados				
Área de concentração:	Estruturas e Construção Civil				
Linha de pesquisa:	Construção Civil				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Inovação em materiais de construção civil				

Reuniu-se, em sessão pública pela plataforma *ConferênciaWeb* provida pela Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, assim composta pelos Professores Doutores: Antônio de Paulo Peruzzi – UFU, Heber Martins de Paula – UFCAT e Leila Aparecida de Castro Motta – UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Leila Aparecida de Castro Motta, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a participação de todos, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Antonio de Paulo Peruzzi, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/05/2022, às 11:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leila Aparecida de Castro Motta, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/05/2022, às 11:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Heber Martins de Paula, Usuário Externo**, em 26/05/2022, às 11:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3612895** e o código CRC **51B6C42E**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me sustentado em todos os momentos e ter me abençoado com mais esse meu propósito de vida.

A minha esposa, Renata Cristina Marquez Amado, por todo esforço em cuidar do nosso filho enquanto eu estudava e pela paciência diante da minha ausência. Obrigado por todo amor e carinho recebido. Te amo muito.

Ao meu filho, Rodrigo Marquez Amado Oliveira, nascido no período do mestrado, que me trouxe o ar da graça, da pureza, doçura e alegria de ser criança.

Aos meus pais, Jaime de Oliveira Neto e Nilva Maria de Oliveira, que me instruíram no caminho correto, me deram amor e apoio em cada etapa da minha vida.

Ao meu irmão, Caio Othon Oliveira, que com a sua inteligência e amor para comigo, me dá bons conselhos. Obrigado brother.

Aos meus familiares em geral pelo carinho recebido, comunhões proporcionadas, orientações e apoio.

A minha sogra, Márcia Marquez Amado, que tem uma grande sabedoria de vida e um coração maravilhoso. Obrigado por me tratar como um filho.

Ao meu cunhado e família, Gustavo Marquez Amado, a minha cunhada e família, Ana Carla Amado Monte, pelo amor recebido, apoio e pelas comunhões. Obrigado aos meus sobrinhos pelo carinho com o tio.

A minha orientadora, Leila Aparecida de Castro Motta, por me ajudar a construir o conhecimento, me mostrando os caminhos corretos para se chegar ao entendimento dos estudos realizados, compartilhando comigo toda a sua sabedoria e experiência como docente, a fim de me aperfeiçoar profissionalmente com muita presteza e dedicação.

A todos os professores da FECIV, em especial a professora Eliane Betânia Carvalho, que é uma profissional atualizada e não teme em desvendar os problemas encontrados na engenharia. Obrigado pelo conhecimento compartilhado.

Aos técnicos da FECIV, IQ, FEQ e de toda UFU, especialmente Bruno de Oliveira Lazado, Cristiane Pires, Wanderly Geraldo da Silva, Roni Marcos dos Santos, Rafael Ramos Heilbuth. Obrigado pelo apoio na realização dos trabalhos e amizade.

A todos os meus colegas do mestrado, especialmente ao Leonardo Santos Gratão, que me esclareceu muitas dúvidas e me orientou sobre as necessidades requeridas para a concretização desse estudo.

A CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento por ter me cedido horários de estudo durante a minha jornada de trabalho e por acreditar na minha capacitação e contribuição para com a empresa e colegas de trabalho.

A empresa Metacaulim do Brasil pelo incentivo a esta pesquisa com a doação de metacaulim.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia por me proporcionar essa oportunidade de aprendizado profissional e pessoal.

A Banca avaliadora por terem aceitado o convite de participar da correção e avaliação deste trabalho. Obrigado pela enriquecedora contribuição.

Espero não ter me esquecido de ninguém, sintam-se todos homenageados. Meu muito obrigado a todos que de alguma forma contribuíram nesse trabalho.

Por fim, digo que o viver espiritual é muito bom, que é obtido por meio do conhecimento e da prática da palavra de Deus. Se nos alimentarmos diariamente dessa palavra, Deus comandará a nossa vida e todas as demais coisas nos serão acrescentadas.

“Até os jovens se cansam e ficam exaustos, e os moços tropeçam e caem, mas aqueles que esperam no Senhor renovam as suas forças. Voam bem alto como águias; correm e não ficam exaustos, andam e não se cansam.

Isaias 40:30 e 31. Bíblia Sagrada, Estudo de Genebra (2019)

“antes, Santificai a Cristo, como Senhor, em vosso coração, estando sempre preparados para responder a todo aquele que vos pedir a razão da esperança que há em vós, fazendo-o, todavia, com mansidão e temor.”

1 Pedro 3:15. Bíblia Sagrada, Estudo de Genebra (2019)

RESUMO

No presente trabalho foi avaliado o potencial de uso dos grits, resíduo proveniente da indústria de papel e celulose gerado no processo Kraft, na produção de ligantes álcali ativados. Realizou-se o tratamento térmico do grits, a fim de deixá-lo mais reativo. Os ligantes álcali ativados são constituídos pelo gel C-A-S-H, os quais necessitam de óxido de cálcio em sua composição para sua formação. Este trabalho propôs parâmetros de tratamento térmico dos grits, a fim de descarbonatar a calcita e verificar a reatividade do componente resultante, óxido de cálcio, na mistura. Os resultados do tratamento térmico foram eficientes, demonstrando que elevados teores de óxido de cálcio foram gerados. Produziu-se ligantes álcali ativados à base de metacaulim e grits tratado termicamente, utilizando como solução ativadora: silicato de sódio, hidróxido de sódio e água. Os ligantes álcali ativados produzidos possuem relação $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 2,5 e água/(metacaulim+grits) de 0,50. Na dosagem dos ligantes álcali ativados, o percentual de substituição do metacaulim por grits variou de 0 a 50%, a proporção de ativadores em massa seca de 0,4 a 1,0 e tempo de cura de 2 a 28 dias. A variação da relação molar de óxidos foi de $0,00 \geq \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \leq 1,19$, $0,14 \geq \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} \leq 0,49$. Vinte e dois experimentos foram realizados, tendo como respostas os ensaios de mini abatimento, compressão, absorção de água, índice de vazios e massa específica. Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que os resíduos Grits Tratados Termicamente (GTT) têm potencial de substituir o metacaulim em até 50% e serem utilizados na produção ligantes álcali ativados. O ligante álcali ativado com 20% de substituição de metacaulim por GTT e proporção de ativadores igual a 0,6 apresentou a melhor resistência a compressão (21,86 MPa). O maior espalhamento, menor absorção de água e índice de vazios, foram obtidos na pasta com 50% de substituição de metacaulim por GTT e proporção de ativadores igual a 0,7. As misturas estudadas com substituição de até 50% de metacaulim por GTT apresentaram boas propriedades físicas, demonstrando viabilidade técnica do uso do resíduo grits da indústria de papel e celulose para a produção de ligantes álcali ativados.

Palavras-chave: Ligantes álcali ativados. Grits. Tratamento térmico dos Grits. Metacaulim. Geopolímeros. Resíduo.

ABSTRACT

In the present work, the potential use of grits, waste from the pulp and paper industry generated in the Kraft process, in the production of activated alkali binders was evaluated. The grits were heat treated in order to make them more reactive. Activated alkali ligands are constituted by the C-A-S-H gel, which require calcium oxide in their composition for their formation. This work proposed parameters for the heat treatment of the grits, in order to decarbonate the calcite and verify the reactivity of the resulting component, calcium oxide, in the mixture. The heat treatment results were efficient, demonstrating that high levels of calcium oxide were generated. Activated alkali binders based on metakaolin and heat-treated grits were produced, using as activating solution: sodium silicate, sodium hydroxide and water. The activated alkali ligands produced have a $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ratio of 2.5 and a water/(metakaolin+grits) ratio of 0.50. In the dosage of activated alkali binders, the percentage of metakaolin replacement by grits varies from 0 to 50%, the proportion of activators in dry mass from 0.4 to 1.0 and curing time from 2 to 28 days. The variation of the molar ratio of oxides was $0,00 \geq \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \leq 1,19$, $0,14 \geq \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} \leq 0,49$. Twenty-two experiments were carried out, having as answers the tests of mini slump, compression, water absorption, void index and specific mass. The results obtained in this work demonstrate that Thermally Treated Grits (GTT) residues have the potential to replace metakaolin by up to 50% and be used in the production of activated alkali ligands. The activated alkali binder with 20% replacement of metakaolin by GTT and proportion of activators equal to 0.6 showed the best compressive strength (21.86 MPa). The highest spreading, lowest water absorption and void index were obtained in pastes with 50% metakaolin replacement by GTT and activator proportion equal to 0.7. The mixtures studied with replacement of up to 50% of metakaolin by GTT showed good physical properties, demonstrating the technical feasibility of using residue grits from the pulp and paper industry for the production of activated alkali binders.

Keywords: Activated alkali binders. Grits. Heat treatment of Grits. Metakaolin. Geopolymers. Residue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Hidróxido de sódio (soda cáustica).....	25
Figura 2 - Principais componentes do Caulim.	27
Figura 3 - Produtos formados em função da temperatura de calcinação de argilas.	28
Figura 4 - Representação dos teores de Ca e Al de alguns ligantes.	29
Figura 5 - Estrutura dos Sialatos.	30
Figura 6 - Detalhamento da geopolimerização.....	32
Figura 7 – Dissolução do hidróxido de sódio e do silicato de sódio na formação do geopolímero.....	34
Figura 8 - Modulo de elasticidade e resistência à compressão x razão atômica Si/Al do geopolímero.....	36
Figura 9 - Aparência do geopolímero exposto à solução de ácido sulfúrico.....	38
Figura 10 - Influência das temperaturas de cura na resistência à compressão do geopolímero a base de metacaulim.....	41
Figura 11 - Exemplos do concreto E-Crete™ na Austrália (a) a laje residencial, (b) painéis externos pré-moldados, (c) uma calçada fundida no local e (d) um muro de contenção em torno de uma ponte rodoviária.....	44
Figura 12 - Etapas do processo de caustificação.	48
Figura 13 - TGA, DTA e corrente de íons da lama de cal.....	50
Figura 14 - Composição do ligante álcali ativado	57
Figura 15 - Fluxograma do presente estudo.	58
Figura 16 - Metacaulim.	61
Figura 17 - a) Silicato de sódio e b) Hidróxido de sódio.....	62
Figura 18 - DRX do metacaulim.	63
Figura 19 - Metodologia de tratamento térmico dos grits (continua).....	66
Figura 20 - Pontos axiais, fatoriais e centrais.....	68
Figura 21 - Resfriamento de solução alcalina ativadora.....	73
Figura 22 - Homogeneização das pastas no misturador planetário. a) proporção com 100% de metacaulim b) proporção com 50% de GTT e 50 % de metacaulim.....	74
Figura 23 – a) molde dos cubos do ensaio a compressão b) molde prismático do ensaio de absorção de água, índice de vazios e massa específica.	74
Figura 24- Moldes selados com filme plástico.....	75
Figura 25 - Ensaio de resistência à compressão.	75

Figura 26 - Ensaio de espalhamento.....	76
Figura 27 - Equipamento para realizar a análise de DRX.	77
Figura 28 - Equipamento utilizado para realizar a microscopia eletrônica de varredura.	78
Figura 29 – Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) do grs <i>in natura</i> e tratado termicamente.....	81
Figura 30 - DRX do grs <i>in natura</i> e tratado termicamente a 920 °C durante 5,75 h.	83
Figura 31 – Mini abatimentos dos geopolímeros de referência.....	86
Figura 32 – Mini abatimento dos LAA com 25% de GTT.....	87
Figura 33 - Mini abatimento dos LAA com 50% de GTT.	87
Figura 34 – Mini abatimento do geopolímero e dos ligantes álcali ativados com proporção de ativadores de 0,6 ou 0,7 e tempo de cura de 14 dias.	88
Figura 35 – Resistência à compressão dos geopolímeros de referência.....	89
Figura 36 – Pulverulência dos corpos de prova no momento da desmoldagem.	90
Figura 37 – Resistência à compressão dos LAA com 25% de GTT.	90
Figura 38 – Grande deformação sob compressão do corpo de prova da proporção de n° 16.	91
Figura 39 – Resistência à compressão dos LAA com 50% de GTT.	92
Figura 40 - Resistência à compressão das pastas com ativadores de 0,6 ou 0,7 e 14 dias de cura.	93
Figura 41 - Gráfico de teia das razões molares de óxidos dos experimentos do PEX	95
Figura 42 - Gráfico de teia das razões molares de óxidos dos experimentos complementares ao PEX.....	96
Figura 43 - Absorção de água dos geopolímeros de referência.....	97
Figura 44 - Absorção de água dos LAA com 25% de GTT.	98
Figura 45 - Absorção de água dos LAA com 50% de GTT.	98
Figura 46 – Absorção de água do geopolímero de referência e dos ligantes álcali ativados com proporção de ativadores entre 0,6 e 0,7 e tempo de cura de 14 dias.	99
Figura 47 - Massa específica do geopolímero de referência.	100
Figura 48 - Massa específica dos LAA com 25% de GTT.....	100
Figura 49 - Massa específica dos LAA com 50% de GTT.....	101
Figura 50 – Massa específica do geopolímero e dos ligantes álcali ativados com proporção de ativadores de 0,6 ou 0,7 e tempo de cura de 14 dias.....	102
Figura 51 - DRX dos geopolímeros de referência.....	104
Figura 52 - DRX das pastas com 25% de GTT.	105

Figura 53 - DRX das pastas com 50% e 67% de GTT.....	106
Figura 54 - DRX das pastas complementares ao PEX.	107
Figura 55 - MEV com ampliação de 500x das pastas do PEX (continua).	108
Figura 56 - MEV com ampliação de 500x das pastas complementares ao PEX.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do Metacaulim.	28
Tabela 2 - Razões molares entre os reagentes da mistura propostos por Davidovits e Goldoni.	36
Tabela 3 - Taxas de emissão de CO ₂ dos componentes do geopolímero.	45
Tabela 4 - Composição química dos resíduos grits.	49
Tabela 5 - Análise qualitativa das fases cristalinas presentes no Metacaulim.	63
Tabela 6 - Composição do grits <i>in natura</i>	64
Tabela 7 – Composição do metacaulim.....	64
Tabela 8 - Teor de umidade dos grits	64
Tabela 9 - Faixa experimental das pastas e as variáveis analisadas.	69
Tabela 10 - Matriz do Planejamento Experimental (PEX) das pastas.....	71
Tabela 11 – Pastas complementares ao PEX.....	72
Tabela 12 - Resultados obtidos no tratamento térmico dos grits na mufla.....	80
Tabela 13 - Teor de CaO dos grits calculado pela TGA	81
Tabela 14 - FRX do GTT.	82
Tabela 15 – Códigos ICSD e fases mineralógicas identificadas no grits.	83
Tabela 16 - Matriz do PEX.....	84
Tabela 17 - Matriz de pontos escolhidos pelo autor de forma complementar ao PEX.	85
Tabela 18 - Razões molares de óxidos dos experimentos resultantes do PEX.....	94
Tabela 19 - Razões molares de óxidos dos experimentos complementares ao PEX.....	95
Tabela 20 - Análise qualitativa das fases cristalinas presentes nas pastas analisadas.	108

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Abreviatura e nomes dos compostos utilizados para descrever a polimerização.	31
Quadro 2 - Quadro geral das aplicações dos geopolímeros.....	42
Quadro 3 - Resumo das principais pesquisas com grits e cales (continua).	55
Quadro 4- Quadro resumo dos ensaios e análises realizadas (continua).	59

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

SÍMBOLOS

Al - Alumínio

Al₂O₃ - Óxido de alumínio (alumina)

CaO - Óxido de cálcio

Ca(OH)₂ - Hidróxido de cálcio

CO₂ - Dióxido de carbono

FeO - Óxido de ferro

H₂O - Água

K - Potássio

K⁺ - íon de potássio

KOH - Hidróxido de potássio

Mg - Magnésio

Na - Sódio

Na⁺ - Íon de sódio

Na₂CO₃ - Carbonato de sódio

Na₂SO₄ - Sulfato de sódio

Na₂SiO₃ - Silicato de sódio

Na₂O - Óxido de sódio

NaOH - Hidróxido de sódio

O – Oxigênio

OH⁻ - Íon hidroxila

R_c - Resistência à compressão

Si - Silício

Si⁴⁺ - Íon de silício

SiO₂ - Dióxido de silício

TiO₂ - Dióxido de titânio

ABREVIATURAS

C-A-S-H - gel de silicato de cálcio, alumínio e sódio hidratado

C-S-H - gel de silicato de cálcio hidratado

N-A-S-H - gel de aluminossilicatos de sódio hidratado

PEX - Planejamento experimental

T.C. - Tempo de cura

GTT – Grits tratado termicamente

LAA – Ligante álcali ativado

SIGLAS

DRX - Difração de raio-X

EDS - *Energy dispersive spectrometer* (Espectroscopia de energia dispersiva)

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

FECIV - Faculdade de Engenharia Civil

UFU - Universidade Federal de Uberlândia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS	19
1.1.1 <i>Objetivo geral</i>	19
1.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	19
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 GEOPOLÍMEROS E LIGANTES ALCALI ATIVADOS	20
2.1.1 <i>Contextualização</i>	20
2.1.2 <i>Ativação alcalina dos geopolímeros e ligantes álcali-ativados</i>	22
2.1.3 <i>Silicato de Sódio (Na_2SiO_3)</i>	23
2.1.4 <i>Hidróxido de Sódio (NaOH)</i>	24
2.1.5 <i>Precursor metacaulim e suas características</i>	26
2.1.6 <i>Polimerização dos ligantes álcali-ativados e geopolímeros</i>	29
2.1.7 <i>Dosagem e razões molares para produção dos geopolímeros</i>	35
2.1.8 <i>Resistência dos geopolímeros e dos LAA frente aos ambientes agressivos</i>	37
2.1.9 <i>Desempenho mecânico e cura na ativação alcalina</i>	39
2.1.10 <i>Emprego e vantagens dos geopolímeros e LAA na construção civil</i>	41
2.2 RESÍDUOS GRITS	46
2.2.1 <i>Geração dos resíduos</i>	46
2.2.2 <i>Composição química dos grits</i>	49
2.2.3 <i>Propriedades físicas e desempenho de materiais produzidos com grits</i>	49
2.2.4 <i>Ativação térmica dos grits</i>	51
2.2.5 <i>Aplicação dos grits e dregs como materiais de construção</i>	52
2.2.6 <i>Quadro resumo dos grits</i>	55
3 MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL	57
3.2 ENSAIOS E ANÁLISES REALIZADAS	59
3.3 MATERIAIS	61
3.3.1 <i>Metacaulim</i>	61
3.3.2 <i>Solução ativadora de Silicato de sódio, Hidróxido de Sódio e Água</i>	61
3.3.3 <i>Grits</i>	62

3.4 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	62
3.4.1 <i>Difração de Raios X do metacaulim</i>	62
3.4.2 <i>Fluorescência de Raios X (FRX) dos grits in natura e do metacaulim</i>	63
3.4.3 <i>Teor de umidade dos grits</i>	64
3.4.4 <i>Massa específica e superfície específica dos grits</i>	64
3.4.5 <i>Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) dos grits</i>	65
3.5 TRATAMENTO TÉRMICO DO RESÍDUO GRITS	65
3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	67
3.7 PRODUÇÃO, MOLDAGEM E CURA DO LIGANTE ÁLCALI ATIVADO (LAA)	73
3.8 ENSAIOS	75
3.8.1 <i>Ensaio de compressão</i>	75
3.8.2 <i>Mini abatimento</i>	76
3.8.3 <i>Absorção de água, índice de vazios e massa específica</i>	76
3.8.4 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	77
3.8.5 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)</i>	78
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.1 METACAULIM	79
4.2 GRITS	79
4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DOS GRITS	79
4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – ANÁLISE GLOBAL	83
4.5 MINI ABATIMENTO	86
4.6 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	88
4.7 RAZÕES MOLARES DE ÓXIDOS	94
4.8 ABSORÇÃO DE ÁGUA	97
4.9 MASSA ESPECÍFICA	99
4.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	102
4.11 MEV E EDS	108
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	112
5.1 CONCLUSÕES	112
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

1 INTRODUÇÃO

A demanda por cimento Portland entre 1990 e 2014 apresentou elevação de 26 Mt para 71 Mt (273%). Na etapa de combustão e descarbonatação para produção desse ligante há significativa liberação de gases-estufa, principalmente o CO₂ (ROADMAP, 2019).

Segundo Gonçalves (2014) a indústria do cimento Portland, devido à sua metodologia de fabricação e enorme escala, é responsável por cerca de 5 a 8% das emissões de CO₂. Roadmap (2020) e Davidovits (1994) relatam que a produção de 1 tonelada de cimento Portland libera cerca de 0,56 t de CO₂ para a atmosfera devido às reações químicas e 0,40 t de CO₂ devido aos combustíveis utilizados no forno, simplificada, a produção de 1 t de cimento Portland emite aproximadamente 1 t de CO₂. Diretrizes e compromissos foram estabelecidos para tentar limitar o aumento das temperaturas neste século a menos de 2°C. Mustafa (2011) salienta que cerca de 95% de todas as emissões de CO₂ de um metro cúbico de concreto são provenientes da fabricação de cimento Portland. Além disso, a produção de cimento Portland não só tem um elevado consumo de energia como também um consumo significativo de recursos naturais.

O excesso de CO₂ na atmosfera gera aumento da temperatura do planeta, chuvas ácidas, acidificação dos oceanos, derretimento das calotas polares entre outros. O Acordo de Paris (2015) visa reduzir no Brasil a taxa de emissão carbônica do cimento de 0,56 para 0,38 t de CO₂ /t de cimento até 2050. Segundo Kim e Lee (2020) a redução da emissão de CO₂, comparando geopolímeros com cimento Portland, varia de 9% a 97%, dependendo do projeto de mistura de aglutinante ativado por álcalis, das condições de cura especificadas, da natureza do sistema de cimento selecionado como referência, dos parâmetros geográficos que cercam os materiais, do fornecimento e do transporte.

O impacto ambiental dos geopolímeros são causados pela produção dos ativadores, principalmente o silicato de sódio, que é mais comumente produzido a partir de carbonato de sódio e sílica em alta temperatura. Esse processamento de alta temperatura traz associados consumo de energia e emissões de CO₂ que devem ser atribuídos ao ativador de silicato utilizado. No entanto, como as misturas são compostas também por precursores, as emissões de CO₂ por tonelada de ligante ainda são muito inferiores se comparadas às emissões geradas no processo de produção do cimento Portland.

Os geopolímeros são materiais conhecidos há aproximadamente 70 anos, seus estudos foram aprofundados, principalmente pelo químico Davidovits, possuindo excelente

desempenho mecânico, resistência elevada a ácidos, bases, sais, ao fogo e bom desempenho térmico (DUXSON, 2007). Já os ligantes álcali ativados são materiais com menos estudos realizados. Entretanto, ambos não possuem normatizações e são relativamente novos, estudos mais aprofundados desses materiais são necessários para que eles se consolidem como material de construção.

De acordo com dados do Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), apesar de 30% de todo o lixo produzido no Brasil ter potencial de reaproveitamento, apenas 3% de fato é reaproveitado ou reciclado. Esses números revelam que há grandes prejuízos tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico e social (FRAQMAQ, 2018).

Mandeep, Gupta e Shukla (2020) afirmam que o centro das atenções das indústrias de papel e celulose está mudando para a geração de papel ambientalmente sustentável por causa da geração de uma grande quantidade de resíduos. Gonçalves (2014) expõe que o processo mais usual para produção do papel é por via química sendo denominado processo ao sulfato ou Kraft. Nesse processo geram-se no fundo do apagador de cal, grânulos compostos principalmente por CaCO_3 que não reagiram na recuperação de produtos químicos, os quais são denominados de grits.

Estudos científicos mostram que o tratamento térmico dos grits em mufla produz material com elevado teor de óxido de cálcio. Sabe-se materiais ricos em óxido de cálcio podem ser misturados àqueles ricos em aluminossilicatos e água formando o gel C-A-S-H nos ligantes álcali ativados.

Desse modo, um novo campo de estudo é aberto com a possibilidade de utilização desses resíduos como materiais precursores para formação de ligantes álcali ativados. Este trabalho inicia o estudo da utilização dos grits na produção de ligantes alternativos, podendo contribuir para a redução da extração de matéria prima não renovável, redução do consumo de energia para produção de materiais ligantes, aproveitamento e valorização desse subproduto da indústria de papel e celulose.

Apesar dos benefícios até aqui elencados dos ligantes alcalinos, existem barreiras que permanecem para poder consolidá-los como materiais de construção, em particular: falta de nomenclatura uniforme para geopolímeros e ligantes álcali ativados; falta de normatizações e padrões; custos mais elevados que o cimento Portland; o tratamento especial requerido dos ativadores devido a sua alta corrosividade; a natureza conservadora da construção e indústria de produtos de construção em relação a novos produtos.

A quantidade de análises laboratoriais utilizando geopolímeros com incorporação de resíduos grits é reduzida (ver Quadro 3) e estudos mais aprofundados precisam ser realizados para compreender melhor o desempenho desse tipo de mistura, a fim de consolidá-la como material de construção. Quanto ao uso desse resíduo como material base para ligantes álcali ativados, não foram encontrados estudo na literatura.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 *Objetivo geral*

O objetivo desse trabalho é verificar a possibilidade de uso dos resíduos grits tratados termicamente, provenientes da indústria de papel e celulose, na produção de ligantes álcali ativados. Vislumbra-se encontrar possível aplicação para esses resíduos na construção civil, gerando valor agregado no processo produtivo de papel e celulose.

1.1.2 *Objetivos específicos*

- Tratar o resíduo e analisar a possibilidade de seu uso como material base para ligantes álcali ativados;
- Comparar o desempenho dos geopolímeros com as pastas álcali ativadas produzidas com diferentes teores de resíduo;
- Contribuir na criação de ligantes alternativos para a composição de pastas;

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos, organizados da seguinte forma:

- Capítulo 1 – Introdução;
- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica;
- Capítulo 3 – Materiais e Métodos;
- Capítulo 4 – Resultados e Discussões;
- Capítulo 5 – Conclusão;
- Referências Bibliográficas;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GEOPOLÍMEROS E LIGANTES ALCALI ATIVADOS

2.1.1 Contextualização

Em 1940 Purdon utilizou escória de alto forno com NaOH. Seus resultados o levaram a concluir que hidróxidos álcalis agiam como catalisadores (ROY, 1999). Davidovits (1991) vivenciou a sequência de vários incêndios catastróficos na França em 1970/73 e lhe foi útil realizar pesquisas sobre novos materiais resistentes ao calor na forma de 'materiais plásticos' não inflamáveis e os geopolímeros foram o resultado desta pesquisa. Eles apresentaram resistências máximas de 90 MPa e chegaram a suportar temperaturas de 1100 °C, enquanto os concretos convencionais apresentaram resistência máxima de 50 MPa e suportaram temperaturas de 700 °C.

Mais de 65% da crosta terrestre consiste de materiais à base de Al-Si e uma grande gama destes materiais podem servir como fonte para a síntese de geopolímeros (XU e VAN DEVENTER, 2000, *apud* BIGNO, 2008).

Na década de 1950, Victor Glukhovsky foi o primeiro a investigar argamassas utilizadas na Roma Antiga e em construções egípcias. Ele concluiu que as argamassas eram compostas de aluminossilicatos de cálcio hidratado (assim como o cimento Portland) e fases cristalinas de analcite, pedra natural que explicaria a durabilidade das construções. Glukhovsky manifestou interesse pelo processo de transformações geológicas de algumas rochas vulcânicas em zeólitos, processo que ocorre em condições de baixa temperatura e pressão. Concluiu-se que os cimentos antigos eram constituídos majoritariamente por uma matriz de natureza zeolítica e realçou a sua durabilidade. Desenvolveu então um material com propriedades cimentícias que denominou “solo-cimento”, “solo” por se assemelhar a uma rocha natural e “cimento” pela sua capacidade ligante. A partir disso, desenvolveu novas pastas denominadas solo-cimento, obtidas por meio de aluminossilicatos do solo e resíduos industriais altamente alcalinos. Em 1965 pela primeira vez foi mencionado o termo "cimento alcalino" (ROY, 199; GONÇALVES, 2014).

Em 1979, Joseph Davidovits introduziu e patenteou o termo “geopolímero” e descreveu-o como um polímero mineral resultante da geossíntese, com elevada dureza,

durabilidade e estabilidade térmica. Pastas foram obtidas pela álcali ativação do Metacaulim e nomeadas de geopolímeros. Joseph Davidovits relata ter ajustado o mesmo processo utilizado por romanos e egípcios. Para a designação química, ele sugeriu o termo polissialato, no qual sialato é uma abreviação para óxidos de aluminossilicatos. São polímeros porque polimerizam, condensam e endurecem a baixas temperaturas. Todavia, o prefixo “geo” os determina inorgânicos, rígidos, estáveis a altas temperaturas e não inflamáveis, sendo também chamados de polímeros inorgânicos (ROY, 1999).

Os geopolímeros são semelhantes aos zeólitos (aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos que contêm sódio, cálcio ou potássio) sintéticos em termos de composição química, uma vez que a sua formação ocorre pela reação em meio alcalino entre o alumínio e o silício inicialmente disponíveis na solução, formando-se complexos de polihidroaluminossilicatos.

No entanto, os geopolímeros e os zeólitos divergem no grau de ordem estrutural, ou seja, os zeólitos apresentam estrutura cristalina, enquanto os geopolímeros são amorfos ou semi-cristalinos.

Os materiais geopoliméricos apresentam inúmeras vantagens, entre as quais se destacam a elevada resistência mecânica, a elevada resistência a ácidos e a possibilidade de imobilização de materiais perigosos e tóxicos, o que lhes permite a aplicação em diferentes domínios.

Segundo Palomo *et al.* (1999), a ativação alcalina é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (parcialmente ou totalmente amorfa e/ou metaestável) em um composto bem compactado e cimentante.

Dentre as fontes dos aluminossilicatos para a formação de geopolímeros, destacam-se a bentonita, o caulim, as argilas, os solos e as concreções lateríticas (SOUZA, 2011). Entretanto, a caulinita proveniente do caulim é preferível devido ao seu elevado grau de pureza, às baixas reações de substituição isomórfica e a cor acinzentada.

Segundo Lecomte *et al.* (2006) a matriz dos geopolímeros contém apenas Si, Al e K ou Na decorrente da presença do metacaulim solubilizado por ativadores a base de hidróxido de sódio ou potássio. Já os ligantes álcali ativados diferenciam-se dos geopolímeros e dos demais cimentos devido à presença de CaO provenientes dos seus materiais utilizados como precursores. As concentrações molares de CaO/SiO encontram-se em torno de 0,3 a 0,7, mas são menores do que as concentrações de CaO/SiO do cimento Portland hidratado, que

apresenta razão molar de 1,7. Temuujin *et al.* (2009) afirmam que concentração de aproximadamente 3% de massa de cálcio nos álcali ativados atuam como um acelerador de pega e permitem que a cura ocorra à temperatura ambiente.

Os ligantes álcali ativados ainda carecem de estudos quanto as fases formadas, acredita-se que o cálcio pode formar tanto o gel C-A-S-H quanto o C-S-H com características semelhantes à polimerização ou à hidratação a depender da concentração de ativadores e de cálcio da mistura.

2.1.2 Ativação alcalina dos geopolímeros e ligantes álcali-ativados

A polimerização consiste numa reação em meio altamente alcalino entre a sílica e a alumina, originando materiais inorgânicos com ligações do tipo Si-O-Al-O. Segundo Vargas (2006) se a concentração de OH^- é suficientemente alta, as ligações vítreas de sílica-alumina serão rapidamente “quebradas” e será produzido um grande número de grupos ativos. Por isso o valor do pH do ambiente aquoso é fator importante para a ativação. Geralmente tem-se a seguinte composição:

- **Precusores:** metacaulim, sílica ativa ou cinzas volantes;
- **Ativador:** silicato de sódio (ou potássio) + hidróxido de sódio (ou potássio);
- **Geopolímero:** ativador (composto altamente alcalino) + precursor (fonte de aluminosilicato);
- **Ligante álcali ativado:** ativador (composto altamente alcalino) + precursor (fonte de aluminosilicato) + materiais ricos em CaO.

Segundo Matos (2018) e Livi (2013) as soluções ativadoras são predominantemente constituídas de metais alcalinos e alcalinos terrosos (ambos representados pela letra M) e são classificadas quanto à natureza por meio da sua composição química em:

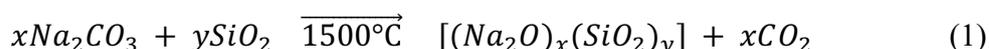
- Álcalis cáusticos ou hidróxidos: MOH;
- Sais não silicatos fracamente ácidos: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF;
- Silicatos: $M_2O \cdot nSiO_2$;
- Aluminatos: $M_2O \cdot nAl_2O_3$;
- Aluminossilicatos: $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$;
- Sais não silicatos fortemente ácidos: M_2SO_4 .

Dentre os ativadores mais utilizados estão os hidróxidos de sódio ou de potássio; o carbonato de sódio; os silicatos de sódio ou de potássio e ainda misturas destes compostos (MATOS, 2018).

Em termos do custo por m³, os ligantes álcali ativados são mais dispendiosos financeiramente do que as pastas a base de cimento Portland. A explicação reside fundamentalmente no custo mais oneroso dos ativadores alcalinos, cotações resultam em um custo de R\$ 25,00/kg (ou US\$ 4,59/kg) de hidróxido de sódio e R\$ 32,00/kg (ou US\$ 5,87/kg) de silicato de sódio com razão Si/Al=2,00 (05/2021). Portanto, necessita-se melhorar o desempenho dos ativadores existentes, quer em termos das suas propriedades físicas, quer em termos do seu custo, por meio de melhorias na economia de sua produção (MATOS, 2018). No entanto, é importante ressaltar que havendo demanda e consumo em massa desses produtos, o custo tende a ser mais baixo.

2.1.3 Silicato de Sódio (Na_2SiO_3)

Martines (1995) afirma que o silicato de sódio é obtido por fusão alcalina, onde o carbonato de sódio (barrilha) e a areia reagem em fornos à temperatura de 1500°C, conforme a Equação 1.



As estruturas e as estabilidades dos compostos presentes no silicato de sódio solúvel são complexas. A distribuição dos compostos é governada por dois equilíbrios interdependentes: ácido-base e polimerização-despolimerização.

O silicato de sódio funciona como uma fonte adicional de sílica para a matriz do ligante álcali ativado, contribuído com a reação de ativação alcalina e, conseqüente, formação da fase gel. Livi (2013) ressalta que o silicato de sódio utilizado na solução alcalina aumenta a disponibilidade de sílica para policondensação, dispensando assim a cura térmica e ainda proporciona resultados superiores de resistência mecânica.

A utilização exclusiva da solução alcalina de hidróxido de sódio em argamassas álcali ativadas com um precursor que não possua quantidades significativas de alumínio e silício, não melhora as propriedades mecânicas, devido à ausência de silicato na solução de ativação. Sendo assim, ao utilizar uma solução alcalina composta de hidróxido de sódio e silicato de sódio, obtiveram-se melhores magnitudes de resistência mecânica do que nas condições

ativadas somente por hidróxido de sódio. Nesse caso, utilizou-se a mesma temperatura, metodologia de cura e idade de análise das duas argamassas com a presença ou não do silicato de sódio para obtenção dos resultados (TASHIMA *et al.*, 2012, *apud* MATOS, 2018).

Matos (2018) desenvolveu um silicato de sódio alternativo ao comercial por meio da reação entre a sílica amorfa e o hidróxido de sódio e relatou que o resultado final varia em função da temperatura do meio e do tempo de reação desses dois materiais. Esse estudo foi realizado a fim de obter um ativador sem emissão de CO₂ e os resultados mostraram que é possível utilizá-lo na ativação de ligantes álcali ativados.

Pinto (2006) relata que o silicato de sódio também pode ser obtido por meio da dissolução do hidróxido de sódio com a sílica conforme Equação 2. Qualquer dos silicatos alcalinos, solúveis em água, dispõe desde o início de uma quantidade de sílica solubilizada disponível para reagir com o alumínio tetraédrico do metacaulim ou constituir mais rapidamente os pontos de nucleação que originam a matriz geopolimérica.



2.1.4 Hidróxido de Sódio (NaOH)

Quantiq (2020) relata que vários seguimentos utilizam o NaOH em seus processos industriais, destacam-se os setores de: papel e celulose, alumínio, sabões, detergentes e alimentos. Suas inúmeras possibilidades de aplicação tornam a substância essencial para o mercado industrial.

O hidróxido de sódio (NaOH) é utilizado no processo químico de polpação da celulose denominado sulfato (kraft), sendo um dos principais agentes combinado com o sulfeto de sódio (Na₂S) para obter a dissolução da lignina e a liberação das fibras de celulose (FARIAS, 2015). Utiliza-se o hidróxido de sódio também na produção de biodiesel.

Segundo Provis (2017) e Quantiq (2020) o hidróxido de sódio (ver Figura 1) e o cloro são extraídos por meio de reações de eletrólise de soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl – salmoura), tal como a água do mar. A abundância de matéria prima lhe proporciona a capacidade de atender uma demanda global.

A capacidade mundial de produção de NaOH é de 80 milhões de toneladas em base seca (teor ativo do produto na solução líquida). Em relação a produção da matéria-prima, cerca de 50% do volume de soda cáustica é produzido na Ásia, principalmente na China,

Coréia e Japão; 17% no Golfo dos EUA; e o restante em outras regiões. Mesmo tendo a maior capacidade, a produção da soda cáustica na Ásia é realizada por diversas empresas, com capacidade média de 500 mil toneladas cada. No Brasil, a produção é de cerca de 1,2 milhões de toneladas, o que representa 60% do volume consumido no país - aproximadamente 2 milhões de toneladas. Os 40% restantes são importados do Golfo dos EUA, região que estabelece a dinâmica de preços e tendências para o mercado latino-americano (QUANTIQ, 2020). Nota-se que o Brasil tem uma demanda por hidróxido de sódio elevada, inferior à sua capacidade produtiva, necessitando de mais plantas destinadas a produção desse composto, visto que a matéria prima (água do mar) necessária à produção do NaOH é abundante na costa brasileira.

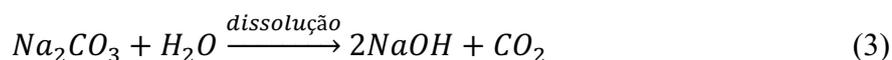
Zhang (2014) relata que o componente mais crítico em termos de impactos ambientais de um material geopolimérico é o ativador alcalino. A produção de álcalis é um processo que consome muita energia; por exemplo, a energia necessária para a produção do hidróxido de sódio (seco) é 14,9 GJ/t e para o silicato de sódio é de 5,4 GJ/t (solução com conteúdo de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 48% em massa). O volume de CO_2 emitido depende muito da metodologia produtiva utilizada. No entanto, a quantidade do ativador geralmente é a menor possível na formulação de um geopolímero, desse modo os benefícios ambientais dos geopolímeros ainda sim são muito atraentes.

Figura 1 - Hidróxido de sódio (soda cáustica).



Fonte: Silva, 2020.

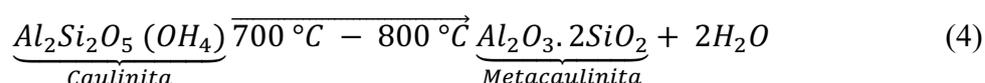
Pinto (2006) relata que o hidróxido de sódio também pode ser obtido por meio da dissolução do carbonato de sódio em água conforme a Equação 3.



2.1.5 Precursor metacaulim e suas características

Segundo Livi (2013) as principais fontes de silício e alumínio (precursores) para geopolímeros são o caulim, o metacaulim, cinzas volantes, cinza pesada, minerais naturais diversos e escória de alto forno. Destes, os mais utilizados são o metacaulim, a cinza volante e a escória de alto-forno, sendo que alguns grupos de pesquisa optam pelo metacaulim devido à melhor solubilização no meio alcalino, facilidade de controle da razão Si/Al e coloração próxima a acinzentada com leve tonalidade marrom. O custo elevado (aproximadamente R\$ 30,00/kg em 05/2021 ou US\$ 5,50/kg) inibe o seu emprego em massa. Porém, o avanço dos estudos desse material e a consolidação como material de construção pode levar a redução dos seus custos de aquisição.

Metacaulim é uma classe de materiais pozolânicos obtida por meio da calcinação de argilominerais cauliníticos, normalmente chamado de caulim e decorrente de desidroxilação. O termo caulim faz referência à mistura de diferentes variedades polimórficas da caulinita, sendo a mais comum a própria caulinita e haloisita, que quando convertidas a metacaulim são denominadas, respectivamente, metacaulinita e metahaloisita. A conversão de caulim em metacaulim é apresentada na Equação 4 (NITA *et al.* 2004).

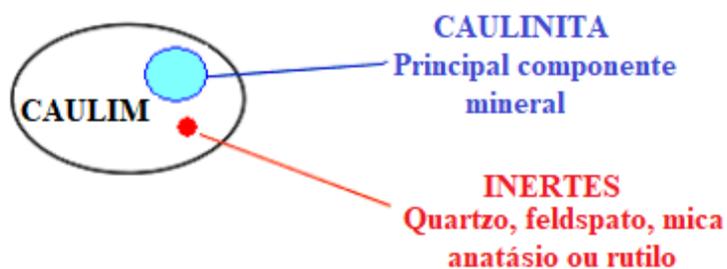


O caulim é uma argila composta principalmente do mineral caulinita, além de quartzo; feldspato; mica; anatásio ou rutilo (BIGNO, 2008). Segundo Kim e Lee (2020) o caulim pode ser extraído diretamente como um mineral puro ou proveniente de forma menos pura de rejeitos de minas ou resíduos da indústria de papel. Provis (2017) relata que os recursos disponíveis para produção do caulim como argilas, solos lateríticos (ricos em óxidos de ferro e alumínio) e vulcânicos existem em quantidades suficientes para uma demanda global. Essas diferentes fontes induzem diferenças no tamanho, pureza e cristalinidade das partículas e propriedades que influenciam a reatividade. Geralmente, o metacaulim comercial é derivado de depósitos de argila de alta pureza.

A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é um aluminossilicato formado por tetraedros de silício e octaedros de alumínio unidos por ligações de oxigênio (SILVA, 2009). No Brasil, é encontrada em jazidas minerais da região Nordeste e outros estados como, Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul, todos com exploração industrial e comercial (MATOS, 2018).

A estrutura da caulinita é constituída por átomos que apresentam ligações covalentes (fortes) entre si, com baixa reatividade. Desta forma, para a caulinita se transformar em metacaulinita (material amorfo e reativo) é necessário fornecer energia na forma de calor (calcinação) nas temperaturas entre 700 °C e 800 °C, resultando na perda da hidroxila (desidroxilação) e no colapso e desordem da sua estrutura, sem a cristalização dos óxidos resultantes (NASCIMENTO, 2009). A Figura 2 ilustra a composição do caulim.

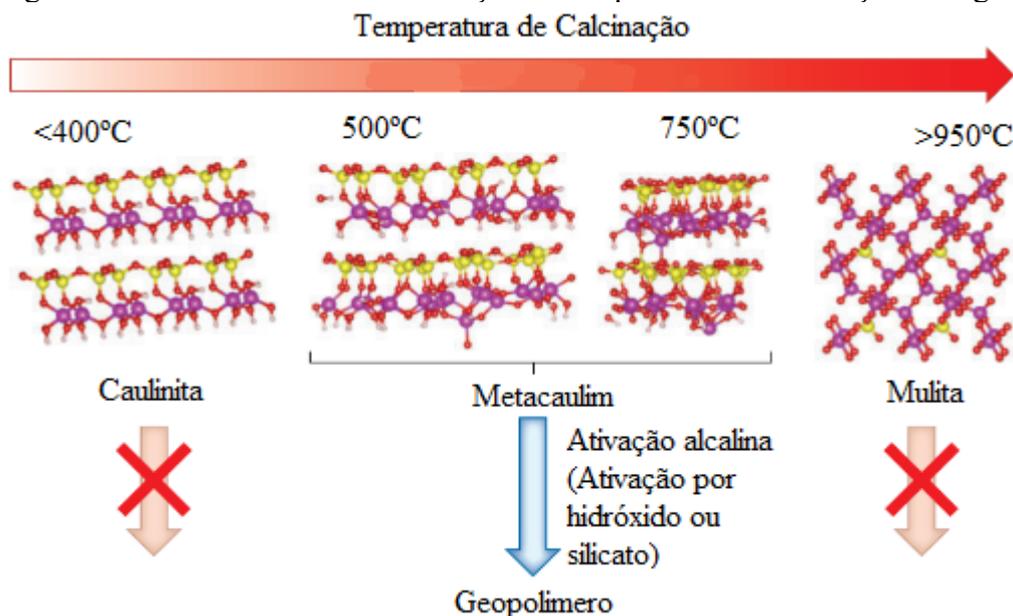
Figura 2 - Principais componentes do Caulim.



Fonte: Bigno, 2008.

Temperaturas de calcinação menores que 400 °C não resultam em transformação de fase, já entre 500 e 650 °C, tem-se uma deficiência na perda de hidroxila. A temperatura ideal para a calcinação da caulinita é de 750 °C por 6 horas, a Figura 3 ilustra os produtos formados conforme as temperaturas usadas.

Figura 3 - Produtos formados em função da temperatura de calcinação de argilas.



Fonte: Kim, 2020.

O processo visa remover apenas os grupos estruturais de hidroxila e criar instabilidade química pela mudança do número de coordenação do alumínio, de seis para quatro. Temperaturas maiores que 950 °C resultam em transformações de fase, passando o metacaulim para uma mistura de mulita, cristobalita e sílica-alumina. Estas transformações de fase são indesejáveis, já que promovem o rearranjo dos átomos sob configurações de mais baixa energia, ou seja, ocorre cristalização do material, o que acarreta baixa reatividade quando utilizado para sintetizar o geopolímero (BIGNO, 2008).

O metacaulim é estudado devido às suas elevadas propriedades pozolânicas e seu elevado grau de pureza, devido às baixas reações de substituição isomórfica (NASCIMENTO, 2009). Na Tabela 1 tem-se a composição química do metacaulim encontrada por Matos (2018), confirmando a preponderância de aluminossilicatos (SiO_2 e Al_2O_3).

Tabela 1 - Composição química do Metacaulim.

Componentes	CaO	K ₂ O	MgO	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	Rb ₂ O	Al ₂ O ₃	Outros
Percentual	0,47	3,07	0,89	0,1	51,2	4,93	2,83	0,07	0,02	36,18	0,24

Fonte: Matos, 2018.

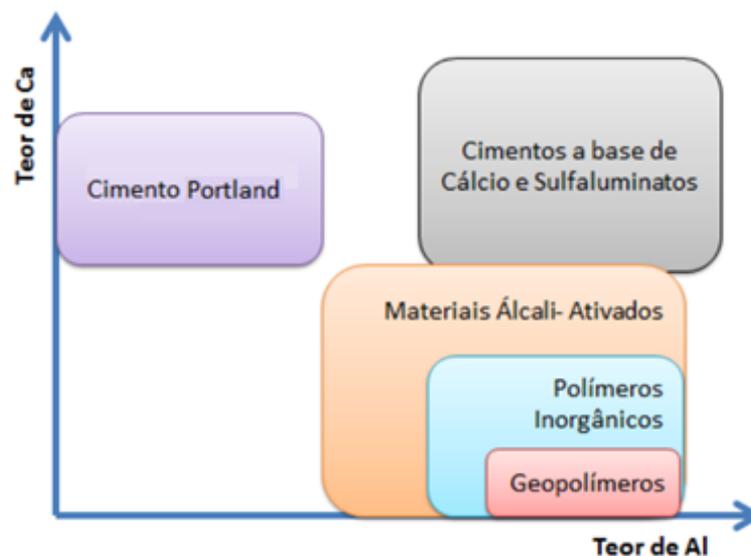
2.1.6 Polimerização dos ligantes álcali-ativados e geopolímeros

Pacheco-Torgal *et al.* (2015) relatam que os ligantes álcali ativados são formados pela reação dos compostos alcalinos com os constituintes amorfos ou vítreos presentes no material precursor e, baseando-se na sua natureza em termos dos óxidos majoritários (CaO-SiO₂-Al₂O₃). Os ligantes álcali ativados foram classificados em duas categorias principais: (1) alto teor de cálcio e (2) aluminossilicatos com baixo teor de cálcio. Assim, o padrão de ativação alcalina correspondente a categoria (1) dispõe da ligação alcalinas (Na, K) 2O-CaO- Al₂O₃-SiO₂-H₂O. Já para o segundo sistema, são as ligações alcalinas (Na, K) 2O-Al₂O₃- SiO₂-H₂O.

As terminologias dos ligantes álcali ativados e geopolímeros são discutidas por alguns autores (PACHECO-TORGAL; DAVIDOVITS, 1994). Lecomte *et al.* (2006) descrevem os ligantes álcali ativados como parte dos precursores ricos em CaO e os geopolímeros pertencente aos aluminossilicatos rico em SiO₂ e Al₂O₃ e baixo teor de CaO.

Basicamente, existem três terminologias que são mais utilizadas como palavras chaves, ligantes álcali ativado, polímero inorgânico e geopolímero, conforme Figura 4.

Figura 4 - Representação dos teores de Ca e Al de alguns ligantes.



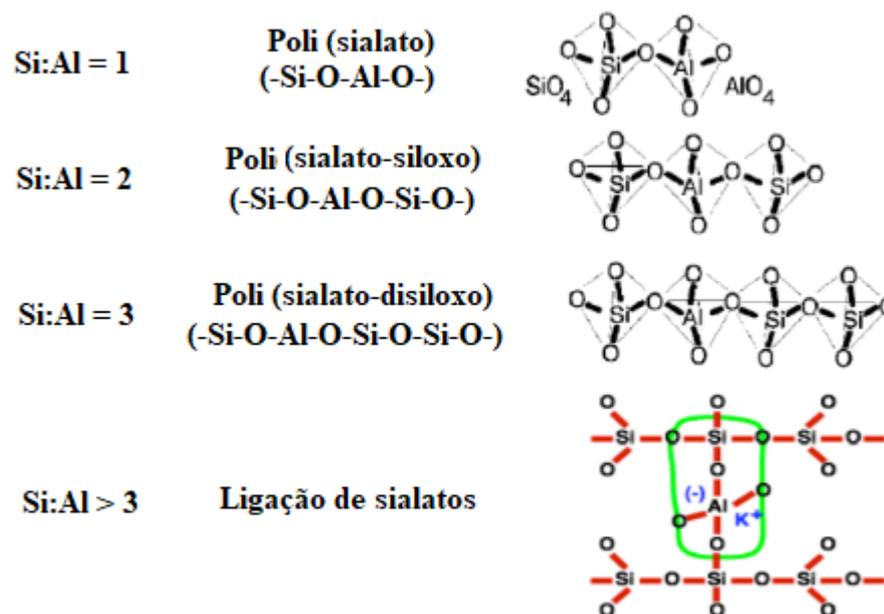
Fonte: Vickers, van Riessen e Rickard (2015).

Sabe-se que o mecanismo de formação do geopolímero envolve a dissolução de um ou mais materiais sólidos fonte de Al₂O₃ e SiO₂, em uma solução alcalina ativadora. Após essa dissolução ocorre a policondensação e formação de uma rede tridimensional de tetraedros de SiO₄ e AlO₄ que, ligados alternadamente, compartilham todos os oxigênios dos

vértices (MATOS, 2018). A carga negativa do Al no estado de coordenação IV deve ser balanceada por íons positivos, tais como Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+ (DAVIDOVITS, 1991). Segundo Vargas (2006) os cátions não constituem a estrutura dos polissialatos, mas apenas encontram-se presentes na cavidade das estruturas para neutralizar a carga negativa em excesso do tetraedro AlO_4 .

Davidovits (1994) convencionou a nomenclatura de “sialato” para classificar os geopolímeros e disse que esta rede tridimensional de tetraedros pode ser de três tipos, de acordo com o arranjo atômico: poli (sialato) ($-Si-O-Al-O-$), poli (sialato-siloxo) ($Si-O-Al-O-Si-O$) e poli (sialato-disiloxo) ($Si-O-Al-O-Si-O-Si-O$). Por conta disso, os geopolímeros também são conhecidos como polissialatos. O sialato é a abreviatura de silico-oxo-aluminato e uma proposta de nomenclatura para as estruturas dos geopolímero (DAVIDOVITS, 1991). A Figura 5 ilustra essas estruturas.

Figura 5 - Estrutura dos Sialatos.



Fonte: Davidovits, 2002.

Kim e Lee (2020) afirmam que houve várias tentativas de reduzir o tempo de endurecimento do geopolímero, por exemplo, aumentando a temperatura de cura, utilizando matérias-primas com maior teor de CaO ou adição de vários compostos como Ca^{2+} e Mg^{2+} . Íons Ca^{2+} foram altamente eficazes para atingir o estado endurecido de forma rápida, mas diferentes hipóteses sobre a formação de gel C-A-S-H foram fornecidas sem evidência quantitativa suficiente sobre o mecanismo de consistência e reação final. No Quadro 1 tem-

se o nome dos compostos e as abreviaturas utilizadas para entendimento dos diferentes tipos de géis.

Quadro 1 - Abreviatura e nomes dos compostos utilizados para descrever a polimerização.

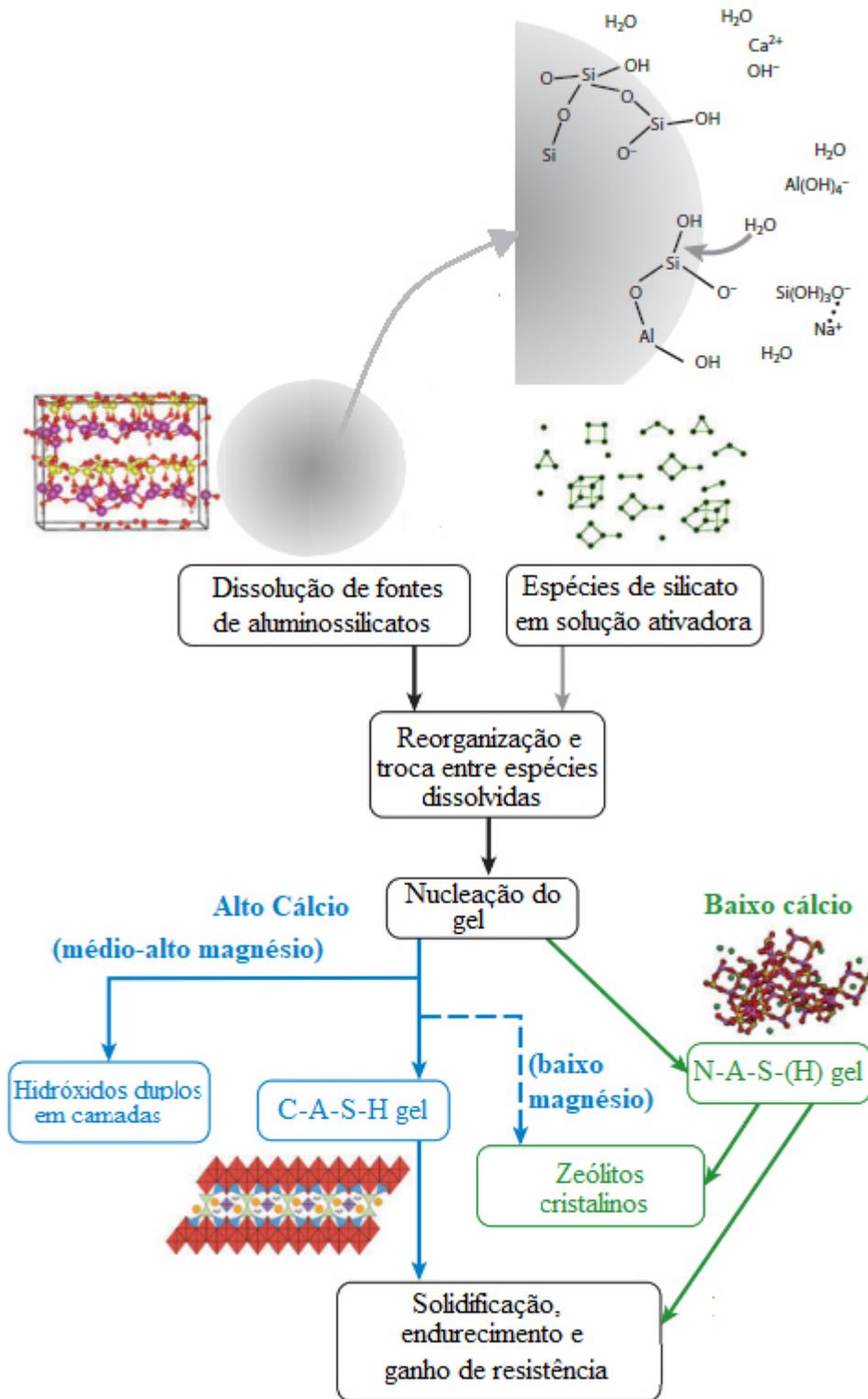
Nome do composto	Composição em óxidos	Abreviação
Sílica	SiO ₂	S
Alumina	Al ₂ O ₃	A
Óxido de cálcio	CaO	C
Óxido de sódio	Na ₂ O	N
Óxido de potássio	K ₂ O	K
Água	H ₂ O	H

Fonte: Provis, 2014.

Na geopolimerização com alto cálcio, os sistemas reagem de acordo com a via esquerda (azul) ilustrada na Figura 6, com a natureza dos produtos secundários determinada por teor de Mg, enquanto os sistemas com baixo teor de cálcio reagem de acordo com a via direita (verde), conforme a Figura 6. O papel principal do ativador alcalino é promover a reação que pode ser acelerada em diferentes concentrações de solução ativadora, permitindo que o material possa endurecer e desenvolver resistência dentro de horas a dias.

Provis (2013) afirma que precursores de aluminossilicato com baixo teor de cálcio, como cinzas volantes e metacaulim são mais comumente ativadas com soluções de hidróxido de sódio ou silicato e um pH relativamente alto é necessário para induzir a reação desses precursores.

Figura 6 - Detalhamento da geopolimerização.



Fonte: Provis, 2014.

Segundo Provis (2014) os géis do tipo N-A-S- H resultam em ligantes com excelente resistência química e térmica, enquanto os géis do tipo C-A-S-H proporcionam menor permeabilidade, menor porosidade e maior resistência mecânica, há interesse em sintetizar

ligantes nos quais esses dois tipos de gel podem coexistir e cada um possa contribuir para o desempenho do material resultante. Segundo Majidi (2009) a presença do alto teor de cálcio favorece: a precipitação do silicato de cálcio e o aumento da velocidade de dissolução das partículas de alumínio e silício na solução alcalina. Segundo Temuujin, Riessen e Williams (2009), outro aspecto que desperta o interesse nessa adição, relaciona-se com a capacidade de favorecer a solidificação do produto geopolimérico em temperatura ambiente.

Temuujin, Riessen e Williams (2009) estudaram o efeito da adição de 3% em massa de compostos de cálcio (óxido de cálcio - CaO e hidróxido de cálcio - Ca(OH)₂) nas propriedades mecânicas de geopolímeros produzidos com cinzas volantes, NaOH e silicato de sódio. Utilizaram-se as proporções atômicas Si/Al = 2,3 e Na/Al = 0,88 e curas a 20 °C e a 70 °C (permanecendo na estufa pelo período de 24 h). A resistência à compressão aos 7 dias foi avaliada.

- i. Com a cura a 20 °C, a incorporação de CaO elevou a resistência à compressão em, aproximadamente, 93% se comparada com as amostras de mesma idade que não continham cálcio (11,8 MPa sem CaO, e 22,8 MPa com CaO), e a incorporação de Ca(OH)₂ resultou em um acréscimo de 147% (11,8 MPa sem Ca(OH)₂, e 29,2 MPa com Ca(OH)₂);
- ii. com a cura a 70 °C, a adição de CaO resultou em uma redução da resistência à compressão de, aproximadamente, 41% (da faixa de 73 MPa sem CaO, para a faixa de 43 MPa com CaO), já com a adição de Ca(OH)₂, o decréscimo foi na ordem de 35% (da faixa de 73 MPa sem Ca(OH)₂, para a faixa de 48 MPa com Ca(OH)₂).

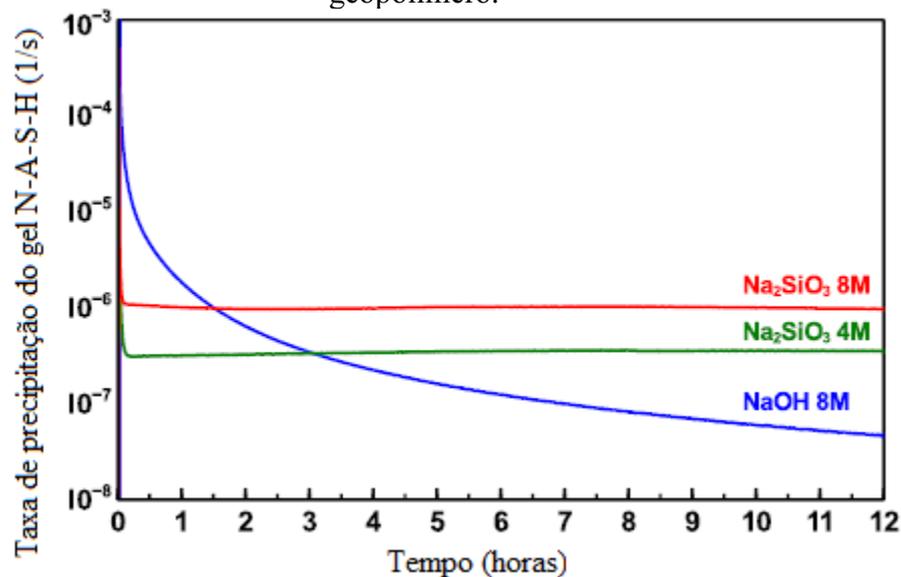
A adição dos compostos com alto teor de cálcio mostrou-se mais vantajosa em cura a temperatura ambiente. Em ambas as condições, a aplicação de Ca(OH)₂ revelou-se mais vantajosa quando comparada à de CaO.

O gel C-A-S-H requer um pH que não seja alto o suficiente para fazer com que o cálcio precipite como portlandita, o que significa que o uso de ativadores de pH moderado, como sulfatos alcalinos, pode ser útil. Resíduos ou subprodutos que não são altamente alcalinos desenvolvem uma boa resistência à compressão quando ativados sozinhos por meio de tratamento térmico, quando misturado com cimento Portland, metacaulim ou ativados com hidróxido de cálcio e uma concentração moderada de NaOH. A alcalinidade excessiva desestabiliza o gel do tipo C-A-S-H e leva à formação de N-A-S-H e portlandita. A combinação de cinzas volantes, escória de alto forno e um ativador alcalino é considerada há muito tempo uma via promissora para a produção de ligantes ativados por álcalis de alto desempenho. Os ligantes álcali ativados podem apresentar excelente resistência mecânica,

atingindo 100 MPa após 28 dias de cura selada a 23 °C e continuando a aumentar sua resistência mecânica além desse período. O gel do tipo C-A-S-H pode reagir quimicamente muito além dos 28 dias, finalizando suas reações em aproximadamente 180 dias (PROVIS, 2014).

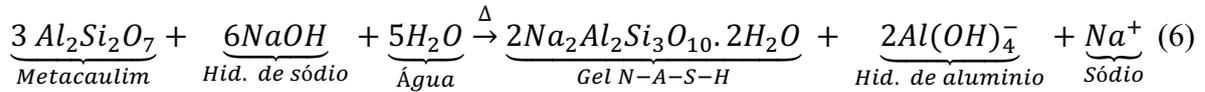
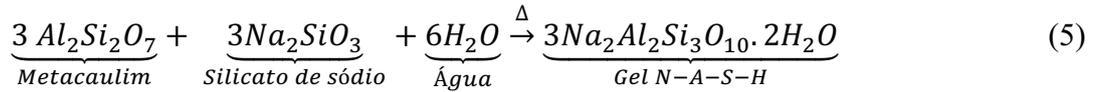
Valentini (2018) realizou o estudo da modelagem computacional de dissolução dos seguintes materiais: metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio e relatou que a dissolução do hidróxido de sódio com o metacaulim ocorre mais rapidamente, já o silicato de sódio reage numa taxa menor de dissolução, conforme ilustra a Figura 7. O autor relata ainda que geopolímeros formados apenas por silicatos de sódio tem resistência mecânica mais elevada e porosidade mais baixa, mas demandam maior tempo na reação geopolimérica.

Figura 7 – Dissolução do hidróxido de sódio e do silicato de sódio na formação do geopolímero.

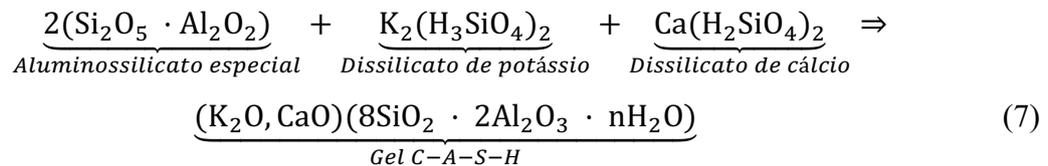


Fonte: Valentini, 2018.

A Equação 5 e a Equação 6 ilustram para as razões atômicas Na/Al = 1 e Si/Al = 1.5 a solubilização do metacaulim, do hidróxido de sódio e do silicato de sódio e a precipitação do gel N-A-S-H. O autor afirma que o excesso de Na^+ na solução pode induzir a carbonatação intensificada para o metacaulim ativado por hidróxido (VALENTINI, 2018).



Davidovits (1994) também já patenteou formulações de ligantes álcali ativados que são vendidos na França denominados PZ-Geopoly®²⁵ e Geopolycem®²⁶ desde a década de 1990 com alto teor de cálcio conforme Equação 7. O aluminossilicato foi produzido com argilas especiais e os dissilicatos foram produzidos por meio do processamento da escória de alto forno.

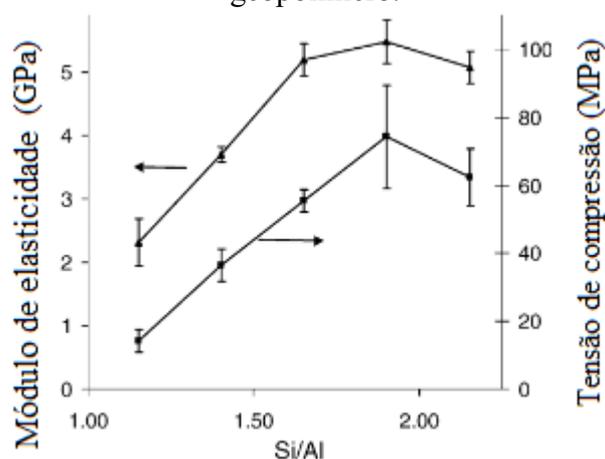


Gonçalves (2014) afirma que o pH é um dos fatores mais importante a controlar, valores de pH entre 13 e 14 são mais adequados para a formação dos geopolímeros, pois desenvolvem uma melhor resistência mecânica. O pH nessa faixa promove a predominância de silicato monomérico disponível para reagir com o alumínio solúvel. E valores menores de pH da solução conduzem a menor formação de monômeros. O silicato de sódio avaliado apresentou pH de 11 e o hidróxido de sódio pH de 14. Entretanto, o autor relata que foram obtidas nas suas misturas geopoliméricas com incorporação de cinzas volantes e/ou dregs em até 50% em massa, pH's variando de 5,58 a 11,25.

2.1.7 Dosagem e razões molares para produção dos geopolímeros

Duxson (2005), no seu estudo de geopolímeros com precursor metacaulim, observou que a microestrutura das amostras com razões atômicas de Si/Al $\leq 1,40$ são altamente porosas. Já para razões Si/Al $\geq 1,65$ obteve-se misturas homogêneas. A maior resistência mecânica foi obtida com a razão Si/Al = 1,90. Valores acima disso resultaram em resistência mecânica reduzida em função da quantidade de material não reagido, que atuam como locais de defeitos. A Figura 8 ilustra a variação das propriedades mecânicas com essas relações.

Figura 8 - Modulo de elasticidade e resistência à compressão x razão atômica Si/Al do geopolímero.



Fonte: Duxson, 2005.

O ativador é um parâmetro importante, que influencia diretamente a retração do material. Segundo Kim e Lee (2020) a viscosidade da pasta é altamente afetada em função das relações molares entre as soluções de silicato de sódio e a concentração de Na_2O , o que pode levar a um aumento drástico da viscosidade e causar a perda de trabalhabilidade de pastas geopoliméricas, produzidas com alta concentração do ativador.

Na Tabela 2 tem-se representados os limites das razões molares obtidas em geopolímeros de forma otimizada por alguns autores.

Tabela 2 - Razões molares entre os reagentes da mistura propostos por Davidovits e Goldoni.

Razão molar entre os compostos reagentes da mistura	Davidovits de 1991 e 2011	Goldoni de 2014
$(\text{Na}_2\text{O} \text{ ou } \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$	0,20 a 0,48	0,2 a 0,28
$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	3,30 a 4,50	3,50 a 4,50
$\text{H}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} \text{ ou } \text{K}_2\text{O})$	10,00 a 25,00	15,00 a 17,50
$(\text{Na}_2\text{O} \text{ ou } \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$	0,80 a 1,60	0,80 a 1,20

Fonte: Matos, 2018 e Vargas, 2006.

Mustafa *et al.* (2011) estudando geopolímeros com cinzas volantes, ativadas com silicato de sódio e hidróxido de sódio, relataram que com 12 mols de NaOH foram obtidos os melhores resultados de resistência à compressão (94,59 MPa) para o 7º dia de idade. Vargas (2006) obteve a melhor resistência mecânica de ligantes álcali ativados a base de cinzas volantes utilizando a relação molar $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 0,4$.

2.1.8 Resistência dos geopolímeros e dos ligantes álcali ativados frente aos ambientes agressivos

De acordo com Pinto (2006), dada a natureza zeolítica da sua organização estrutural, os geopolímeros têm a capacidade de fixar um grande número de íons eletropositivos como compensação do déficit de cargas decorrentes das ligações entre os ânions $[SiO_4]^{4-}$ e $[AlO_4]^{5-}$. Esta propriedade tem sido aproveitada para promover o encapsulamento de cátions de metais pesados, como o ferro, o mercúrio, o zinco, o cobre, o chumbo, estanho e outros ou ainda de metaloides como arsênio. Estes podem constituir, em determinadas condições, como vetores de contaminação ambiental.

Um problema comum na produção de geopolímeros é a formação de eflorescência devido a presença de álcalis que não reagiram dentro da estrutura do geopolímero em trabalho. Quando os geopolímeros são expostos a condições úmidas, os álcalis livres podem migrar para a superfície das amostras, reagindo com dióxido de carbono e dando origem a depósitos de sal branco. Este fenômeno dificulta as amplas aplicações de geopolímeros, mesmo que seja, principalmente, um problema estético e não comprometa o seu desempenho. Estudos como o de Provis (2013) demonstram que a presença de ativadores como o hidróxido de sódio ou potássio ou a utilização de matérias ricas em aluminatos, como o metacaulim, inibem a formação de eflorescência.

Segundo Ragan (2014) os resultados dos testes mostraram que os geopolímeros incorporados com cinzas volantes e curados a quente na estufa com temperaturas de 60 °C durante 24 horas, apresentaram excelente resistência ao ataque de sulfato e boa resistência aos ácidos. Não houve danos na superfície das amostras após um ano de exposição à solução de sulfato de sódio. A aparência visual dos corpos de prova, após imersão em solução de sulfato de sódio por um ano, revelou que não havia sinal de erosão na superfície, fissuras ou lascas nas amostras. O geopolímero foi exposto ao ácido sulfúrico em concentrações de 2%, 1% e 0,5% durante 1 ano e avaliou-se a sua perda de massa e a resistência à compressão residual. Obteve-se dano superficial baixo, perda de massa de 3% e houve decréscimo na resistência à compressão, mas o desempenho do geopolímero frente ao ataque por ácido sulfúrico foi melhor, se comparado com às argamassas de cimento Portland (RAGAN, 2014).

Figura 9 - Aparência do geopolímero exposto à solução de ácido sulfúrico.



Fonte: Ragan, 2014.

Davidovits (1994) relata que a exposição a soluções de 5% de H_2SO_4 e HCl frente ao cimento Portland comum ou o cimento Portland com escória de alto forno gera perda de massa entre 30 e 60%, já os geopolímeros apresentam perda de massa em torno de 5 a 8% quando expostos a esses mesmos ácidos. Nota-se que a resistência ao ataque ácido dos geopolímeros pode ser de 6 a 12 vezes melhor que do cimento Portland.

Rashad (2013) relata que a exposição de geopolímeros ao fogo até 800 °C pode até elevar a resistência mecânica, porém a partir de 1000 °C ocorre maior liberação de gases como CO_2 e vapor de água, diminuição da densidade e início da perda de resistência mecânica. Muitos geopolímeros a base de metacaulim e ativados com silicato de sódio e silicato de potássio resistem bem a temperaturas de até 1400 °C. Nas argamassas de cimento Portland a deterioração devido a exposição ao fogo se inicia normalmente a partir de 200 °C.

Wang *et al.* (2020) relatam que o ataque de sulfato de cálcio aos álcalis com baixo cálcio resultam em troca de íons com o gel N-A-S-H e aumento da porosidade ao alto cálcio ocasionam um processo semelhante ao cimento Portland comum (CPI), no qual o sulfato descalcifica o gel C-A-S-H e forma o gesso devido a reação com o hidróxido de cálcio (CH). Os autores relatam que as estruturas compostas pelo gel C-A-S-H têm pior desempenho em relação ao ataque de sulfatos se comparado com o gel N-A-S-H, devido a maior concentração de cálcio livre que reage com o sulfato formando o sulfato de cálcio (gesso) e a estralíngita. Porém, estudos como o de Wang *et al.* (2020) descrevem que os ligantes álcalis ativados

compostos por cinzas volantes ricas em CaO, não apresentaram expansão ou fissuração quando expostos a soluções de 5% de sulfato de sódio durante 60 dias.

O ataque de ácidos geralmente ocasiona a descalcificação dos géis, sejam eles C-H, C-S-H, N-A-S-H ou C-A-S-H, ocasionando a formação de géis amorfos com consequente perda da resistência mecânica e corrosão ácida. Dessa forma, os ligantes álcali ativados apresentam melhor resistência ao ataque de ácidos se comparado com o cimento Portland hidratado, pois o seu teor de cálcio é mais baixo (WANG *et al.*, 2020).

A carbonatação nos ligantes álcali ativados com alto cálcio ocorre devido à reação entre o CO₂ diretamente com o gel C-A-S-H, formando o carbonato de cálcio. Porém, a presença de íons de sódio provenientes da dissolução do ativador hidróxido de sódio aumenta significativamente a resistência à carbonatação. Os ligantes álcali ativados com baixo cálcio apresentam boa resistência à carbonatação, pois nessa estrutura não há hidróxido de cálcio livre (WANG *et al.*, 2020).

Os íons cloro tem duas fontes: composição dos materiais de construção ou ambiente externo. A presença de íons cloro livres nas argamassas e concretos pode resultar na corrosão da armadura, principalmente quando ocorre a carbonatação com consequente acidificação do meio. Algumas características dos ligantes álcali ativados lhe conferem maior resistência à movimentação desse íons e menor possibilidade de corrosão da armadura: o gel C-A-S-H pode adsorver o cloro; a sílica ativa tem a propriedade de preencher os poros do álcali e reduzir a permeabilidade desses íons; a diminuição da relação água/sólidos dificulta a penetração e movimentação de íons cloretos (WANG *et al.*, 2020).

2.1.9 Desempenho mecânico e cura na ativação alcalina

Provis (2013) e Gonçalves (2014) afirmam que o tamanho das partículas influencia o processo de síntese desde a solubilização dos aluminossilicatos até o endurecimento da estrutura inorgânica, sendo responsável pelo maior ou menor grau de polimerização. Quanto menores as partículas, maior a área superficial e mais rápido ocorre a polimerização.

Granizo (2002) relata que a temperatura e o tempo de cura são fatores que influenciam o processo de ativação alcalina. O aumento da temperatura pode acelerar a velocidade da reação, resultando numa resistência mecânica superior. Estudos realizados por Thakur (2009) em geopolímeros mostraram que o incremento da temperatura de cura de 45 °C para 85 °C

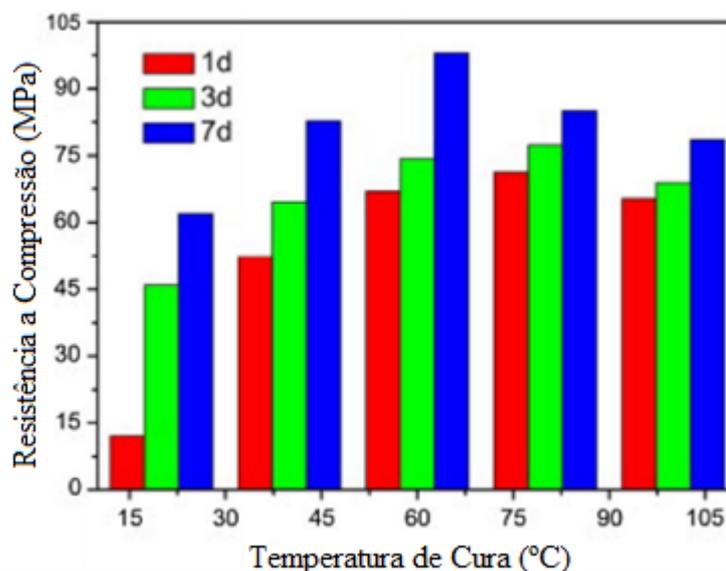
promoveu um aumento da resistência à compressão de aproximadamente 30 MPa até um valor máximo de 48 MPa para cura a 85 °C durante 48 horas. Por outro lado, a resistência diminuiu em condições de cura a temperatura elevada por longo período de tempo, resultando em elevada perda de água e retração excessiva.

A resistência mecânica de geopolímeros curados a 80°C durante 8 h a base de metacaulim e escórias de alto-forno alcançou magnitudes de resistência à compressão de 75,2 MPa e à flexão de 10,1 MPa (GONÇALVES, 2014).

Segundo Ragan (2014) quanto maiores as proporções de solução hidróxido de sódio e silicato de sódio maior a resistência à compressão do concreto geopolimérico. No seu estudo de geopolímeros incorporados com cinzas volantes foi possível identificar que os corpos de prova curados com temperaturas de 60 °C durante 24 horas, obtiveram resistência à compressão em 7 dias de 10 a 20% acima dos corpos de prova curados em temperatura ambiente no vapor de água. O concreto geopolimérico sofreu retração na ordem de 5 a 8 vezes menor que o concreto de cimento Portland. Os resultados apresentaram baixa retração e baixa fluência, não houve mudanças significativas na massa e nem mesmo na resistência à compressão dos corpos de prova após vários períodos de testes até a idade de um ano, a mudança no comprimento era extremamente pequena e menor que 0,015%.

Kim e Lee (2020) consideram que o método mais simples para o geopolímero a base de metacaulim atingir o endurecimento de forma rápida é aumentar a temperatura. No entanto, a alta temperatura de cura acima da crítica de 65 °C e cura rápida pode levar a uma diminuição na densidade aparente e resistência à compressão do geopolímero em função do surgimento de microfissuras e maior retração do material. A variação da resistência à compressão em função da temperatura de cura e do tempo de cura pode ser verificada na Figura 10.

Figura 10 - Influência das temperaturas de cura na resistência à compressão do geopolímero a base de metacaulim.



Fonte: Kim e Lee, 2020.

Davidovits *et al.* (1985) descrevem que a policondensação e o tempo de aquecimento são função da temperatura e do processo de aquecimento utilizados. A policondensação necessita de mais de 15 h para ocorrer numa cura a temperatura ambiente (22°C). Em temperaturas de 50, 85 e 90°C a policondensação ocorre em torno de 4, 1,5 e 0,5 h. Verifica-se que em temperaturas mais elevadas a polimerização ocorre mais rápido, porém acima de 100 °C a degradação do material pode ser iniciada e tempos prolongados em altas temperatura geram microfissuras com diminuição da resistência do material. Segundo Vargas (2006) outras técnicas também podem ser utilizadas tais como: cura em altas frequências, sob microondas, sob efeito joule ou quando fios elétricos são colocados dentro da mistura.

2.1.10 Emprego e vantagens dos geopolímeros e ligantes álcali ativados na construção civil

Segundo Davidovits (2002), o cimento PYRAMENT PBC compreende 80% de cimento Portland comum e 20% de matérias-primas geopoliméricas: silicato de cálcio e alumino-silicatos alcalinos ativados com carbonato de potássio e retardados com ácido cítrico, o objetivo era unir as vantagens dos cimentos geopolímeros com o baixo custo do cimento Portland. O cimento PYRAMENT PBC tinha a propriedade de obter elevados ganhos de resistência mecânica em um curto tempo. No caso de uma pista, um endurecimento de 4-6 horas é o suficiente para permitir o pouso de um Airbus ou Boeing. O cimento

geopolimérico atinge resistência à compressão de 20 MPa após 4 horas, enquanto o concreto comum, a base de cimento Portland, atinge essa resistência após um tempo muito maior. Os principais campos de aplicação são os materiais de construção, de pavimentação, estruturas em contato com meios marinhos particularmente agressivos e o revestimento de estruturas degradadas. Essa gama de aplicações ocorre, pois, os materiais geopoliméricos apresentam excelente resistência à compressão e adesão, durabilidade, melhor resistência à ácidos, alta resistência inicial, aderência, não se degradam com a luz ultravioleta e são quimicamente compatíveis com o concreto a base de cimento Portland (MATOS, 2018).

Em função das fases formadas, os geopolímeros exibem baixa condutividade térmica, permitindo a sua aplicação onde há necessidade de resistência à altas temperaturas, sendo utilizados no desenvolvimento de materiais resistentes ao fogo, isolantes térmicos, materiais refratários resistentes ao choque térmico e materiais para fundição (moldes). Os geopolímeros são ainda aplicados para a retenção e imobilização de materiais perigosos (metais pesados) dado que funcionam como ligantes fixando os elementos perigosos presentes nos resíduos (arsênio, mercúrio, chumbo) na sua estrutura tridimensional (GONÇALVES, 2014). O Quadro 2 relata quais são as principais utilizações dos geopolímeros em função da sua razão atômica silício-alumínio.

Quadro 2 - Quadro geral das aplicações dos geopolímeros.

Razão Si:Al	Aplicações
1	Tijolos
	Cerâmicos
	Proteção anti-fogo
2	Cimentos e concretos com baixa emissão de CO ₂
	Encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos
3	Proteção anti-fogo-compósitos com fibras
	Equipamentos para fundição
	Compósitos resistentes ao fogo de 200 °C a 1000 °C
	Ferramentas para aeronáutica (<i>titanum process</i>)
>3	Selantes para indústria de 200 °C a 600 °C
	Ferramentas para aeronáutica (<i>SPF aluminium</i>)
20-35	Resistente ao fogo e altas temperaturas
	Compósitos com fibras

Fonte: Gonçalves, 2014.

Duxson (2007) destaca as vantagens dos geopolímeros:

- alto ganho de resistência à compressão;
- boa resistência à abrasão;
- tempo de pega controlável;
- resistência ao fogo (até 1000 ° C) e nenhuma emissão de substâncias tóxicas quando aquecidos;
- estabilidade sob ataque químico (incluindo ácido e sais);
- não sujeito a reações deletérias de álcalis-agregados;
- baixa retração e baixa condutividade térmica;
- baixa permeabilidade a fluidos e íons cloreto;
- boa adesão a substratos de concreto novos e antigos, aço, vidro, cerâmica;
- alta definição de superfície, molde e acabamento;
- proteção do aço devido ao pH alcalino;
- beneficiamento e / ou valorização de resíduos industriais; e
- baixas emissões de CO₂.

A Figura 11 ilustra exemplos de aplicações consolidadas na Austrália desde 2008 dos concretos geopoliméricos intitulado E-Crete™, cujo material base constitui-se em uma mistura de cinzas volantes e escória de alto forno ricos em alumínio e silício. Suas aplicações vão desde obras de infraestrutura, a reparos estruturais (THE ZEOBOND GROUP, 2008).

Figura 11 - Exemplos do concreto E-Crete™ na Austrália (a) a laje residencial, (b) painéis externos pré-moldados, (c) uma calçada fundida no local e (d) um muro de contenção em torno de uma ponte rodoviária.



Fonte: The Zeobond Group, 2008.

Zhang (2014) desenvolveu um geopolímero celular por meio da incorporação de ar nesse componente, que demonstrou grande capacidade de utilização para isolamento térmico e para usos não estruturais, tais como telhas e tijolos de vedação.

Chen *et al.* (2016) estudaram geopolímeros curados a 60 °C com adição de microesferas de vidros ocas, a fim de melhorar o isolamento térmico desse material, pois materiais com poros circulares fechados apresentam má condutividade térmica e, portanto, são bons isolantes térmicos. Alterando a proporção em volume de 10: 1 (metacaulim; microesfera) para 2: 1, a condutividade térmica reduziu de 0,66 W/mK para 0,37 W/mK. No entanto, a resistência à compressão também diminuiu de 45 MPa (10: 1) para 26 MPa (2:1). Desse modo, ao dosar um geopolímero com microesferas de vidro faz-se necessário encontrar um equilíbrio entre a resistência à compressão e o isolamento térmico, pois quanto maior a porosidade, menor a resistência à compressão. A depender da aplicação, pode-se alterar a dosagem da argamassa conforme as propriedades necessárias. O autor relata também que a

resistência à compressão do geopolímero atingiu 45 MPa após 24 h de cura a 60 °C, enquanto a 20 °C atingiu apenas 11 MPa.

Cortes e Garcia (2020) estudaram geopolímeros com adição de até 80% de calcário com metacaulim, obteve-se uma formulação ideal de 32,32% de calcário e resistência mecânica aos 28 dias de 70 MPa. Descreve-se ainda que a cura térmica inicial a 50 °C por 24 h e posteriormente, 20 °C por 27 dias favoreceu a polimerização com consequente melhora no desempenho mecânico. As taxas de emissão de CO₂ dos componentes do geopolímero formuladas pelo autor são informadas na Tabela 3. Nota-se que a maior taxa de emissão de CO₂ é do hidróxido de sódio e posteriormente do silicato de sódio.

Tabela 3 - Taxas de emissão de CO₂ dos componentes do geopolímero.

Componente	Taxas de emissão de CO₂/kg
Metacaulim	0,092 kg
Calcário	0,028 kg
Na ₂ SiO ₃	0,425 kg
NaOH	1,200 kg

Fonte: Cortes e Garcia, 2020.

Geraldo (2016) avaliou a substituição parcial de metacaulim por lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) e cinza da casca do arroz na produção de ligantes álcali ativados com NaOH e curados em temperatura ambiente. Obteve-se retardo no tempo de pega, diminuição da consistência, aumento de porosidade e diminuição da resistência à flexão e compressão quando comparado com a argamassa de referência de cimento Portland.

Matos (2018) desenvolveu argamassas álcali ativadas para reparo estrutural incorporando cinza agroindustrial com variações molar CaO/SiO₂ (0; 0,10; 0,15; 0,20) e com diferentes porcentagens volumétricas de agregado (40%, 50% e 60%). As argamassas com 40% de agregado e relação molar de CaO/SiO₂ igual a 0 e 0,2 são as que apresentam melhor desempenho como material de reparo e foram capazes de reconstituir, respectivamente, 91,37% e 96,91% da resistência média das vigas de referência, apresentando resistência à compressão entre 18 e 34 MPa nas primeiras 24 horas e de 3,4 e 5,1 MPa na resistência à tração nesse mesmo período de tempo, comprovando sua ótima performance para utilização como reforço e reparo estrutural. Quanto a resistência à abrasão e a aderência ao substrato de concreto, as argamassas geopoliméricas apresentaram melhores resultados que a argamassa de reparo de matriz cimentícia indicando a sua possibilidade de uso como material de reparo.

Segundo Geraldo (2016) vários resíduos (ou subprodutos) foram estudados por diferentes autores na produção de geopolímeros, tais como: cinzas volantes; cinza do bagaço da cana; escória granulada de alto forno; resíduos da bauxita; resíduo de catalisador gasto de craqueamento catalítico – FCC; entulhos da construção civil; cinza da casca do arroz; resíduos do beneficiamento do caulim com resíduo do corte do granito; cinza volante de combustão em leito fluidizado; resíduo de tijolo cerâmico e de porcelanato; resíduo do tratamento de água, entre outros.

Macroscopicamente os geopolímeros derivados de diferentes resíduos podem parecer similares, mas há grandes diferenças na microestrutura dos materiais finais. A composição química e mineralógica, a microestrutura e a distribuição de tamanho das partículas dos aluminossilicatos utilizados são parâmetros intervenientes no processo de geopolimerização (GERALDO, 2016).

2.2 RESÍDUOS GRITS

2.2.1 Geração dos resíduos

Mandeep, Gupta e Shukla (2020) afirmam que o centro das atenções das indústrias de papel e celulose está mudando para a geração de papel ambientalmente sustentável por causa da geração de uma grande quantidade de resíduos. A maior parte dos recursos naturais usados pelas indústrias de celulose e papel são madeira, água e energia. Seu uso gera um alto volume de efluentes no meio ambiente (BOUSIOS E WORRELL, 2017). A maioria dos efluentes é produzida a partir do branqueamento ou processo de lavagem da celulose (SONKAR, 2019). De acordo com o Ministério de Meio Ambiente e Florestas - MoEF (2020) as indústrias de celulose são enquadradas no diretório das dezessete indústrias mais contaminantes com base em emissões tóxicas.

Gonçalves (2014) expõe que a indústria de celulose utiliza diversos processos mecânicos e químicos para a produção de pasta de papel. O processo mais usual é por via química sendo denominado processo ao sulfato ou Kraft.

Quina *et al.* (2020) destacam que kraft significa “força” em alemão e que 80% da polpação química é realizada por meio desse processo, que oferece algumas vantagens sobre os demais: maior abrangência das espécies de madeira; maior resistência e flexibilidade das poupas produzidas; recuperação eficiente dos produtos químicos, entre outros. Neste

processo de cozimento, solubilizado em água, reagentes (licor) são adicionados aos cavacos de madeira em um vaso de reação (digestor). Os principais produtos químicos ativos empregados no processo kraft são hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), comumente conhecido como licor branco, conforme Figura 12 (1). A processo denominado “Sulfato” ocorre em função da adição de sulfato de sódio para repor os reagentes químicos perdidos, conforme Figura 12 (2). Essa mistura leva à fragmentação e dissolução da lignina e liberação das fibras de celulose.

Este processo inclui um sistema de recuperação de reagentes químicos por meio de tratamento dos efluentes e de produção de energia por meio da queima de biomassa (lignina). Do processo Kraft resultam elevadas quantidades de resíduos sólidos inorgânicos (cinzas volantes, dregs e grits) e de resíduos orgânicos (resíduos da preparação da madeira, rejeitos da crivagem de madeira, lamas primárias e biológicas) (GONÇALVES, 2014).

Em 2017, 184,40 Mt de celulose foram produzidas somente em 151 fábricas da Europa, o que representa uma produção total de papel e cartão de 92,2 Mt, desse total, gera-se aproximadamente 12 kg de dregs por tonelada de celulose e 10 kg de grits por tonelada de celulose (QUINA *et al.*, 2020). Esses valores resultam em 2,21 Mt de dregs e 1,84 Mt de grits gerados em 2017.

Os dregs são partículas sólidas insolúveis que surgem na clarificação do licor verde no sistema de recuperação do licor de digestão (GONÇALVES, 2014). Eles são constituídos por carbonato de cálcio e sódio, carvão da combustão incompleta da caldeira de recuperação, sílica, sulfuretos de metais e outros sais. Os dregs são removidos no processo de clarificação do licor verde antes da caustificação por serem prejudiciais para a eficiência do processo de recuperação química. São separados do licor por sedimentação ou filtração, conforme Figura 12 (3) e retirados do tanque de clarificação, posteriormente são adensados, filtrados e empilhados para serem removidos (GONÇALVES, 2014; NOVAIS, 2018).

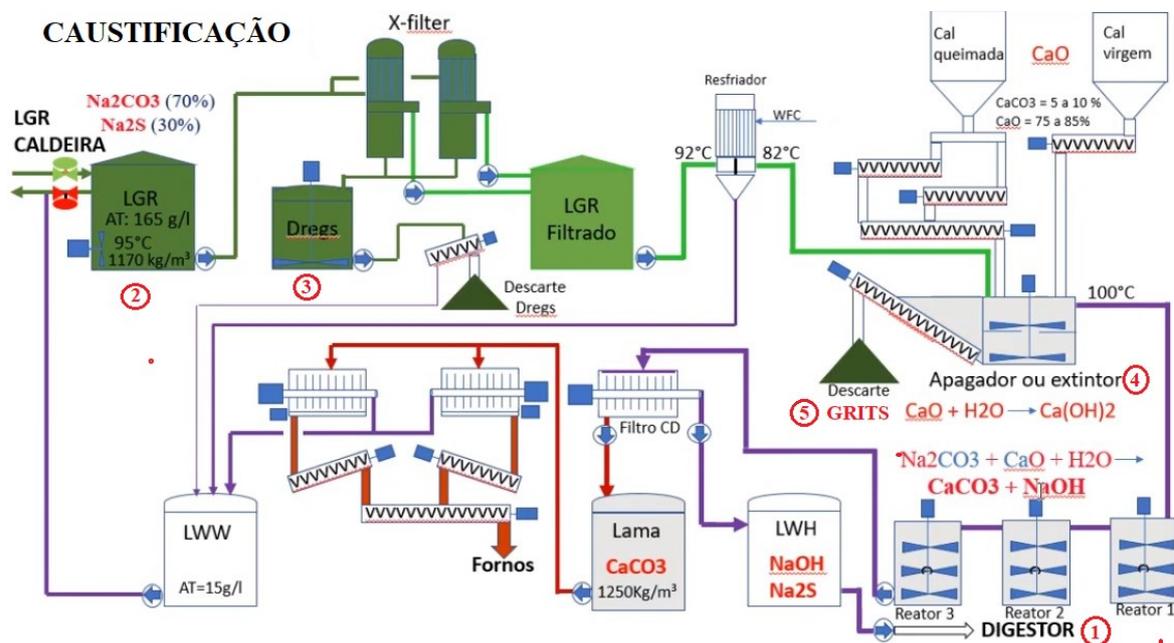
No processo de caustificação, adiciona-se cal viva (CaO) ao licor verde no apagador de cal e durante a reação de caustificação do carbonato de sódio recupera-se a soda cáustica para o cozimento, conforme Figura 12 (4). A cal quando inserida no apagador forma grânulos (grits). Os grits são sólidos inorgânicos do apagador de cal compostos por carbonatos, sulfatos, silicatos e outros minerais, também gerados no circuito de recuperação de produtos químicos, conforme Figura 12 (5). (GONÇALVES, 2014).

Gonçalves (2014) relata que além dos dregs e dos grits, os principais resíduos sólidos que resultam da produção da pasta Kraft são:

- cinzas volantes, escórias e areias do leito fluidizado que resultam da caldeira da queima de biomassa para a produção de energia;
- lamas calcárias originadas na clarificação do licor branco, ainda no mesmo circuito;
- lamas primárias e biológicas ou secundárias provenientes, respetivamente, do tratamento primário e biológico dos efluentes.

Eleutério (2018) descreve que os grits surgem da limpeza/clarificação do licor branco regenerado na caustificação. A lama de cal resultante da clarificação é calcinada e dissolvida em água em uma série de reatores. Os materiais insolúveis, grits, são removidos e o licor branco volta para o cozimento. Kinnarinen (2016) afirma que os grits são formados como um resíduo grosso no fundo do *Slaker* de onde são removidos com parafuso inclinado e posteriormente podem ser triturados no moinho de bolas. Na Figura 12 pode-se compreender visualmente as etapas do processo de caustificação.

Figura 12 - Etapas do processo de caustificação.



Fonte: adaptado de JK Kraft, 2020

Durante todo o processo de produção de celulose e papel também é gerado o lodo de cal, quando o forno de cal está em manutenção (PINHEIRO, 2008). Este último pode ser classificado como primário, secundário ou terciário, dependendo do nível de tratamento necessário no setor e o grau de eliminação de possíveis contaminantes (AZEVEDO *et al.*, 2018). Em todo o mundo, a grande desvantagem da indústria de celulose e papel refere-se ao

alto volume de resíduos gerados, principalmente o lodo (35% do total de resíduos), que é extremamente úmido (50 e 70% de umidade), consistindo principalmente de caulim e celulose e geralmente apresenta coloração cinza (AFONSO, 2020).

2.2.2 Composição química dos grits

Segundo Martins (2006) os grits apresentam como principais compostos: calcita (CaCO_3), portlandita (Ca(OH)_2) e pirssonita ($\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Também apresentam brucita (Mg(OH)_2) e larnita (Ca_2SiO_4). Kinnarinen (2016) afirma que o pH dos grits é superior a 12,5.

Santos (2019) relata que os resíduos grits possuem metais pesados presentes na sua composição, tais como cádmio, cobre e zinco, mas em concentrações pequenas, que permitem o seu uso como materiais de construção. A Tabela 4 demonstra a composição química dos grits obtida por alguns autores.

Tabela 4 - Composição química dos resíduos grits.

Resíduo grits	Conteúdo de óxido (%)												
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SrO	MnO	SO ₃	LOI*
Santos (2019)	55,80	0,47	1,31	0,42	<0,10	0,60	<0,10	0,65	<0,10	<0,10	<0,10	0,11	40,10
Mymrin et al. (2017)	50,80	0,30	3,50	0,40	0,40	4,50	0,30	0,50	-	-	-	1,70	37,60
Lage et al. (2016)	68,67	-	-	-	-	-	1,04	-	-	-	-	1,60	29,08

* LOI = perda na ignição (a 1200 °C)

Fonte: apud Santos, 2019.

Embora os resíduos grits demonstrem ter propriedades muito semelhantes ao carbonato de cálcio, provando ser uma excelente fonte de matéria-prima, desafios podem existir, pois eles são resíduos sólidos úmidos e etapas de pré-tratamento para secagem e moagem são necessárias para permitir seu manuseio, armazenamento e uso. Além disso, as propriedades podem diferir de acordo com as fábricas e lotes de celulose e papel. Os grãos de grits secos, diferentemente do resíduo úmido, possuem alta pureza de CaCO_3 e grande potencial total de substituição nas formulações cimentícias (SANTOS, 2019).

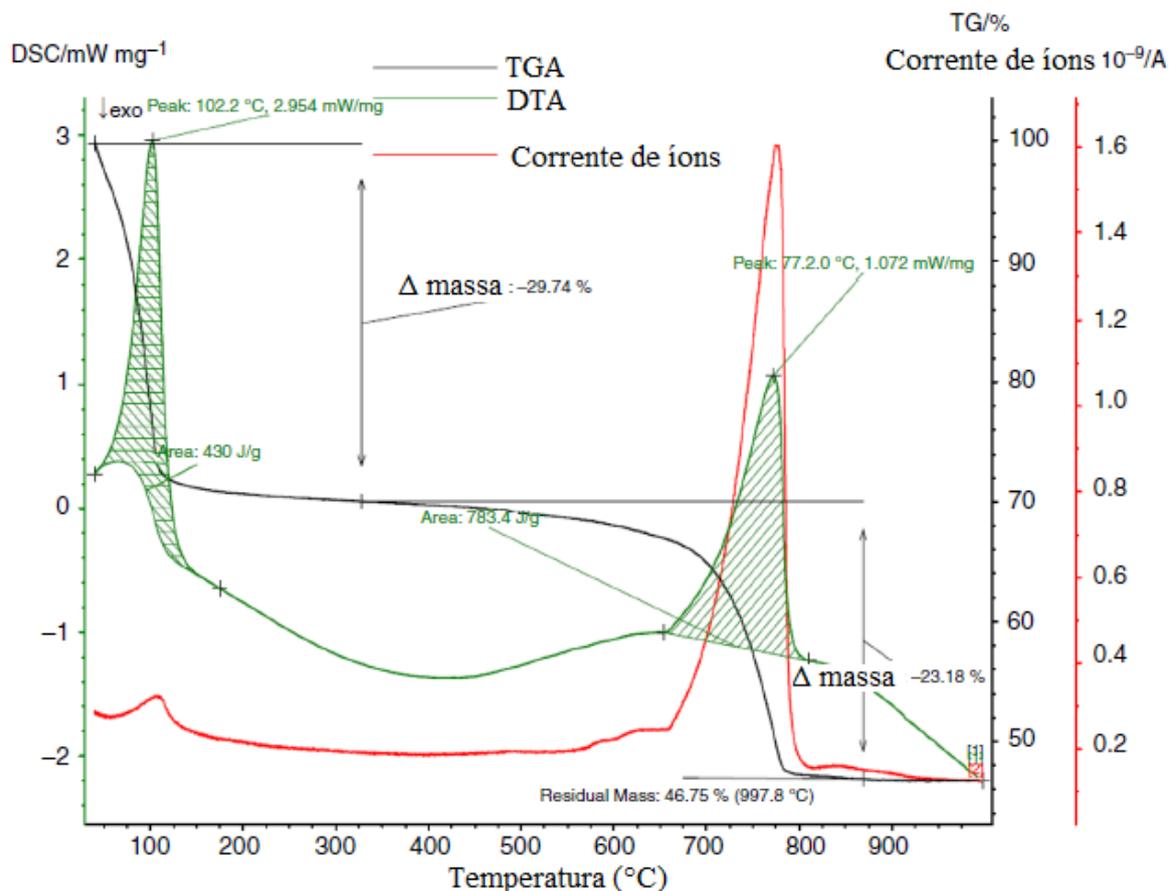
2.2.3 Propriedades físicas e desempenho de materiais produzidos com grits

Ribeiro (2010) incorporou resíduos grits e dregs em argila para produção de elementos cerâmicos e verificou nos resultados termogravimétricos da queima desses resíduos, uma

perda significativa de massa total, da ordem de 40%, próximo a temperatura de 725 °C, relatando também que os teores de umidade dos resíduos como são gerados superam 30%.

Maheswaran *et al.* (2015) realizaram ensaios termogravimétricos da lama de grits e notaram que entre 100–120 °C houve uma perda de massa de 23,18%, devido a elevada umidade do resíduo (29,74%) e outra devido a descarbonatação da calcita (CaCO_3) em cerca de 600-800 °C, obtendo-se uma perda de massa total de 53,25% (ver Figura 13). A paralisação da perda de massa ocorreu elevando a temperatura a 825 °C por 2 h.

Figura 13 - TGA, DTA e corrente de íons da lama de cal.



Fonte: Maheswaran *et al.* (2015).

Rodrigues (2016) realizou a caracterização dos dregs, grits e lama de cal, provenientes do processo Kraft, que permitiu verificar seu potencial para aplicação como matéria prima de produtos de cerâmica vermelha e também como materiais cimentantes. A composição química indica que esses resíduos podem ser utilizados como fonte de CaCO_3 nos dois casos. Entretanto, a utilização desses materiais em formulações de produtos cerâmicos sinterizados deve ser limitada em função do aumento na porosidade observada e diminuição da resistência mecânica.

2.2.4 Ativação térmica dos grits

Singh *et al.* (2020) estudaram a possibilidade da ativação dos grits por meio do tratamento térmico a 850 °C em mufla, conforme Equação 8 e Equação 9, sabe-se que eles são compostos principalmente por carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio. Os autores prepararam argamassas compostas por variadas quantidades de cimento Portland, grits, argila calcinada, escória de alto-forno e gesso.



Após o tratamento térmico tem-se a formação do óxido de cálcio amorfo que reage com a sílica da argila calcinada e da escória de alto-forno e forma a fase belita conforme Equação 10 e Equação 11.



A reatividade do CaO com a sílica (SiO₂) foi de 80,07% para ligantes à base de argila calcinada e 88,85% para ligantes baseados em escória de alto-forno. A não reatividade completa pode ser atribuída à participação da borra de cal precipitada no processo de hidratação. A mistura contendo escória de alto-forno apresentou mais pozolanicidade em comparação à mistura com argila calcinada.

Maheswaran *et al.* (2015) relatam que durante a análise termogravimétrica da lama de grits houve a formação da fase belita após 825 °C a partir da fase wollastonita em baixa temperaturas, valor que foi considerado relevante, tendo em vista que no cimento Portland essa fase é formada somente a partir de 1200 °C. A formação do precursor belita ocorreu sem o uso de quaisquer estabilizadores químicos ou processamento de calcinação da lama, conferindo aos grits tratados termicamente, potencial uso como material cimento belítico.

Soares (2007) estudou o processo produtivo da cal virgem (óxido de cálcio) a partir da decomposição térmica do calcário calcítico (carbonato de cálcio a fim de avaliar a reação de

calcinação do calcário, bem como efeitos cinéticos e termodinâmicos, de transferência de calor e massa associados às variáveis de operação). Por meio de técnicas de otimização paramétrica e planejamento de experimentos, foi possível se identificar as variáveis mais significativas na qualidade do óxido, além de se determinar regiões ótimas de produção. Nas condições experimentais assumidas, a reação de decomposição térmica foi limitada por questões de transferência de massa, como foi observado nos ensaios com diferentes massas e faixas granulométricas das amostras de calcário. Neste caso, uma redução no diâmetro médio das partículas de calcário reduziu enormemente o tempo de calcinação ou na temperatura para a decomposição. Foi verificado que a decomposição térmica do calcário promove um aumento de porosidade nos sólidos. Finalmente, pôde-se estabelecer uma correlação entre a reatividade da cal com sua área específica, de modo que cales reativas apresentaram áreas maiores. A otimização paramétrica revelou que a elevação de tempo ou temperatura de calcinação oferecem um aumento de qualidade da cal em termos de óxido de cálcio disponível, contudo excessivos tempos ou temperaturas de calcinação geram a sinterização das cales, revelado pelos resultados de área BET (materiais mais duros tendem a apresentarem em maior quantidade em materiais de granulometria mais elevada). Deste modo, as melhores regiões de operação foram relatadas em temperaturas em torno de 920 °C para um diâmetro médio de 0,360 mm do óxido de cálcio e 66 minutos de operação de calcinação. Verificou-se que após atingida 96,20% da perda de massa determinada no ensaio de termogravimetria do calcário, a descarbonatação da calcita se tornava onerosa, demandando longos tempos e temperaturas de calcinação e potencializando a sinterização das cales, tornando-as mais cristalinas e com reatividades reduzidas.

2.2.5 Aplicação dos grits e dregs como materiais de construção

Modolo *et al.* (2009) introduziu dregs e grits em misturas betuminosas como substitutos de agregados para reduzir os efeitos da disposição desses resíduos no meio ambiente. Os resultados mostraram que os grãos tiveram um bom desempenho e podem ser utilizados como agregados na construção de estradas. Por outro lado, os resíduos precisam ser tratados termicamente antes da incorporação para garantir misturas estáveis em termos de sensibilidade à água, haja vista que o teor de umidade encontrado no experimento foi de 50%.

Siqueira e Holanda (2013) substituíram o cimento Portland por grits como matéria prima para fabricação de blocos de cimento, os resultados indicam que os grãos de resíduos podem ser usados de forma econômica, segura e sustentável em percentagens em massa de até 20%.

Zanella (2014) substituiu a areia de argamassas de cimento Portland por dregs e grits em percentual de até 20% em massa e obteve similaridade com a argamassa padrão sem resíduos para o teste de degradabilidade térmica, termogravimétrica e radiação ultravioleta, mas a durabilidade quando expostas a ambientes com o sal NaCl foi insatisfatória.

Torres (2016) incorporou dregs e grits no clínquer para a produção de cimento e descobriu que adições dos resíduos de até 10% foram satisfatórias em relação a expansibilidade Le Chatelier, tempos de pega, consistência da pasta, resistência à compressão e módulo estático de elasticidade por estarem dentro dos limites estabelecidos nas normas.

Afonso *et al.* (2020) utilizaram o lodo primário dos grits incorporado em argamassas a base de cimento e cal. A incorporação de resíduos foi estabelecida em 10% da massa de cal, o lodo foi seco no primeiro método por meio da exposição ao sol para evaporação da água e foi utilizado o resíduo em forma de lodo no segundo método. Após 28 dias as propriedades da argamassa foram analisadas, tais como perda de massa, solubilização e lixiviação.

Afonso *et al.* (2020) relatam que houve preocupação com critérios práticos e de aplicação, como cor, odor e durabilidade, mas a incorporação pelo método de lodo líquido não modificou significativamente as características das argamassas. A avaliação ambiental do extrato solubilizado mostrou que todas as argamassas incorporadas não liberam substâncias tóxicas, o que é um aspecto altamente benéfico para a sua aplicação. Por meio da análise do ciclo de vida, verificou-se que as argamassas com a incorporação de resíduos de papel e lodo primário de cal contribuem para a sustentabilidade do setor de construção, uma vez que forneceram uma redução de cerca de 10% das emissões de CO₂ em comparação com argamassas sem resíduos. O método seco não se mostrou viável, pois para secar o lodo foi demandado um tempo de 76 horas, que elevou consideravelmente o custo para produção da argamassa (AFONSO *et al.*, 2020).

Maheswaran *et al.* (2015) relatam que a substituição de cimento por lama de grits em cerca de 10%, gera resistência mecânica equivalente aos concretos convencionalmente utilizados, mas percentuais acima disso, ocasionam a diminuição da resistência mecânica gradualmente devido à natureza não pozolânica da lama de grits.

Segundo Singh *et al.* (2020) no estudo realizado em argamassas compostas por variadas quantidades de cimento Portland, grits ativados (tratamento térmico), argila calcinada, escória de alto-forno e gesso, observaram uma redução de CO₂ de 51% comparada às argamassas convencionais de cimento Portland.

Não foram encontrados estudos dos grits tratados termicamente para produção de ligantes álcali ativados. Essa área carece de estudos para melhor compreensão desse material como material de construção.

2.2.6 Quadro resumo dos grits

No Quadro 3 pode-se observar os principais resultados obtidos pelas pesquisas científicas realizadas com os grits e cales.

Quadro 3 - Resumo das principais pesquisas com grits e cales (continua).

Ano	Autor	Material ensaiado	Descrição
2006	Martins	Grits	Os grits apresentam como principais compostos: calcita (CaCO_3), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), pirssonita ($\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e larnita (Ca_2SiO_4)
2007	Soares	Cal Virgem	O processo calcinação para produção da cal virgem se assemelha ao tratamento térmico dos grits. Encontrou-se temperatura otimizada de 920 °C para produção da cal virgem. Tempos ou temperaturas excessivos de calcinação geram a sinterização do material, tornando-o mais cristalino e menos reativo. A descarbonatação da calcita com perda de massa acima de 96,20% da perda de massa determinada no ensaio de termogravimetria do calcário se tornou inviável, demandando longos tempos ou temperaturas de calcinação.
2010	Ribeiro	Grits e dregs incorporados em produtos cerâmicos	Relatou uma perda significativa de massa total na termogravimetria, da ordem de 40%, próximo a temperatura de 725 °C e umidade dos resíduos em torno de 30%
2014	Gonçalves	Grits	Os grits são compostos por carbonatos, sulfatos, silicatos e outros minerais não reativos. $W_{dregs} = 37,05\%$. A perda de massa nos dregs foi de 52% na termogravimetria.
2015	Maheswaran <i>et al.</i>	Substituição do cimento Portland por lama de grits em argamassas	O percentual de substituição em argamassas de 10% de cimento Portland por lama de cal se mostrou favorável. Na termogravimetria entre 600–800 °C houve perda de massa de 23,18%, devido a umidade (29,74%) em torno de 102 °C e outra devido a calcita (CaCO_3) em cerca de 775 °C, obtendo-se uma perda de massa total de 53,25%. A formação da fase belita aconteceu após 825 °C.

Quadro 3 - Resumo das principais pesquisas com grits e cales (conclusão).

Ano	Autor	Material ensaiado	Descrição
2019	Santos	Grits e dregs incorporados em produtos cerâmicos	Grits e dregs possuem metais pesado presentes na sua composição, tais como Cádmio, Cobre e Zinco, mas em concentrações pequenas que permitem o seu uso como materiais de construção. Grits são muito semelhantes ao próprio carbonato de cálcio. Os grãos de grits secos, diferentemente do resíduo úmido de grits, possuem alta pureza de CaCO_3 e grande potencial total de substituição nas formulações cimentícias.
2020	Afonso	Lodo de cal em argamassas cimentícias	A incorporação de resíduos foi favorável em quantidade de 10% da massa de grits em argamassas de cimento Portland. O método seco não se mostrou viável, pois para secar o lodo ao sol foi demandado um tempo de 76 horas, que elevou consideravelmente o custo para produção da argamassa.
2020	Singh <i>et al.</i>	Argamassas compostas por cimento Portland, grits tratados termicamente, argila calcinada, escória de alto-forno e gesso	Encontrou um traço de argamassa otimizados composto por 50% de CPI, 20% de grits tratados termicamente à 850 °C em 1h com adição de hidróxido de sódio, 12,5% de argila calcinada, 12,5% de escória de alto-forno e 5% de gesso, que resultou em uma diminuição de 51% de emissão de CO_2 se comparado às argamassas convencionais.

Fonte: Autor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Produziram-se pastas de ligantes álcali ativados a base metacaulim e resíduos grits tratados termicamente (GTT), solução ativadora de silicato de sódio, hidróxido de sódio (NaOH) e água, conforme Figura 14.

Figura 14 - Composição do ligante álcali ativado



Fonte: Autor.

Por meio de estudos de Alves (2018) e Gratão (2020), os valores otimizados da proporção de ativadores (silicato de sódio + hidróxido de sódio) encontraram-se próximos a 0,7. Dessa forma foi definido o intervalo de estudo dessa variável entre 0,4 a 1,0.

Os testes iniciais demonstraram que a substituição de metacaulim por mais de 50% de grits tratado termicamente provocaria uma queda substancial na resistência à compressão e por isso fixou-se em 50% o limite máximo de substituição de metacaulim por GTT (Grits Tratado Termicamente);

As proporções estudadas foram estabelecidas por Planejamento Experimental (PEX) com três variáveis independentes, definindo-se os pontos axiais como:

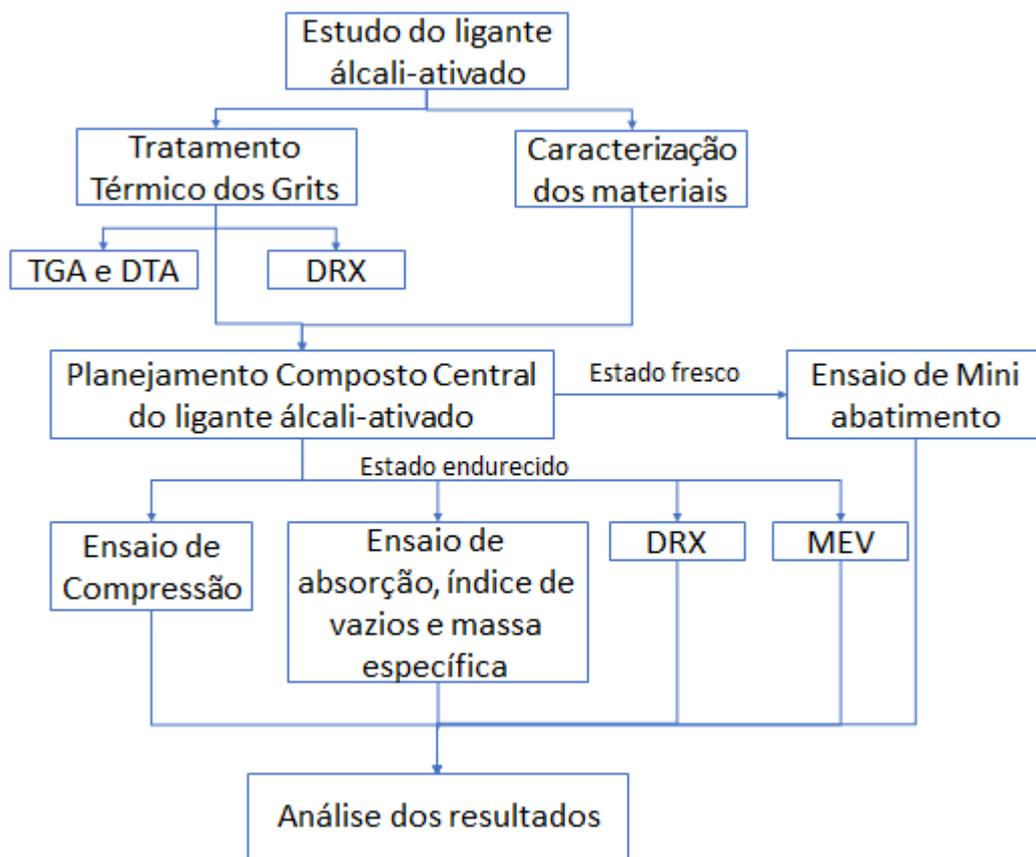
1. Substituição de metacaulim por grits tratado termicamente de 0 a 50% (percentual em massa);
2. Proporção em massa seca de solução ativadora de 0,4 a 1,0;
3. Tempo de cura de 2 a 28 dias em temperatura ambiente (25 ± 5 °C);

A proporção de água/(metacaulim + grits tratado termicamente) em massa seca foi mantida fixa em 0,5, a fim de solubilizar os ativadores e dar trabalhabilidade à mistura.

A cura dos compósitos foi realizada em temperatura ambiente ($25 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$). As variáveis dependentes estudadas foram: resistência à compressão, absorção de água, índice de vazios, massa específica no estado endurecido e espalhamento da pasta no estado fresco.

A Figura 15 ilustra o fluxograma referente ao presente estudo realizado para produção do ligante álcali ativado.

Figura 15 - Fluxograma do presente estudo.



Fonte: Autor.

3.2 ENSAIOS E ANÁLISES REALIZADAS

No Quadro 4 pode-se observar os principais ensaios e análises realizadas com os respectivos equipamentos utilizados na presente pesquisa.

Quadro 4- Quadro resumo dos ensaios e análises realizadas (continua).

Ensaio e utilização	Material ensaiado	Equipamento
Moagem grosseira para otimização da granulometria dos resíduos e uso como material ligante.	Grits	Britador de mandíbulas marca Astecma com granulometria de saída de até 3 mm do laboratório de materiais da FECIV
Moagem fina para otimização da granulometria dos resíduos e uso como material ligante.	Grits	Liquidificador Industrial de 8 L marca Skymesen copo monobloco inox modelo LC8 com motor de 0,5 CV e rotação de 4.500 rpm do laboratório de materiais da FECIV
Tratamento térmico	Grits	Forno elétrico Mufla analógica, capacidade aproximada de 7 L e temperatura de trabalho de até 1200 °C, do laboratório de saneamento da FECIV
Análise Termogravimétrica (TGA) para obtenção do perfil de decomposição térmica e perdas de massa em função da temperatura	Grits	Shimadzu, modelo TGA-51-H, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de aquecimento entre 0 e 1100 °C, do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU (IQ/UFU). A atmosfera do ensaio utilizada foi ar (não inerte), com massas das amostras próximas a 10 mg e cadinho em alumina.

Quadro 4- Quadro resumo dos ensaios e análises realizadas (conclusão).

Ensaio e utilização	Material ensaiado	Equipamento
Análise Diferencial Térmica (DTA) para monitorar a diferença de temperatura entre a amostra em análise e uma outra de referência em função da temperatura de aquecimento	Grits	Marca TA, modelo Q20, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de aquecimento entre 0 e 1100 °C, do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU (IQ/UFU). A atmosfera do ensaio utilizada foi ar (não inerte), com massas das amostras próximas a 10 mg.
Difração de Raios X (DRX) para caracterização química dos resíduos e formulações. Utilizou-se alvo de cobre de 30 kV e 30 mA. O grau de cristalinidade e as fases mineralógicas das amostras foi calculado por meio do software HighScore Plus® e comparados com picos retirados do banco de dados cristalográfico ICSD Inorganic Crystal Structure Database.	Metacaulim e grits	Difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, operando a uma voltagem de 30 kV e corrente 30 mA com fonte de radiação CuK α (1,5406 Å), faixa de varredura de $2\theta = 4$ a 70° , velocidade $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$ do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU (IQ/UFU).
FRX - Fluorescência de Raios-X para determinação da composição química em percentual de óxidos dos compostos.	Grits <i>in natura</i> , GTT e metacaulim	Fluorescência de Raios X, da marca Bruker, modelo S8 Tiger do Laboratório Multiusuário de Energias Renováveis (LAMER) da Faculdade de Engenharia Química da UFU
Compressão para determinação das tensões de ruptura	Ligante álcali ativado	Máquina Universal de Ensaios da marca Instron, modelo 5982 e célula de carga de 100 kN do laboratório de materiais da FECIV
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Ligante álcali ativado	Modelo Vega3, marca Tescan com ampliação de 500x nos corpos de prova submetidos ao ensaio de compressão. Realizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT-CM) da UFU
Misturador Planetário Industrial	Ligante álcali ativado	Marca Brasesi BP, capacidade de 12 litros na velocidade média. Realizado no laboratório de materiais da FECIV.
Superfície específica (BET) para determinação da área específica do resíduo	Grits após a moagem fina	Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT-CM) da UFU

Fonte: Autor.

3.3 MATERIAIS

3.3.1 *Metacaulim*

O metacaulim utilizado no presente estudo (ver Figura 16), denominado Metacaulim HP ULTRA, foi doado pela empresa Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda localizada na cidade de Jundiaí, no estado de São Paulo.

Figura 16 - Metacaulim.



Fonte: Autor.

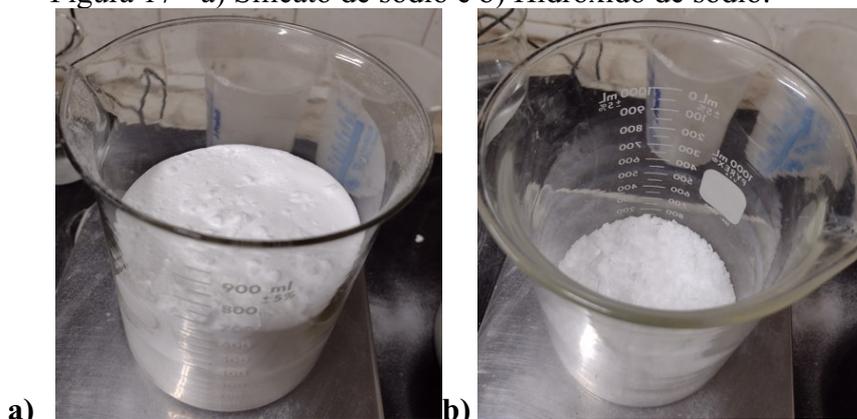
3.3.2 *Solução ativadora de Silicato de sódio, Hidróxido de Sódio e Água*

O papel principal do ativador alcalino é promover a reação alcalino entre a sílica e a alumina que pode ser acelerada em diferentes concentrações de solução ativadora, permitindo que o material possa endurecer e desenvolver resistência dentro de horas a dias. Dessa forma, utilizou-se os ativadores silicato de sódio, hidróxido de sódio solubilizados em água.

O silicato de sódio alcalino sólido foi adquirido da empresa PQ Corporation com denominação “Bristesil C207”. A relação molar entre óxidos ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) é de 2,05. O pH aferido foi de 14,0.

O hidróxido de sódio em escamas foi adquirido da empresa Branneve Indústria e Comercio Ltda e contém 96-99,00% de pureza de NaOH. O pH aferido foi de 14,0.

Figura 17 - a) Silicato de sódio e b) Hidróxido de sódio.



Fonte: Autor.

A água potável utilizada foi fornecida pelo DMAE – Departamento Municipal de Água e Esgoto da cidade de Uberlândia-MG.

3.3.3 Grits

As amostras dos resíduos grits foram coletadas na empresa Susano S.A. localizada na cidade de Três Lagoas - MS, com capacidade de geração de 3.250 mil toneladas de celulose de mercado. Os resíduos foram doados à UFU.

3.4 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

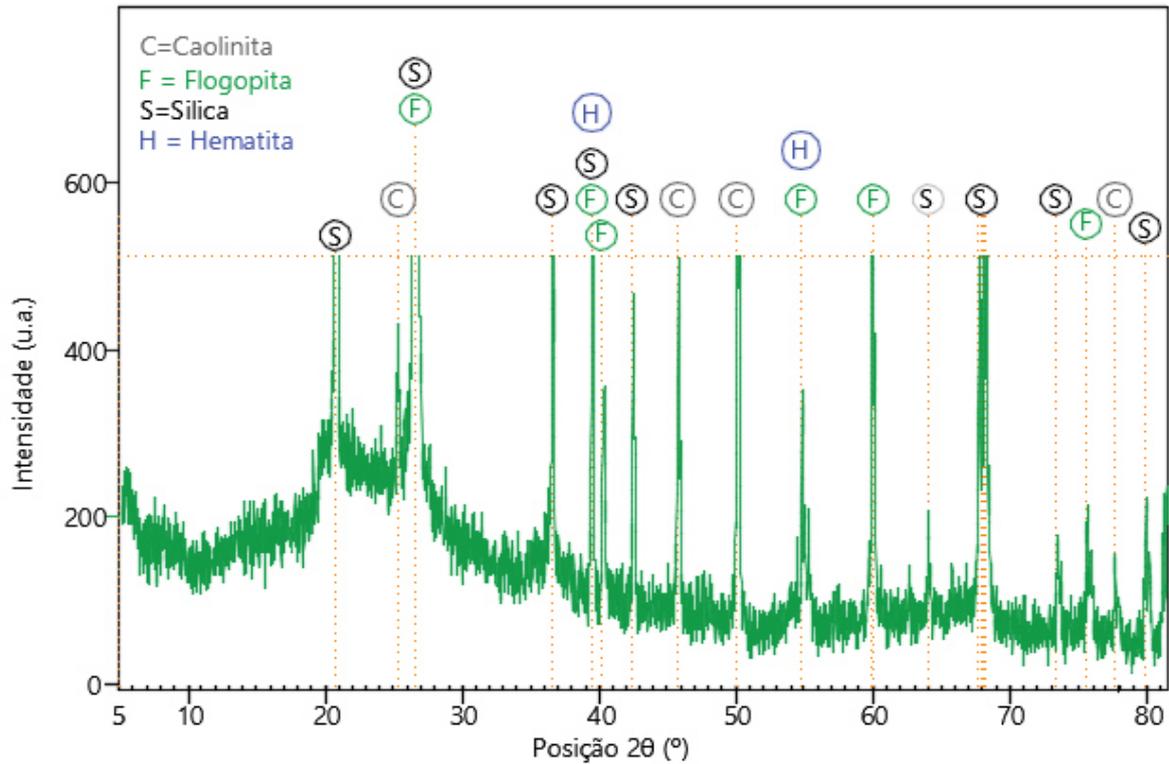
3.4.1 Difração de Raios X do metacaulim

A Figura 18 ilustra que o metacaulim é composto pelas seguintes fases cristalinas: Quartzo, Caolinita, Flogopita, Hematita e Ilmenita (ver Tabela 5). As análises qualitativas foram realizadas com o auxílio do software *HighScore Plus*® com a base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A Tabela 5 ilustra os códigos ICSD e as fases mineralógicas identificadas no metacaulim.

Segundo o fabricante, Metacaulim do Brasil (2021), o metacaulim possui diâmetro médio de 12,4 μm , massa específica de 2.65 kg/m^3 e área superficial específica de 32.700 m^2/kg .

O difratograma de Raios X do metacaulim demonstra que houve predominância de halos amorfos, tornando a solubilização mais fácil e aumentando a reatividade do material.

Figura 18 - DRX do metacaulim.



Fonte: Autor.

Tabela 5 - Análise qualitativa das fases cristalinas presentes no Metacaulim.

Fase mineralógicas identificadas	Fórmula química	ICSD
Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	98133
Flogopita	$KMg_3Si_3AlO_{10}(F,OH)_2$	21102
Sílica	SiO_2	29876
Hematita	Fe_2O_3	189438

Fonte: Autor.

3.4.2 Fluorescência de Raios X (FRX) dos grits *in natura* e do metacaulim

As composições químicas dos resíduos grits *in natura* e do metacaulim foram determinadas na forma de óxidos, conforme Tabela 6 e Tabela 7 respectivamente, por meio da técnica de Fluorescência de Raios X (FRX). O conhecimento da composição em termos de óxidos foi fundamental para administrar as proporções constituintes para o preparo dos ligantes álcali ativados, além de auxiliar a caracterização mineralógica das fases cristalinas. Nota-se que a maioria do resíduo grits *in natura* é composto por óxido de cálcio. No

metacaulim constatou-se que mais de 95% da sua composição química é de aluminossilicatos.

Tabela 6 - Composição do grits *in natura*.

Resíduo Grits - Conteúdo de óxido (%)													
CaO	Na ₂ O	SiO ₂	SO ₃	MgO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SrO	MnO	K ₂ O	Cl	TiO ₂	ZnO
83,51	5,33	5,14	1,98	1,40	0,99	0,40	0,38	0,37	0,21	0,20	0,06	0,03	0,01

Fonte: Oliveira, 2021.

Tabela 7 – Composição do metacaulim.

Metacaulim - Conteúdo de óxido (%)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃	SO ₃
69,95	25,18	2,07	1,84	0,33	0,19	0,10	0,10	0,05	0,01	0,00

Fonte: autor.

3.4.3 Teor de umidade dos grits

O teor de umidade dos grits tal como recebidos na UFU foi determinado por meio da análise de três amostras representativas. Nota-se baixo teor de umidade médio da amostra (4,64%).

Tabela 8 - Teor de umidade dos grits

Resíduo Grits - Teor de umidade					
1º medição		2º medição		3º medição	
M úmida	M seca	M úmida	M seca	M úmida	M seca
98,97	95,75	111,19	105,50	91,90	87,40
Umidade	3,36%	Umidade	5,39%	Umidade	5,15%
Umidade média			4,64%		

Fonte: Oliveira, 2021

3.4.4 Massa específica e superfície específica dos grits

A massa específica dos grits foi determinada conforme a ABNT NBR 16605:2017 e obteve-se o valor de 2,6 g/cm³. O grits *in natura* após a moagem fina analisado possui área superficial específica de 1.969 m²/kg ou 19.690 cm²/g.

3.4.5 *Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) dos grits*

Realizou-se a TGA do resíduo grits *in natura* e tratado termicamente para determinar o perfil de decomposição térmica e as perdas de massa em função da temperatura. A DTA também foi realizada para monitorar a diferença de temperatura entre a amostra em análise e uma outra de referência em função da temperatura de aquecimento. Para isto, utilizou-se um equipamento da Shimadzu, modelo TGA-51-H, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de aquecimento entre 0 e 1100 °C com massas das amostras próximas a 10 mg e cadinho em alumina.

A termogravimetria foi realizada em atmosfera não inerte, pois o tratamento térmico foi conduzido em mufla sem controle da atmosfera, então foi importante que a análise de eventos térmicos seja igualmente em atmosfera oxidante.

3.5 TRATAMENTO TÉRMICO DO RESÍDUO GRITS

A metodologia do tratamento térmico dos grits foi realizada conforme ilustrado na Figura 19 e subitens descritos a seguir:

- a) Resíduo *in natura* na granulometria recebida;
- b) Britagem do grits no britador de mandíbulas, reduzindo-o de diâmetros que atingiam 7 cm para no máximo 5 mm;
- c) Trituração do grits no liquidificador industrial com massas de 1,5 kg, durante 2 min;
- d) Peneiramento do material passante na peneira de 1,2 mm e retido na peneira de 0,177 mm;
- e) Ilustra o resíduo grits passante na peneira de 1,2 mm e retido na peneira de 0,177 mm. As granulometrias foram assim definidas, pois diâmetros acima de 1,2 mm são mais vantajosas em usos como agregados graúdos e partículas muito finas com granulometria abaixo de 0,177 mm poderiam aglomerar-se durante o tratamento térmico, gerando ineficiência produtiva;
- f) Tratamento térmico do grits na mufla;
- g) Pesagens para verificação da perda de massa;

- h) Após o tratamento térmico o resíduo foi resfriado por meio da abertura da portinhola da mufla e transferido para os dessecadores. Após 3 h de resfriamento o resíduo foi armazenado individualmente em sacos plásticos;
- i) Após o tratamento os grãos ficaram aglomerados e para pulverizá-lo necessitou-se britá-lo no britador de mandíbulas;
- j) Trituração do grits tratado termicamente no liquidificador industrial com massas de 1,5 kg, durante 2 min;
- k) Peneiramento do material na peneira ABNT 200 (0,075 mm);
- l) Resíduo tratado termicamente passante na peneira ABNT 200 (0,075 mm).

Figura 19 - Metodologia de tratamento térmico dos grits (continua).



Figura 19 - Metodologia de tratamento térmico dos grits (conclusão).



Fonte: Autor

3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia do planejamento experimental é utilizada para dosar pastas e compósitos em laboratório e avaliar o comportamento das misturas por meio de regressões lineares de pontos fatoriais, pontos axiais e pontos centrais.

O processo de codificação e decodificação de uma matriz é realizado por meio da Equação 12, os pontos extremos são denominados de pontos fatoriais e são representados pelo código $+\alpha$, correspondente a $+1,6818$, conforme Equação 13, e $-\alpha$, equivalente a $-1,6818$. O α muda de acordo com a configuração especificada na elaboração do PEX, variando em função do tipo de alfa (rotabilidade ou ortogonalidade), quantidade de variáveis independentes (k) e quantidade de pontos centrais (GRATÃO, 2020). As variáveis independentes (k) analisadas são: substituição de metacaulim por GTT; proporção de ativadores e tempo de cura. Na escolha entre o α ortogonal ou rotacional, utilizou-se o α rotacional, pois é possível introduzir mais pontos para melhoria da significância do modelo sem alteração do α , haja vista que o presente estudo é incipiente na literatura. Os valores intermediários, denominados pontos axiais, são representados por -1 e $+1$ e o valor central, denominados de pontos centrais, são representados por 0 .

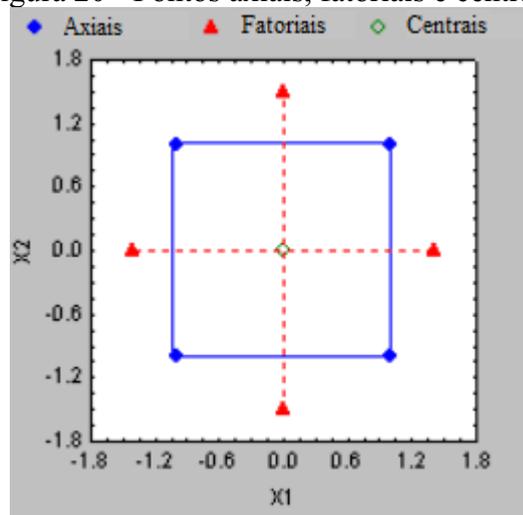
$$\alpha \text{ de rotabilidade} = (2^k)^{\frac{1}{4}} = (2^3)^{\frac{1}{4}} = 1,6818 \quad (12)$$

$$x_i = \frac{E_i - E_{(0)}}{(E_{(+1)} - E_{(-1)})/2} \quad (13)$$

Onde: x_i = valor da matriz codificada; E_i = valor da matriz decodificada; $E(1)$ = penúltimo valor mais alto para o limite estabelecido; $E(-1)$ = penúltimo valor mais baixo para o limite estabelecido; $E(0)$ = valor central representado pela média de $E(1)$ e $E(-1)$.

No presente planejamento experimental, definiu-se os pontos axiais e centrais e posteriormente calculou-se o alfa, obtendo-se os pontos fatoriais ou também denominados pontos estrela. Por definição, o alfa de rotabilidade é calculado de modo que a variância seja constante para um raio constante no modelo de regressão (ver Figura 20).

Figura 20 - Pontos axiais, fatoriais e centrais.



Fonte: Help Statistica®.

A quantidade de experimentos foi norteadas pela Equação 14, sendo que foram adotadas três variáveis independentes, x_1 , x_2 e x_3 (ver Tabela 9) e três pontos centrais, totalizando dezessete experimentos. Para o cálculo da resistência à compressão moldaram-se seis corpos de prova cúbicos (4 cm) para cada proporção analisada e mais seis corpos de prova prismáticos (5 x 5 x 2,3 cm) para determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. No total foram moldados duzentos e sessenta e quatro corpos de prova para todos os experimentos.

$$N=2^k+2k+PC \quad (14)$$

$$N = 2^3 + 2 \times 3 + 3 = 17$$

Onde: N = número de experimentos; k = números de fatores; PC = números de pontos centrais.

Utilizaram-se os estudos de Alves (2018) e Gratão (2020), os valores otimizados de ativadores (silicato de sódio + hidróxido de sódio) em massa unitária seca encontraram-se

próximos a 0,7. Definiu-se o intervalo de estudo dessa variável entre 0,4 a 1,0 como pontos axiais. Segundo Mustafa et al. (2011) a dosagem ideal para se obter a otimização da matriz álcali ativada entre o Silicato de sódio / Hidróxido de sódio = 2,5, valor que foi utilizado. O metacaulim, foi substituído em até 50% por GTT axialmente no PEX. A proporção unitária de água/(metacaulim + GTT) em massa seca foi mantida fixa em 0,5, a fim de solubilizar os ativadores e dar trabalhabilidade à mistura. A quantidade de pontos centrais foi definida em no mínimo três pontos, podendo ser majorada caso houvesse resultados discrepantes entre si.

Os experimentos foram planejados de acordo com a Tabela 9. Para tanto, adotaram-se as seguintes razões axiais a fim de definir as proporções de cada material utilizado no PEX:

- Substituição de metacaulim por GTT: 0 a 50%;
- Proporção de ativadores: 0,4 a 1,0;
- Razão Silicato de sódio / Hidróxido de sódio = 2,50 (fixa);
- Razão Água / (Metacaulim + GTT): 0,5 (fixa);
- Pontos centrais: 03;
- Tempo de cura: 2 a 28 dias, definindo-se como ponto central, 14 dias;

O intervalo de estudo do PEX pode ser limitado tanto axialmente, quanto fatorialmente. Na limitação fatorial, os limites são definidos pelo próprio autor, não ocorrendo extrapolação dos resultados. Entretanto, diante do carácter inovador do presente estudo, os limites foram limitados axialmente, a fim de que os pontos fatoriais extrapolassem intervalos definidos.

Tabela 9 - Faixa experimental das pastas e as variáveis analisadas.

Codificação	x1	x2	x3
	% de substituição do metacaulim por GTT (%)	Proporção de ativadores	Tempo de Cura (dias)
- α	-17,0448	0,1955	-7,86
-1	0,0000	0,4000	2,00
0	25,0000	0,7000	14,00
1	50,0000	1,0000	28,00
+ α	67,0448	1,2045	35,86

Fonte: Autor.

A Tabela 10 apresenta a matriz do PEX com as variáveis codificadas e decodificadas das pastas analisadas e a Tabela 11 ilustra as pastas complementares estudadas. As respostas

a serem analisadas são: resistência à compressão, absorção de água, índice de vazios, massa específica no estado endurecido e espalhamento da pasta no estado fresco.

Os cálculos das idades de tempo de cura foram arredondados para melhor representarem a realidade de realização dos ensaios. Os valores calculados -7,9 e 35,9 dias foram arredondados para 1 e 35 dias, respectivamente.

A substituição referente ao ponto 01 também sofreu alteração em função da inexistência de substituições de metacaulim por GTT negativas. A proporção de ativadores nesse ponto foi reduzida em 17% para que houvesse uma proporcionalidade das reduções.

Utilizou-se o gráfico de bolhas para a análise dos dados experimentais, subdividindo os resultados em quatro partes:

- 0% de substituição de metacaulim por GTT;
- 25% de substituição de metacaulim por GTT;
- 50% de substituição de metacaulim por GTT;
- Proporção de ativadores entre 0,6 e 0,7;

Os experimentos complementares da Tabela 11 foram definidos após a obtenção dos resultados da Tabela 16 de espalhamento das pastas, resistência à compressão, absorção de água, índice de vazios e massa específica. Os geopolímeros de referência que obtiveram os maiores valores de resistência à compressão apresentaram proporção de ativadores igual a 0,6 para substituições de metacaulim por GTT menores que 25% e proporção de ativadores igual a 0,7 para substituições maiores ou iguais que 25%. Notou-se também que após 14 dias de tempo de cura, não houve ganho expressivo de resistência à compressão nas pastas estudadas. Diante disso, propôs-se de forma complementar, o estudos dos percentuais de substituição de metacaulim por GTT de 5%, 10%, 15%, 20% e 50% com proporção de ativadores igual a 0,6 e nesse último igual a 0,7; respectivamente e tempo de cura de 14 dias, pretendendo-se obter valores maximizados de resistência à compressão nos ligantes álcali ativados e descobrir o limite máximo de substituição de metacaulim por GTT.

Tabela 10 - Matriz do Planejamento Experimental (PEX) das pastas.

Tipo de Ponto	Experimento	Codificação			Descodificação			Descodificação individualizada				
		x1	x2	x3	Substituição do metacaulim por GTT	Proporção de ativadores	Tempo de Cura	Proporções dos materiais em massa seca				
					(%)			Tempo de Cura (dias)	GTT	Metacaulim	Silicato de Sódio	NaOH
PF	1	-1,6818	0,0000	0,0000	-0,17 (0,00)	0,7 (0,6)	14,0	0,00	1,00	0,429	0,171	14,0
PA	2	-1,0000	-1,0000	-1,0000	0,00	0,4	2,0	0,00	1,00	0,286	0,114	2,0
PA	3	-1,0000	-1,0000	1,0000	0,00	0,4	28,0	0,00	1,00	0,286	0,114	28,0
PA	4	-1,0000	1,0000	-1,0000	0,00	1,0	2,0	0,00	1,00	0,714	0,286	2,0
PA	5	-1,0000	1,0000	1,0000	0,00	1,0	28,0	0,00	1,00	0,714	0,286	28,0
PF	6	0,0000	-1,6818	0,0000	0,25	0,2	14,0	0,25	0,75	0,140	0,056	14,0
PF	7	0,0000	0,0000	-1,6818	0,25	0,7	-7,8 (1,0)	0,25	0,75	0,500	0,200	1,0
PC	8	0,0000	0,0000	0,0000	0,25	0,7	14,0	0,25	0,75	0,500	0,200	14,0
PC	9	0,0000	0,0000	0,0000	0,25	0,7	14,0	0,25	0,75	0,500	0,200	14,0
PC	10	0,0000	0,0000	0,0000	0,25	0,7	14,0	0,25	0,75	0,500	0,200	14,0
PF	11	0,0000	0,0000	1,6818	0,25	0,7	35,9 (35,0)	0,25	0,75	0,500	0,200	35,0
PF	12	0,0000	1,6818	0,0000	0,25	1,2	14,0	0,25	0,75	0,860	0,344	14,0
PA	13	1,0000	-1,0000	-1,0000	0,50	0,4	2,0	0,50	0,50	0,286	0,114	2,0
PA	14	1,0000	-1,0000	1,0000	0,50	0,4	28,0	0,50	0,50	0,286	0,114	28,0
PA	15	1,0000	1,0000	-1,0000	0,50	1,0	2,0	0,50	0,50	0,714	0,286	2,0
PA	16	1,0000	1,0000	1,0000	0,50	1,0	28,0	0,50	0,50	0,714	0,286	28,0
PF	17	1,6818	0,0000	0,0000	0,67	0,7	14,0	0,67	0,33	0,500	0,200	14,0

Obs.: x1, x2 e x3 (variáveis codificadas), sendo x1 = substituição da proporção do metacaulim por GTT; x2 = proporção de ativadores e x3 = tempo de Cura; PA=Ponto Axial; PF = Ponto Fatorial; PC= Ponto Central;

Fonte: Autor.

Tabela 11 – Pastas complementares ao PEX.

Tipo de Ponto	Experimento	Codificação			Descodificação			Descodificação individualizada				Tempo de Cura (dias)
		x1	x2	x3	Substituição do metacaulim por GTT (%)	Proporção de ativadores	Tempo de Cura (dias)	Proporções dos materiais em massa seca				
								GTG	Metacaulim	Silicato	NaOH	
PE	PE5	-1,4816	-0,2857	0,0000	0,05	0,6	14,0	0,00	1,00	0,429	0,171	14,0
PE	PE10	-1,2816	-0,2857	0,0000	0,10	0,6	14,0	0,00	1,00	0,429	0,171	14,0
PE	PE15	-1,0816	-0,2857	0,0000	0,15	0,6	14,0	0,00	1,00	0,429	0,171	14,0
PE	PE20	-0,8816	-0,2857	0,0000	0,20	0,6	14,0	0,00	1,00	0,429	0,171	14,0
PE	PE50	1,0000	0,0000	0,0000	0,50	0,7	14,0	0,50	0,50	0,500	0,200	14,0

Obs.: x1, x2 e x3 (variáveis codificadas), sendo x1 = substituição da proporção do metacaulim por GTT; x2 = proporção de ativadores e x3 = tempo de Cura; PE= Ponto Especial escolhido pelo autor.

Fonte: autor.

3.7 PRODUÇÃO, MOLDAGEM E CURA DO LIGANTE ÁLCALI ATIVADO (LAA)

No preparo da solução ativadora, o hidróxido de sódio em forma de escamas e o silicato de sódio foram inicialmente misturados manualmente e homogeneizados por 5 min. Posteriormente, esses solutos foram adicionados a um béquer com metade da água calculada em cada mistura (a água utilizada estava gelada) e homogeneizados por mais 5 min formando-se a solução ativadora com reações do tipo exotérmica. A solução preparada foi deixada em repouso para resfriamento dentro de um recipiente maior com água gelada até a temperatura de 40 °C (adaptado de RAMOS, 2013). O controle da temperatura foi realizado por termômetro digital e o tempo de resfriamento foi em média de 1 h e 15 min, variando em função da quantidade de solução alcalina ativadora e da temperatura ambiente. Quanto maior a quantidade de solução ativadora maior o tempo requerido para resfriamento.

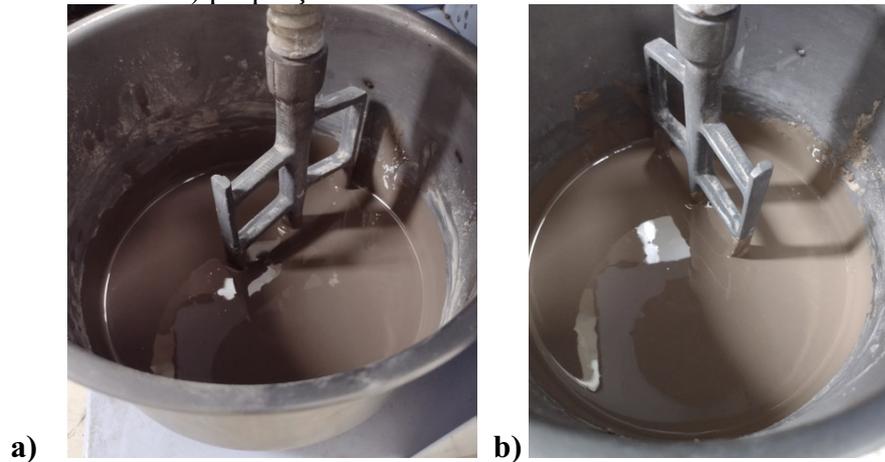
Figura 21 - Resfriamento de solução alcalina ativadora.



Fonte: Autor.

Após atingir 40 °C, o restante da água gelada da mistura foi transferido para o copo do misturador planetário, assim como a solução alcalina subsequentemente, misturando-se até se atingir a temperatura ambiente. O metacaulim e o GTT pré-misturados foram acrescentados à solução ativadora e homogeneizados por dez min, posteriormente a pasta foi homogeneizada mecanicamente no misturador planetário industrial por cinco minutos (ver Figura 22). Desta forma, a pasta do ligante álcali ativado estava formada.

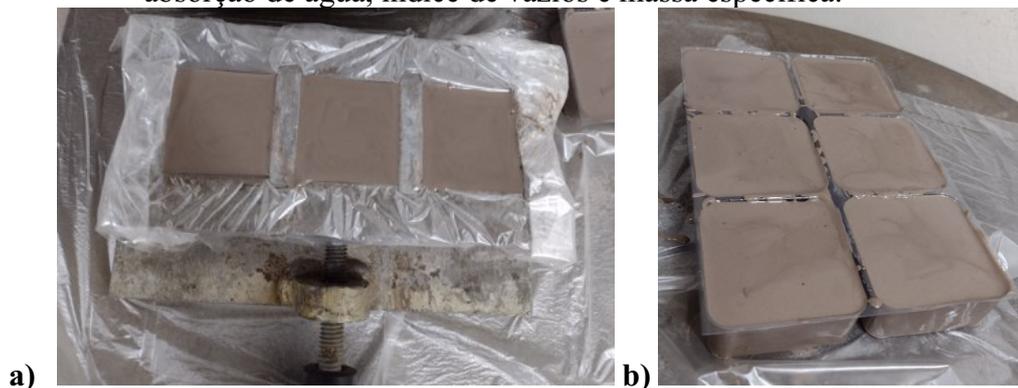
Figura 22 - Homogeneização das pastas no misturador planetário. a) proporção com 100% de metacaulim b) proporção com 50% de GTT e 50 % de metacaulim.



Fonte: autor.

Seis corpos de prova cúbicos de 4 cm (Figura 23a) foram moldados para a realização dos ensaios de compressão, sendo aplicadas 30 quedas na mesa de adensamento (adaptado da ABNT NBR 16868-2: 2020). Para os ensaios de determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica foram moldados 6 corpos de prova prismáticos de 5 x 5 x 2,3 cm (Figura 23b) e os mesmos procedimentos dos corpos de prova para o ensaio de compressão foram adotados (ABNT NBR 9778:2005).

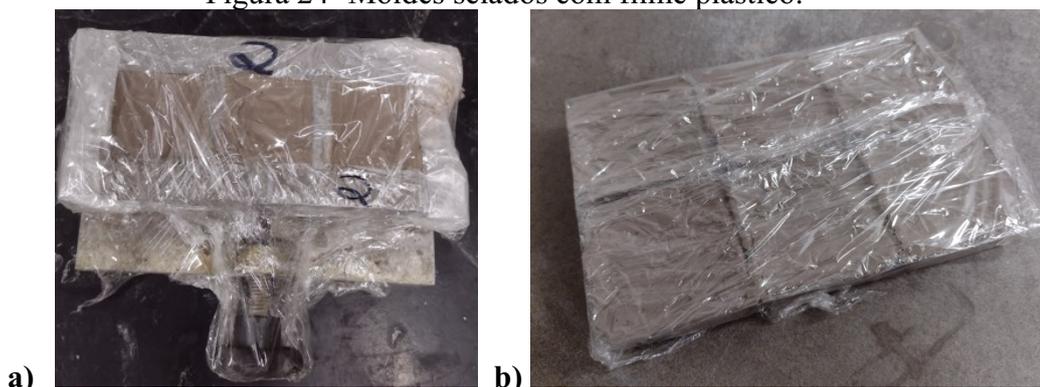
Figura 23 – a) molde dos cubos do ensaio a compressão b) molde prismático do ensaio de absorção de água, índice de vazios e massa específica.



Fonte: autor.

Posteriormente, os corpos de prova foram selados com filme plástico até a desforma (Figura 24). Os corpos de prova foram desmoldados após 48 horas e selados novamente com filme plástico e mantidos à temperatura ambiente de 25 ± 2 °C. Os ensaios foram realizados nas idades de 1, 2, 7, 14, 28 e 35 dias conforme PEX.

Figura 24- Moldes selados com filme plástico.



Fonte: autor.

3.8 ENSAIOS

3.8.1 Ensaio de compressão

No ensaio de compressão dos corpos de prova dos ligantes álcali ativados procedeu-se de acordo com a ABNT NBR 16868-2: 2020 de forma adaptada, utilizando uma Máquina Universal de Ensaio da marca Instron, modelo 5982 e célula de carga de 100 kN. A referida norma de alvenaria estrutural foi utilizada em função do alto custo dos materiais utilizados, reduzida disponibilidade desses materiais próximo a região de Uberlândia/MG e devido a boa aplicabilidade no estudo de pastas com corpos de provas com dimensões reduzidas.

O ensaio de compressão foi realizado em seis corpos de prova de 4 x 4 x 4 cm para cada proporção, com aplicação de carga uniforme de 500 N/s até a ruptura. A Figura 25 ilustra a disposição dos corpos de prova, que foram envoltos com filme plástico a fim de facilitar a limpeza posterior ao ensaio.

Figura 25 - Ensaio de resistência à compressão.



Fonte: autor.

3.8.2 Mini abatimento

O ensaio de mini abatimento para obtenção da consistência das pastas foi determinado de forma adaptada ao ensaio de Kantro (1980).

O ensaio foi realizado, utilizando um tronco de cone de inox com diâmetro superior de 3,3 cm, inferior de 5,5 cm e altura de 4,4 cm. Após o preenchimento do tronco de cone e a sua remoção, mediu-se o espalhamento da pasta (ver Figura 26). Após a estabilização do espalhamento, mediu-se dois diâmetros e o valor médio representou o espalhamento da pasta (adaptado de KANTRO, 1980).

Figura 26 - Ensaio de espalhamento.



Fonte: Autor.

3.8.3 Absorção de água, índice de vazios e massa específica

Os ensaios de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica foram realizados conforme a ABNT NBR 9778: 2005, utilizando-se 6 corpos de prova para cada proporção. As amostras foram secas em estufa à temperatura de 105 ± 5 °C até constância de massa, as medidas das massas foram tomadas após 24, 48 e 72 horas, determinou-se a massa seca (m_s).

Em seguida os corpos de prova foram imersos em água à temperatura de 23 ± 2 °C por 72 horas para saturação. Subsequentemente as amostras foram submetidas à fervura por 5 horas. Após fervura, os corpos de prova foram mantidos na água até o resfriamento à temperatura ambiente. Posteriormente, obtiveram-se as massas imersas dos corpos de prova em balança hidrostática (m_i) e as massas saturadas de superfície seca (m_{sat}). Desse modo, determinou-se a absorção de água, índice de vazios e a massa específica, segundo a Equação 15, Equação 16 e Equação 17, respectivamente.

$$A(\%) = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad (15)$$

$$I_v(\%) = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \times 100 \quad (16)$$

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_{sat} - m_i} \quad (17)$$

3.8.4 Difração de Raios X (DRX)

As análises de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no metacaulim, grits *in natura* e nas pastas geopoliméricas e de ligantes álcali ativados com GTT. As amostras foram pulverizadas com o auxílio de almofariz e pistilo e posteriormente peneiradas na peneira com abertura de 75 μm .

Utilizou-se um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000 (ver Figura 27), operando a uma voltagem de 30 kV e corrente 30 mA com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å), faixa de varredura de $2\theta = 4$ a 70° , velocidade $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$ do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU (IQ/UFU). A análise das fases cristalinas foi realizada com auxílio do software *HighScore Plus*® e com a base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

Figura 27 - Equipamento para realizar a análise de DRX.



Fonte: autor.

3.8.5 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)*

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para análise da morfologia das pastas, identificação de elementos químicos e interação entre os materiais da pasta. As amostras submetidas ao MEV foram coletadas após ruptura por compressão, apresentando formato cúbico de aproximadamente 1 cm, sendo metalizadas com ouro.

O equipamento utilizado foi o modelo Vega3 da marca Tescan (Figura 28). Realizaram-se também análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para identificação dos elementos químicos das pastas analisadas.

Figura 28 - Equipamento utilizado para realizar a microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 METACAULIM

O metacaulim analisado possui diâmetro médio de 12,4 μm e área superficial específica de 32.700 m^2/kg ou 327.000 cm^2/g , enquadrado como material de elevada finura (Metacaulim do Brasil, 2020), sendo um fator benéfico para a sua reatividade. O difratograma de Raios X do metacaulim (ver Figura 18) demonstra que houve predominância de halos amorfos, tornando o material mais reativo. O pH aferido foi de 4,0.

4.2 GRITS

O GTT analisado possui área superficial específica de 1.969 m^2/kg ou 19.690 cm^2/g , determinado por BET e enquadrado como material de elevada finura. O pH aferido foi de 12,0 para o grits *in natura* e de 12,5 para o GTT.

4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DOS GRITS

Realizou-se a tentativa de descarbonatar o resíduo com temperaturas menores entre 650 a 850 $^{\circ}\text{C}$. Entretanto a descarbonatação foi demorada e ineficiente. Assim sendo, adotou-se a temperatura otimizada de 920 $^{\circ}\text{C}$ em conformidade com o estudo de Soares (2007) que obteve percentuais de descarbonatação de 96,20% da perda de massa determinada na termogravimetria da calcita, conforme descrito no item 2.2.4.

Durante o tratamento térmico dos resíduos grits, os tempos necessários de descarbonatação foram determinados por meio do acompanhamento da perda de massa. Realizaram-se pesagens durante o tratamento em intervalos de tempo de 30 minutos inicialmente e, quando a perda de massa se aproximava de 35%, este intervalo era reduzido. Desta forma, o tratamento térmico foi paralisado em conformidade com os tempos descritos na Tabela 12, por exemplo, com a amostra de 300g, o tempo necessário para a descarbonatação foi de 2,50 horas, tempo em que a massa permaneceu constante, isto é, não acontecia redução significativa de massa entre pesagens consecutivas. Desta forma, obteve-se 95% de eficiência de descarbonatação, semelhante aos estudos de Soares (2007). A descarbonatação dos outros 5%, para atingir a perda de massa de 37% determinada pela TG,

demandaria um gasto energético muito elevado, não sendo viável economicamente e ambientalmente.

Tabela 12 - Resultados obtidos no tratamento térmico dos grits na mufla.

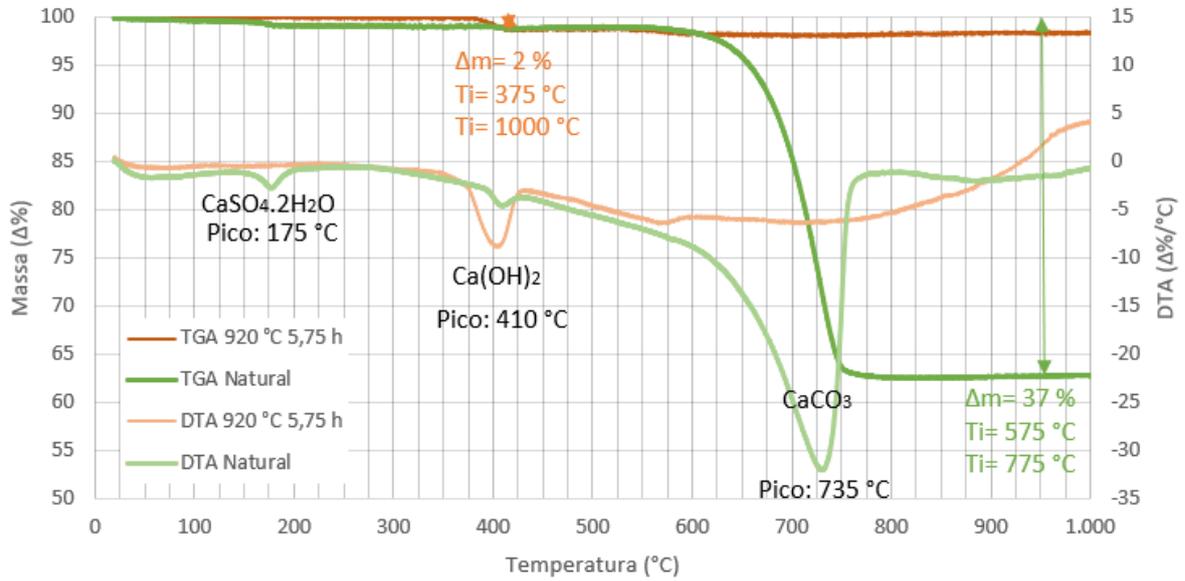
Temperatura °C	Massa (g)	Tempo (h)	Perda de massa (%)	Taxa de descarbonatação (g/min)
920 °C	300	2,50	35	2,00
920 °C	900	4,00	35	3,75
920 °C	1400	5,75	35	4,06

Fonte: Autor.

O grits foi colocado em porcelanas (ver Figura 19) e distribuídas no espaço interno da mufla, atingindo uma capacidade limite de tratamento térmico de 1400 g. Notou-se que a mufla demorava cerca de 30 min para ligar o termostato, alcançando assim a temperatura de trabalho. Diante disso, a taxa de descarbonação em g/min da amostra com 300 g foi menor. Após análise dos resultados, adotou-se a massa de 1400 g para a realização de todo o tratamento térmico do grits no presente estudo em função da maior taxa de descarbonação e da maior produtividade.

A fim de ratificar a eficiência do tratamento térmico do grits, realizou-se a TGA e DTA do grits *in natura* e tratado termicamente a 920 °C, durante 5,75 h (ver Figura 29). Identificou-se o pico de desidratação do hidróxido de cálcio em 410 °C e de descarbonação da calcita em 735 °C. A massa residual foi de 63% com perda de massa total da ordem de 37% e após o tratamento térmico a perda de massa total foi de 2%, obtendo-se massa residual de 98%.

Figura 29 – Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) do grits *in natura* e tratado termicamente.



A descarbonatação da calcita ocorre entre 575 °C e 775 °C, resultando na disponibilidade de óxido de cálcio (CaO). Este comportamento foi intensificado com o aumento da temperatura e tempo de calcinação, com a redução da massa, de tal forma que o experimento a 920 °C durante 5,75 h e massa de 1,4 kg apresentou uma maior descarbonatação da calcita proporcionalmente as demais análises e melhor eficiência energética, contribuindo para a geração de maiores percentuais de CaO. Por meio da Equação 18, da Equação 19 e da Tabela 13 calculou-se a quantidade de CaO no grits.

$$\text{Fator de Conversão} = \frac{100}{M_{\text{residual}}} = \frac{100}{63} = 1,5873 \quad (18)$$

$$\%CaO = \%mCO_2 \times \frac{M_{CaO}}{M_{CO_2}} \quad (19)$$

Tabela 13 - Teor de CaO dos grits calculado pela TGA

Componente	Teor (%) - base volátil	Teor (%) - base não volátil
H_2O	2,00	3,17
CO_2	37,00	58,73
$CaO \rightarrow H_2O$	$2,00 \times \frac{56,077}{18,015} = 6,22$	$6,22 \times 1,5873 = 9,87$
$CaO \rightarrow CO_2$	$37,00 \times \frac{56,077}{44,009} = 47,15$	$47,15 \times 1,5873 = 74,84$
CaO total	53,37	$53,37 \times 1,5873 = 84,71$

Fonte: autor.

Verifica-se que após o tratamento térmico dos grits e completa descarbonatação da calcita e desidroxilação do Ca(OH)_2 obtém-se um percentual de 84,71% de CaO , valor próximo ao constatado na FRX, conforme Tabela 6.

As composições químicas dos resíduos grits tratado termicamente (GTT) foram determinadas na forma de óxidos, conforme Tabela 14, por meio da técnica de Fluorescência de Raios X (FRX). Esta técnica foi fundamental para administrar as proporções ideais de cada elemento químico que constituem os ligantes álcali ativados, além de auxiliar a caracterização mineralógica das fases cristalinas. Nota-se que a maioria do resíduo GTT é composto por óxido de cálcio.

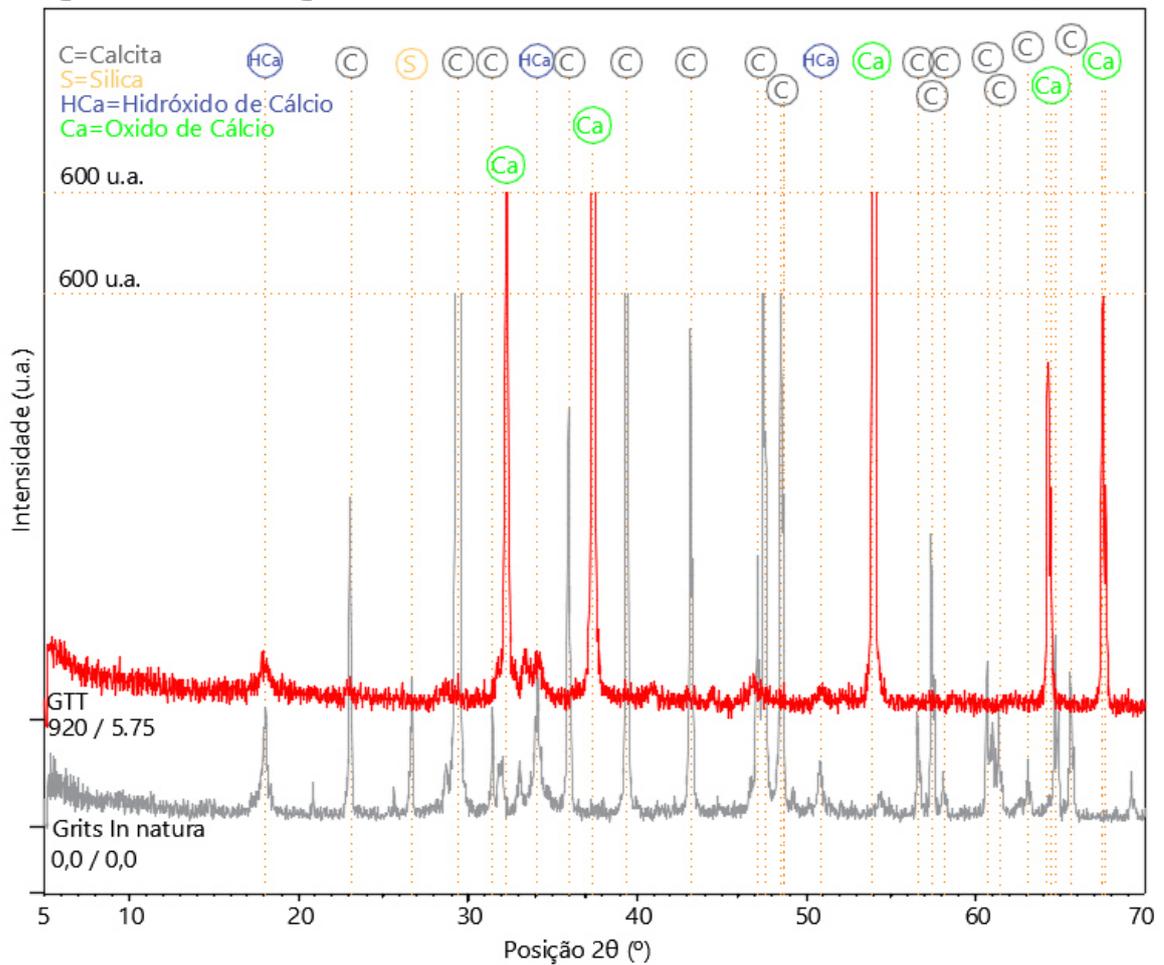
Tabela 14 - FRX do GTT.

Resíduo GTT - Conteúdo de óxido (%)										
CaO	SiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Mn ₂ O ₃	TiO ₂
90,60	3,16	2,11	1,17	1,14	0,74	0,34	0,28	0,14	0,04	0,03

Fonte: autor.

Posteriormente a análise da TGA e DTA do grits *in natura* e tratado termicamente, realizou-se o DRX para identificação das fases cristalinas. A Figura 30 ilustra que o grits *in natura* é composto por calcita, sílica e hidróxido de cálcio e o grits tratado termicamente é composto por óxido de cálcio e pequenos percentuais de hidróxido de cálcio. A alta reatividade do CaO e o contato com as gotículas de água existentes no ar devido a umidade local, resultam em pequenas quantidades de hidróxido de cálcio. As fases mineralógicas foram identificadas utilizando como referência os estudos de Martins (2006) que obteve na composição dos grits: calcita (CaCO_3), portlandita (Ca(OH)_2), pirssonita ($\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), brucita (Mg(OH)_2) e larnita (Ca_2SiO_4), a FRX dos grits (ver Tabela 14) e os estudos presentes nesse trabalho sobre a geração do grits na indústria da celulose (ver item 2.2.1). Realizaram-se as análises qualitativas com uso do software *HighScore Plus*® com a base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A Tabela 15 ilustra os códigos ICSD e as fases mineralógicas identificadas nos grits que mais se adequaram na análise realizada. O difratograma de raios X dos grits *in natura* e do GTT demonstram que após o tratamento térmico, o percentual de material amorfo aumentou e consequentemente a reatividade do material se torna maior.

Figura 30 - DRX do grits *in natura* e tratado termicamente a 920 °C durante 5,75 h.



Fonte: Autor.

Tabela 15 – Códigos ICSD e fases mineralógicas identificadas no grits.

Fase mineralógicas identificadas	Fórmula química	ICSD
Calcita	CaCO ₃	80869
Sílica	SiO ₂	83849
Hidróxido de Cálcio	Ca(OH) ₂	34241
Óxido de Cálcio	CaO	61550

Fonte: Autor.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – ANÁLISE GLOBAL

A Tabela 16 e a Tabela 17 ilustram os valores propostos das variáveis independentes e os valores obtidos das variáveis dependentes do planejamento experimental.

Tabela 16 - Matriz do planejamento experimental-PEX

Experimento	Variáveis independentes			Variáveis dependentes				
	Substituição da proporção do metacaulim por GTT (%)	Proporção de ativadores	Tempo de Cura (dias)	Espalhamento da pasta (mm)	Resistência à compressão (MPa)	Absorção de água (%)	Índice de vazios (%)	Massa específica (g/cm ³)
1	0,00	0,6	14,0	89	45,63	25,33	37,33	1,47
2	0,00	0,4	2,0	76	26,26	29,12	44,49	1,53
3	0,00	0,4	28,0	77	28,18	28,17	46,03	1,63
4	0,00	1,0	2,0	102	3,97	25,36	27,21	1,07
5	0,00	1,0	28,0	100	9,87	17,44	15,29	0,88
6	0,25	0,2	14,0	50	0,00	N/A	N/A	N/A
7	0,25	0,7	1,0	107	10,65	16,34	26,43	1,62
8	0,25	0,7	14,0	106	13,97	24,01	33,79	1,41
9	0,25	0,7	14,0	106	15,51	22,70	32,85	1,46
10	0,25	0,7	14,0	107	14,39	24,02	33,56	1,40
11	0,25	0,7	35,0	108	12,65	8,36	16,45	1,97
12	0,25	1,2	14,0	87	9,90	13,37	21,34	1,60
13	0,50	0,4	2,0	125	0,00	N/A	N/A	N/A
14	0,50	0,4	28,0	125	0,00	N/A	N/A	N/A
15	0,50	1,0	2,0	104	0,00	22,26	26,40	1,34
16	0,50	1,0	28,0	102	8,31	5,71	10,51	1,87
17	0,67	0,7	14,0	113	0,00	N/A	N/A	N/A

Obs.: N/A = Não Avaliado.

Fonte: autor.

Tabela 17 – Pastas complementares ao PEX.

Experimento	Variáveis independentes			Variáveis dependentes				
	Substituição da proporção do metacaulim por GTT (%)	Proporção de ativadores	Tempo de Cura (dias)	Espalhamento da pasta (mm)	Resistência à compressão (MPa)	Absorção de água (%)	Índice de vazios (%)	Massa específica (g/cm ³)
PE5	0,05	0,6	14,0	89	21,38	9,77	18,62	1,91
PE10	0,10	0,6	14,0	100	18,59	9,84	18,89	1,92
PE15	0,15	0,6	14,0	100	19,64	10,09	19,16	1,90
PE20	0,20	0,6	14,0	101	21,86	9,19	17,21	1,87
PE50	0,50	0,7	14,0	116	15,16	4,36	8,43	1,93

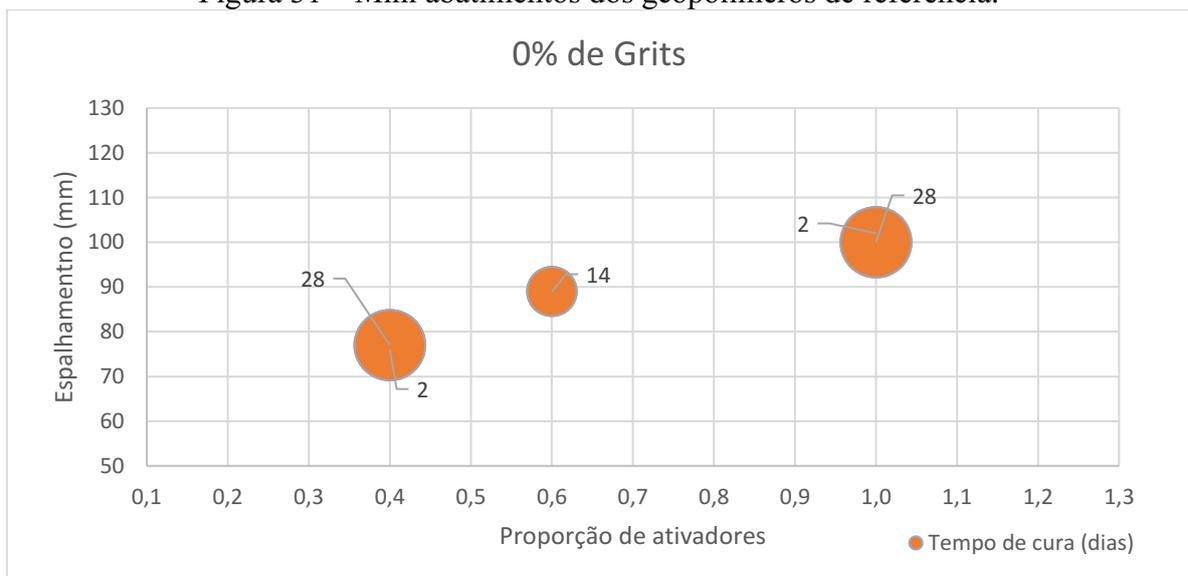
Fonte: autor.

4.5 MINI ABATIMENTO

A Figura 31 ilustra os resultados dos mini abatimentos dos geopolímeros de referência no estado fresco. O maior espalhamento das pastas geopoliméricas foi obtido na proporção de ativadores igual a 1,0. Espalhamentos maiores ou iguais a 90 mm produziram boa trabalhabilidade durante a homogeneização e moldagem das pastas no estado fresco.

Constatou-se trabalhabilidade ruim na pasta geopolimérica com baixa quantidade de ativadores igual (0,4). Pela Figura 37 é possível perceber uma influência sutil do teor de ativadores na trabalhabilidade das misturas, em que a consistência decresce com o aumento do teor de ativadores. Pela mesma figura constata-se ainda que o ensaio apresentou muito boa repetibilidade para dois ensaios feitos com a mesma proporção de ativadores (idade de 2 e 28 dias).

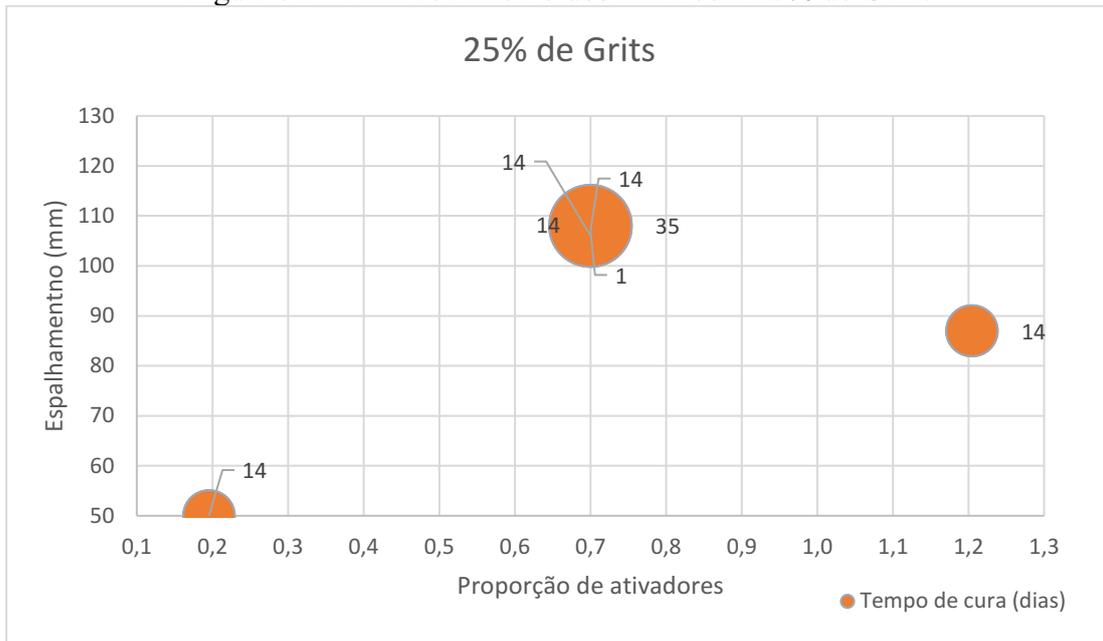
Figura 31 – Mini abatimentos dos geopolímeros de referência.



Fonte: autor.

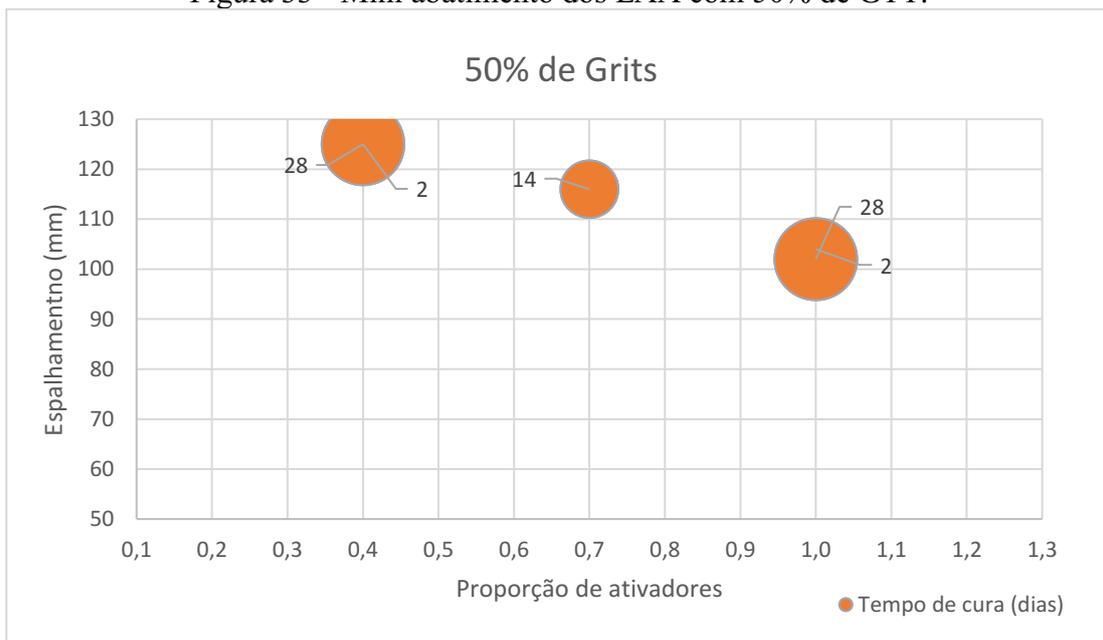
A Figura 32 ilustra os resultados dos ensaios de mini abatimento dos ligantes álcali ativados com substituição de 25% do metacaulim por GTT. Constata-se que alto teor de ativadores (1,2) foi prejudicial para o espalhamento da pasta. A magnitude máxima de espalhamento das pastas geopoliméricas foi obtida na proporção de ativadores igual a 0,70 (106 a 108 mm).

Figura 32 – Mini abatimento dos LAA com 25% de GTT.



A Figura 33 ilustra os resultados dos ensaios de mini abatimento dos ligantes álcali ativados com substituição de 50% do metacaulim por GTT. O maior espalhamento dentre todas as pastas analisadas (0 a 67% de GTT) foi obtido com proporção de ativadores igual a 0,40 (125 mm). Nestas misturas com 50% de GTT observou-se tendência diferente da consistência, ou seja, o acréscimo de ativadores reduziu o espalhamento das pastas.

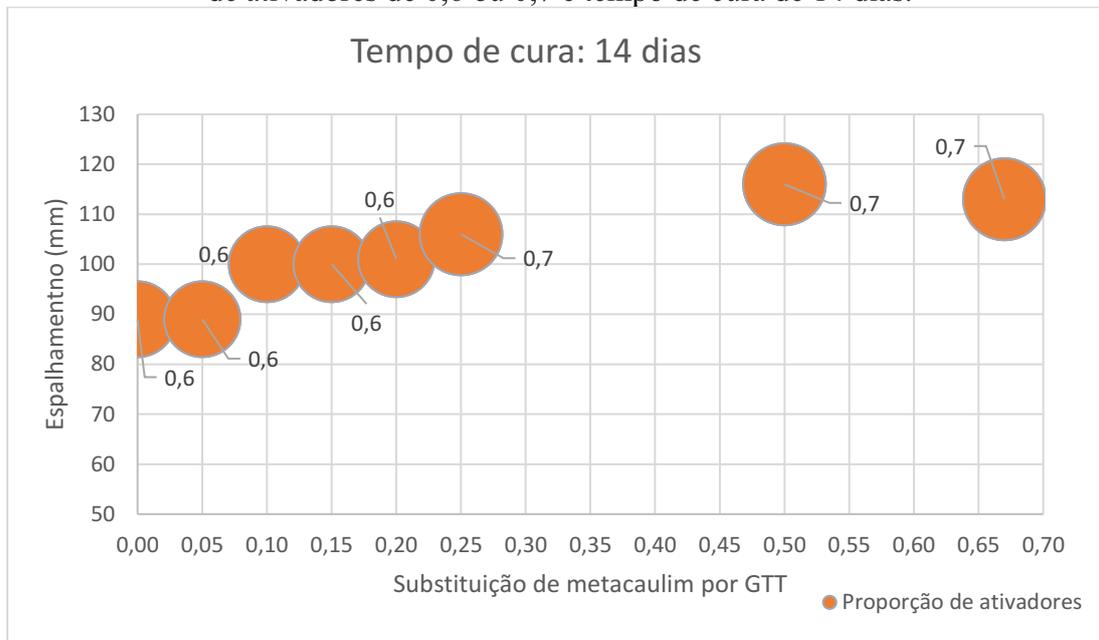
Figura 33 - Mini abatimento dos LAA com 50% de GTT.



A Figura 34 ilustra os resultados dos mini abatimentos dos ligantes álcali ativados com proporção de ativadores de 0,6 ou 0,7 e tempo de cura de 14 dias, valores nos quais foram obtidas as maiores magnitudes de resistência à compressão. Entre 0 a 50% de substituição de metacaulim por GTT houve tendência de sensível aumento do espalhamento das pastas.

O maior espalhamento dentre todas as pastas analisadas (0 a 67% de GTT) que apresentaram endurecimento adequado, foi para a mistura com 50% de substituição de metacaulim por GTT e proporção de ativadores igual a 0,7, alcançando uma magnitude de 116 mm. Portanto, pela Figura 40, percebe-se que o resíduo favorece a trabalhabilidade das pastas até o teor de 50%.

Figura 34 – Mini abatimento do geopolímero e dos ligantes álcali ativados com proporção de ativadores de 0,6 ou 0,7 e tempo de cura de 14 dias.



4.6 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A Figura 35 ilustra os resultados da resistência à compressão dos geopolímeros de referência. A magnitude máxima de resistência à compressão foi obtida na proporção de ativadores igual a 0,60 e com 14 dias de tempo de cura. Percebe-se nas proporções com 0,4 e 1,0 de ativadores que o tempo de cura foi pouco significativo.

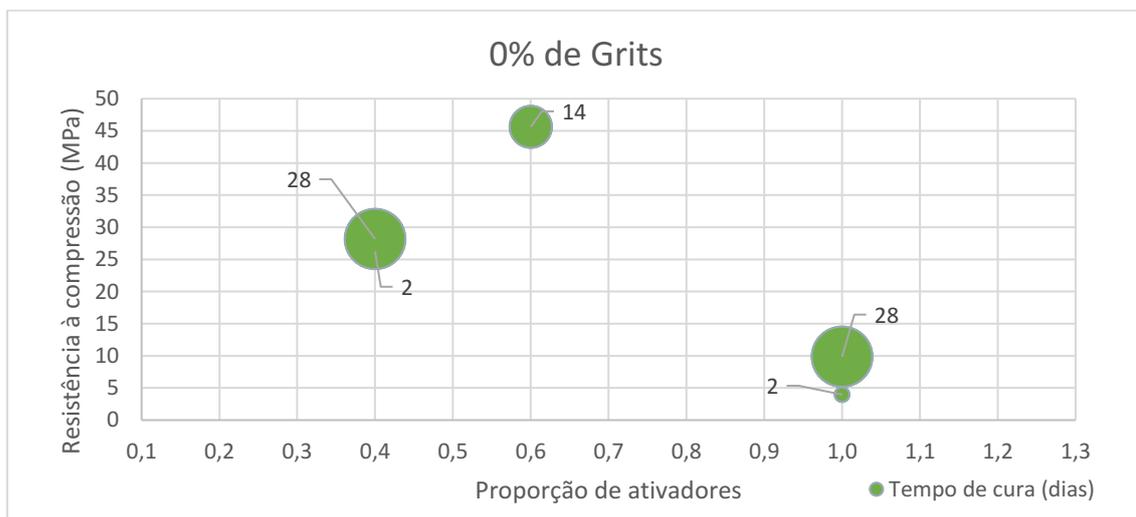
Gratão (2020) em seu estudo de geopolímeros a base de metacaulim e ativados com silicato de sódio e hidróxido, obteve resistência à compressão máxima de 19,57 MPa ($\pm 1,71$

MPa) com 3 dias de cura ($\pm 24\text{ }^{\circ}\text{C}$). Alves (2018) em seu estudo de geopolímeros a base de metacaulim e ativados com silicato de sódio e hidróxido, obteve resistência à compressão da pasta geopolimérica de metacaulim de 15,42 MPa aos 8 dias ($\pm 24\text{ }^{\circ}\text{C}$). Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho para a pasta com proporção de ativadores igual a 0,6, aos 14 dias de idade, se aproximaram dos obtidos por Kim e Lee (2020), que obtiveram resistências a compressão em pastas geopoliméricas a base de metacaulim de até 50 MPa aos 3 dias de cura ($\pm 30\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Nota-se que a pasta de referência a base de metacaulim pode sofrer significativa alteração nos valores de resistência à compressão em função de pequenas alterações na quantidade de ativadores com cura em temperatura ambiente.

A carência de ativadores (0,4) possivelmente resultou em uma polimerização incompleta, gerando falhas nos geopolímeros devido ao excesso de precursores e, conseqüentemente, redução da resistência mecânica. O excesso de ativadores (1,0) pode ter resultado em uma matriz com ativadores não solubilizados que ocasionaram a redução da resistência à compressão. Duxson (2005) obteve resultados semelhantes no estudo de geopolímeros ativados com silicato de sódio e hidróxido de sódio.

Figura 35 – Resistência à compressão dos geopolímeros de referência.



Fonte: autor.

A Figura 37 ilustra a resistência à compressão dos ligantes álcali ativados com substituição de 25% do metacaulim por GTT. Na proporção de ativadores igual a 0,70 e com 14 dias de tempo de cura obteve-se a magnitude máxima de resistência à compressão. O tempo de cura também foi pouco significativo como nos geopolímeros de referência. Nota-

se uma significativa redução na resistência à compressão do ligante álcali ativado com 25% de GTT (15,51 MPa) comparado ao geopolímero de referência (45,63 MPa).

Nas proporções com menor quantidade de ativadores (0,2) obteve-se corpos de prova pulverulentos, conforme ilustrado na Figura 36. O baixo teor de ativadores resultou em proporções inadequadas para formação de qualquer tipo de gel, de modo que os corpos de prova se desfaziam com pequenos esforços mecânicos.

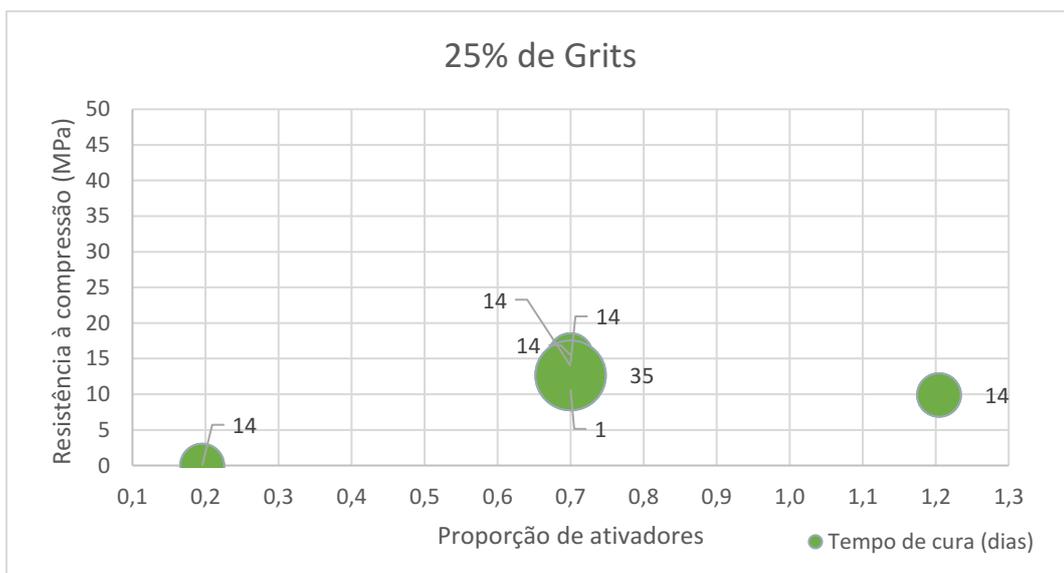
Figura 36 – Pulverulência dos corpos de prova no momento da desmoldagem.



Fonte: autor.

Na proporção com maior quantidade de ativadores (1,2), obteve-se resistência à compressão com valor intermediário, possivelmente o excesso de ativadores ocasionou falhas na estrutura do ligante álcali ativado (DUXSON, 2005). Percebe-se que existe uma proporção ideal de ativadores, baixos ou altos teores de ativadores são prejudiciais ao desempenho mecânico.

Figura 37 – Resistência à compressão dos LAA com 25% de GTT.



Fonte: autor.

A Figura 39 ilustra os resultados da resistência à compressão dos ligantes álcali ativados com substituição de 50% do metacaulim por GTT. A máxima resistência à compressão foi obtida na proporção de ativadores igual a 0,70 e com 14 dias de tempo de cura (15,16 MPa).

Nas proporções com menor quantidade de ativadores (0,4) obtiveram-se corpos de prova pulverulentos, semelhante a proporção com 25% de GTT e 0,2 de ativadores.

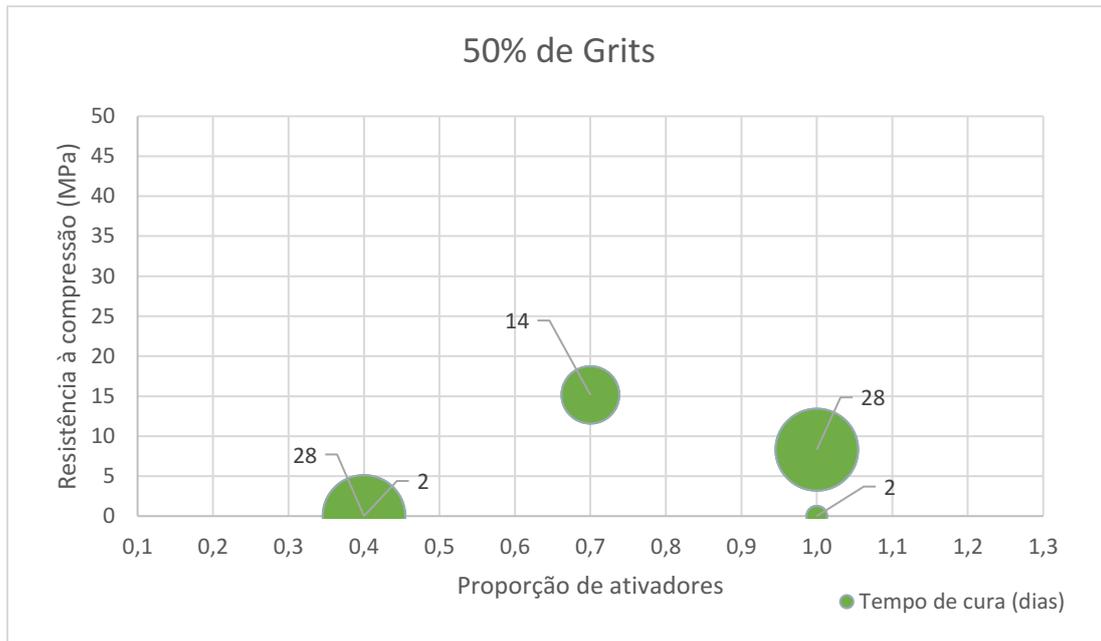
Na proporção com (1,0) de ativadores e tempo de cura de 2 dias, obteve-se excessiva deformação do corpo de prova, que apresentou aspecto borrachoso e a resistência foi considerada nula (valor zero). Na proporção com (1,0) de ativadores e tempo de cura de 28 dias, o material formado ainda permaneceu com baixa rigidez e o ensaio de compressão foi finalizado após a elevada deformação de 27 mm, conforme constatado na Figura 38, não resultando na ruptura frágil desse corpo de prova. Nota-se que elevados teores de ativadores (1,0) demandam maior tempo de cura para enrijecimento das pastas.

Figura 38 – Grande deformação sob compressão do corpo de prova da proporção de nº 16.



Fonte: autor.

Figura 39 – Resistência à compressão dos LAA com 50% de GTT.



Fonte: autor.

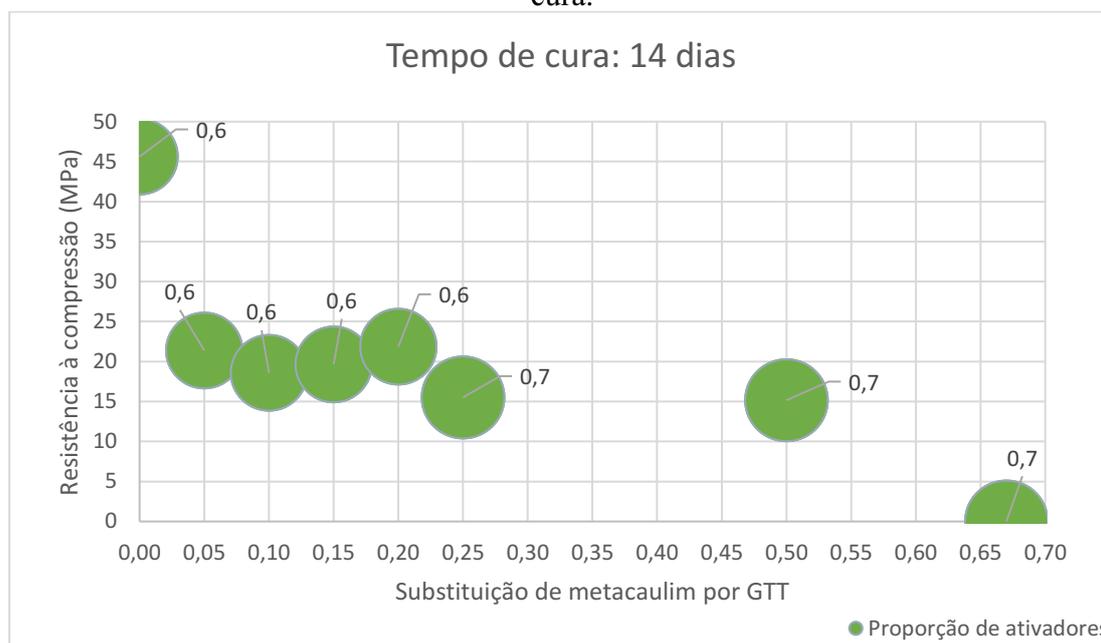
A Figura 40 ilustra os melhores resultados dos ensaios de compressão em função da substituição do metacaulim por GTT obtidos nas pastas com proporção de ativadores de 0,6 ou 0,7 e com tempo de cura de 14 dias.

Com apenas 5% de GTT a resistência à compressão diminuiu de 45,63 MPa para 21,38 MPa.

Entre 5% e 20% de GTT percebe-se que o aumento no teor de resíduo não resulta em queda da resistência à compressão, de modo que as magnitudes das resistências à compressão resultaram em valores próximos entre si. O ligante álcali ativado que obteve a melhor resistência à compressão dentre todas as pastas analisadas (21,86 MPa) apresentou-se com 20% de substituição de metacaulim por GTT e proporção de ativadores igual a 0,6.

Com 25% e 50% de GTT houve novamente manutenção da resistência à compressão, com ligeira redução em relação aos resultados obtidos com a substituição de até 20%. Com 67% de GTT obteve-se a pulverulência dos corpos de prova, semelhante a proporção com 25% de GTT e 0,2 de ativadores.

Figura 40 - Resistência à compressão das pastas com ativadores de 0,6 ou 0,7 e 14 dias de cura.



Fonte: autor.

As resistências à compressão analisadas mostraram-se grande variabilidade em função de pequenas alterações nos teores de ativadores ou GTT, existindo um teor ideal de ativadores para se obter o melhor desempenho mecânico, que no presente estudo foi igual a 0,6. Baixas proporções de ativadores nos ligantes álcali ativados ($\leq 0,4$) ocasionaram o não enrijecimento das misturas, resultando na pulverulência dos corpos de prova. Altas proporções de ativadores ($\geq 1,0$) resultaram na diminuição da resistência à compressão, em pastas borrachudas e demandaram maior tempo de cura para enrijecimento das misturas.

Comparando-se o geopolímero de referência com os ligantes álcali ativados, nota-se significativa redução da resistência à compressão de 45,63 MPa para no máximo 21,86 MPa obtidos com 20% de substituição de metacaulim por GTT.

Entretanto, substituições de até 50% de metacaulim por GTT com manutenção da proporção ideal de ativadores entre 0,6 a 0,7, não causaram alteração significativa da resistência à compressão dos ligantes álcali ativados.

A partir de 14 dias de tempo de cura não houve alterações significativas das resistências à compressão analisadas. O ligante álcali ativado que obteve a melhor resistência a compressão (21,86 MPa) teve 20% de substituição de metacaulim por GTT e proporção de ativadores igual a 0,6.

4.7 RAZÕES MOLARES DE ÓXIDOS

Calcularam-se as razões molares dos óxidos ilustradas na Tabela 18 e na Tabela 19, considerando os valores obtidos nas fluorescências de raios X. As razões molares de óxidos foram ilustradas de forma qualitativa na Figura 41 e na Figura 42.

Tabela 18 - Razões molares de óxidos dos experimentos resultantes do PEX.

Nº da proporção	Razões molares de óxidos				
	CaO / SiO ₂	Na ₂ O / SiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	H ₂ O / Na ₂ O	Na ₂ O / Al ₂ O ₃
1 (0,00; 0,6; 14,0)	0,00	0,26	5,78	7,62	1,48
2 (0,00; 0,4; 2,0)	0,00	0,19	5,14	11,42	0,98
3 (0,00; 0,4; 28,0)	0,00	0,19	5,14	11,42	0,98
4 (0,00; 1,0; 2,0)	0,00	0,35	7,08	4,57	2,46
5 (0,00; 1,0; 28,0)	0,00	0,35	7,08	4,57	2,46
6 (0,25; 0,2; 14,0)	0,46	0,14	4,76	21,82	0,69
7 (0,25; 0,7; 1,0)	0,31	0,34	6,94	6,40	2,34
8 (0,25; 0,7; 14,0)	0,31	0,34	6,94	6,40	2,34
9 (0,25; 0,7; 14,0)	0,31	0,34	6,94	6,40	2,34
10 (0,25; 0,7; 14,0)	0,31	0,34	6,94	6,40	2,34
11 (0,25; 0,7; 35,0)	0,31	0,34	6,94	6,40	2,34
12 (0,25; 1,2; 14,0)	0,24	0,44	9,12	3,75	4,00
13 (0,5; 0,4; 2,0)	0,98	0,32	6,65	10,68	2,11
14 (0,5; 0,4; 28,0)	0,98	0,32	6,65	10,68	2,11
15 (0,5; 1,0; 2,0)	0,62	0,48	10,53	4,45	5,06
16 (0,5; 1,0; 28,0)	0,62	0,48	10,53	4,45	5,06
17 (0,67; 0,7; 14,0)	1,19	0,49	11,15	6,20	5,50

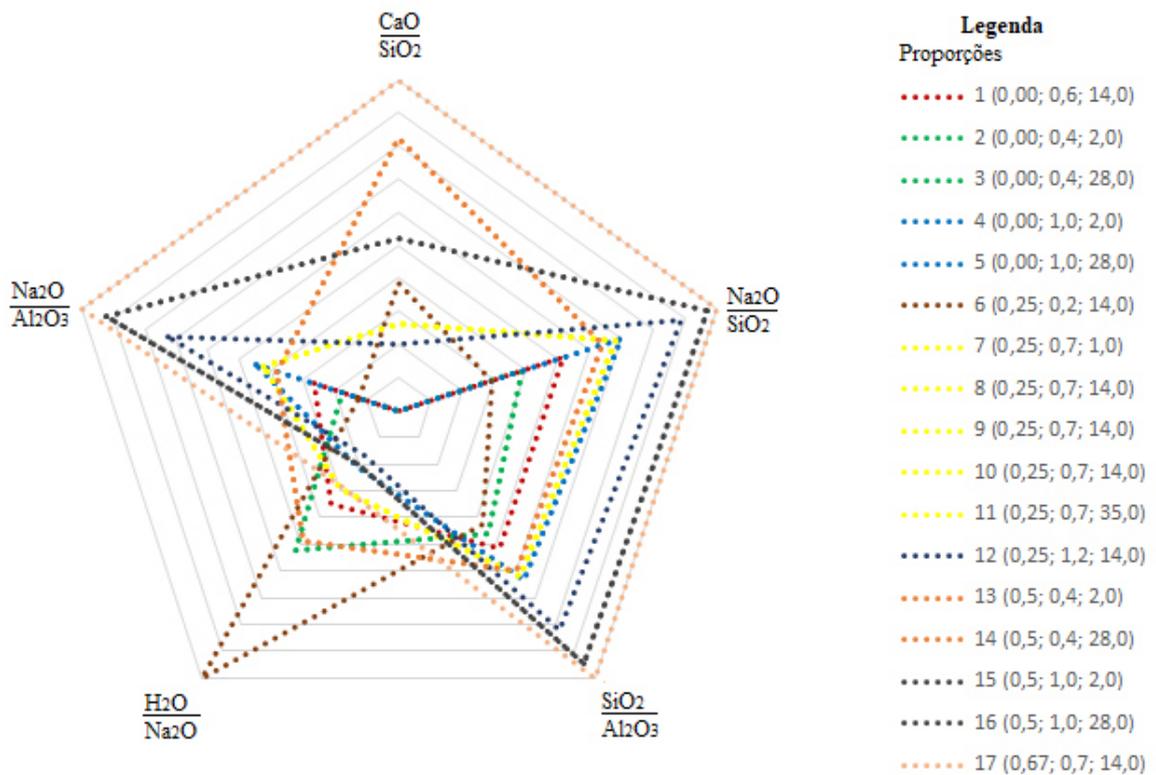
Fonte: autor.

Tabela 19 - Razões molares de óxidos dos experimentos complementares ao PEX.

Nº da proporção	Razões molares de óxidos				
	CaO / SiO ₂	Na ₂ O / SiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	H ₂ O / Na ₂ O	Na ₂ O / Al ₂ O ₃
PE5 (0,05; 0,6; 14,0)	0,06	0,26	5,90	7,58	1,56
PE10 (0,10; 0,6; 14,0)	0,12	0,27	6,02	7,55	1,65
PE15 (0,15; 0,6; 14,0)	0,19	0,29	6,17	7,51	1,76
PE20 (0,20; 0,6; 14,0)	0,26	0,30	6,32	7,48	1,88
PE50 (0,5; 0,7; 14,0)	0,76	0,42	8,59	6,28	3,58

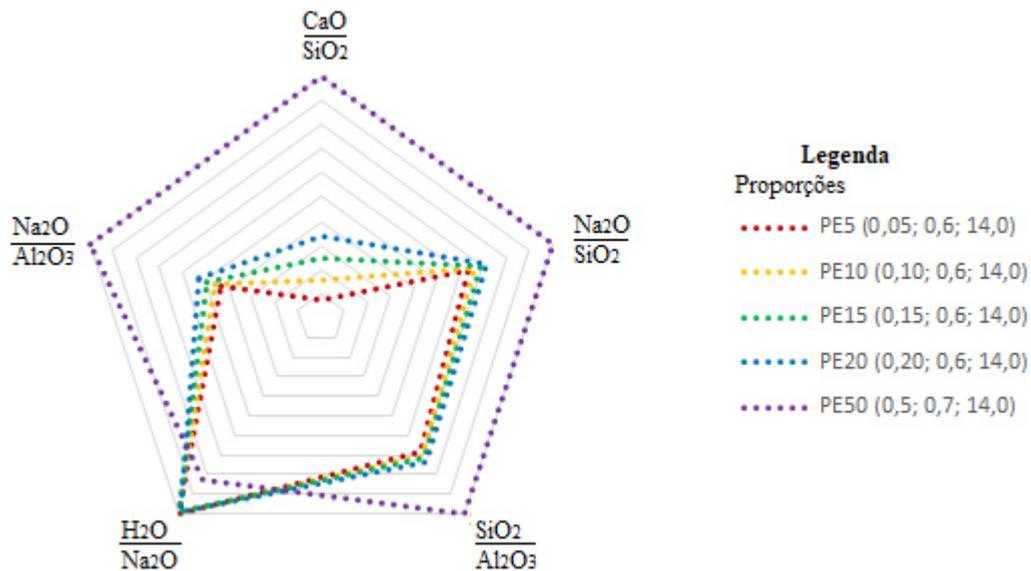
Fonte: autor.

Figura 41 - Gráfico de teia das razões molares de óxidos dos experimentos do PEX



Fonte: autor.

Figura 42 - Gráfico de teia das razões molares de óxidos dos experimentos complementares ao PEX



Fonte: autor.

Nota-se na proporção de número 06 que as razões molares $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 4,76$, $\frac{Na_2O}{SiO_2} = 0,14$ e $\frac{Na_2O}{Al_2O_3} = 0,69$ são menores que nos demais experimentos e esse fator pode ter ocasionado o não enrijecimento (polimerização) da mistura.

Nas proporções de números 13, 14 e 17 obtiveram-se razões molares de $\frac{CaO}{SiO_2} \geq 0,98$, valores que são elevados se comparados às demais proporções, possivelmente esse fator ocasionou o não enrijecimento do material devido a ação conjunta de elevado teor de CaO e baixo teor de ativadores.

Nos experimentos 15 e 16, obtiveram-se valores da proporção de $\frac{CaO}{SiO_2} = 0,62$, que são maiores que o valor obtido na proporção de n° 06 de $\frac{CaO}{SiO_2} = 0,46$. Entretanto, os elevados valores da proporção de $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \geq 8,59$ e $\frac{Na_2O}{SiO_2} \geq 3,58$ possivelmente favoreceram as reações de polimerização. Conforme relatado por Kim e Lee (2020) no item 2.1.7, as altas concentrações de $\frac{Na_2O}{SiO_2}$ nas pastas de n° 15 e 16, geradas pela alta concentração de ativadores, resultaram em misturas com baixa rigidez, com elevadas deformações desses corpos de prova no estado endurecido, durante o ensaio de resistência à compressão.

Nota-se que razões de $\frac{CaO}{SiO_2} \geq 0,98$ resultaram em misturas pulverulentas. Recomenda-se uma razão $\frac{CaO}{SiO_2} \leq 0,76$. As maiores resistências à compressão dos ligantes álcali ativados

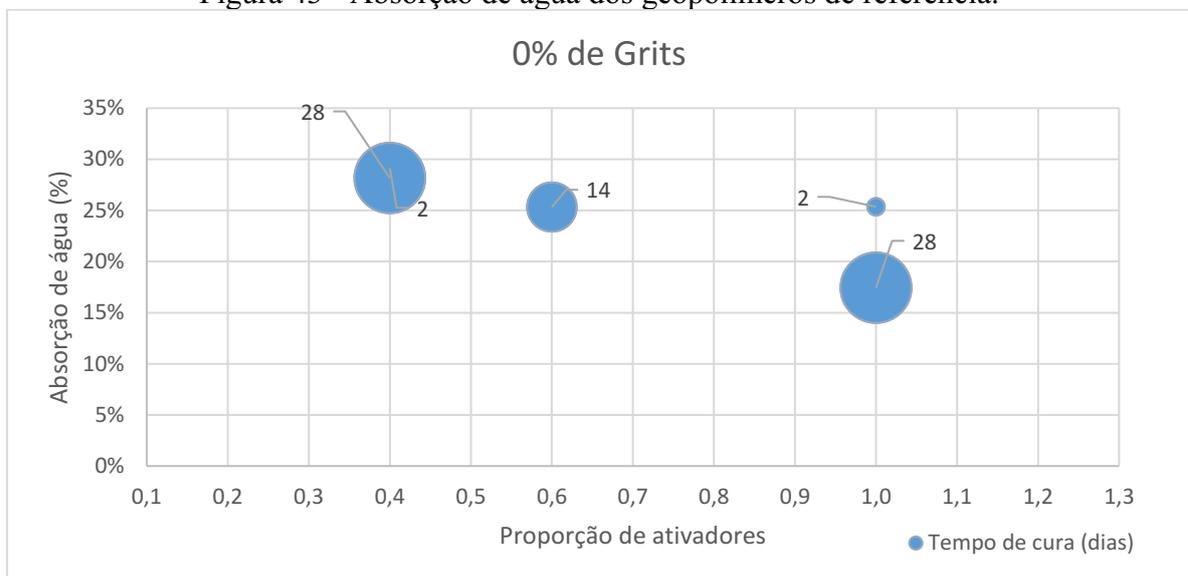
analisados foram obtidas nas proporções do experimento PE20, ou seja, $\frac{CaO}{SiO_2} = 0,26$, $\frac{Na_2O}{SiO_2} = 0,30$, $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 6,32$ e $\frac{Na_2O}{Al_2O_3} = 1,88$.

4.8 ABSORÇÃO DE ÁGUA

A Figura 43 ilustra os resultados da absorção de água dos geopolímeros de referência. A menor absorção de água foi obtida na proporção de ativadores igual a 1,0 e tempo de cura igual a 28 dias. Percebe-se nas proporções com 1,0 de ativadores que o tempo de cura foi significativo. Quanto maior o tempo de cura, mais impermeáveis as misturas se tornaram em função da maior solidificação do material, formando uma barreira natural contra a penetração de líquidos.

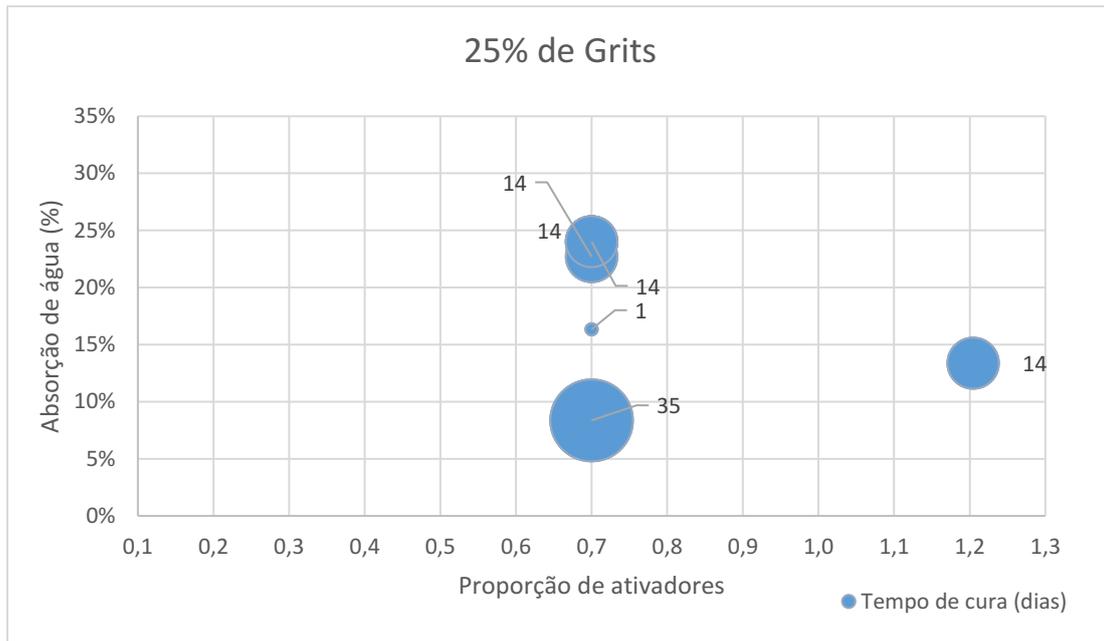
Nota-se que o baixo teor de ativadores (0,4) ocasionou uma polimerização ruim, resultando em uma matriz mais porosa.

Figura 43 - Absorção de água dos geopolímeros de referência.



A Figura 44 ilustra os resultados dos ensaios absorção de água com 25% de substituição de metacaulim por GTT. A menor absorção de água foi obtida na proporção de ativadores igual a 0,7 e 35 dias de tempo de cura. Como nos geopolímeros (sem grits), nos ligantes álcali ativados o tempo de cura foi significativo. O maior tempo de cura (35 dias), resultou em misturas mais impermeáveis, pois houve uma maior solidificação da pasta.

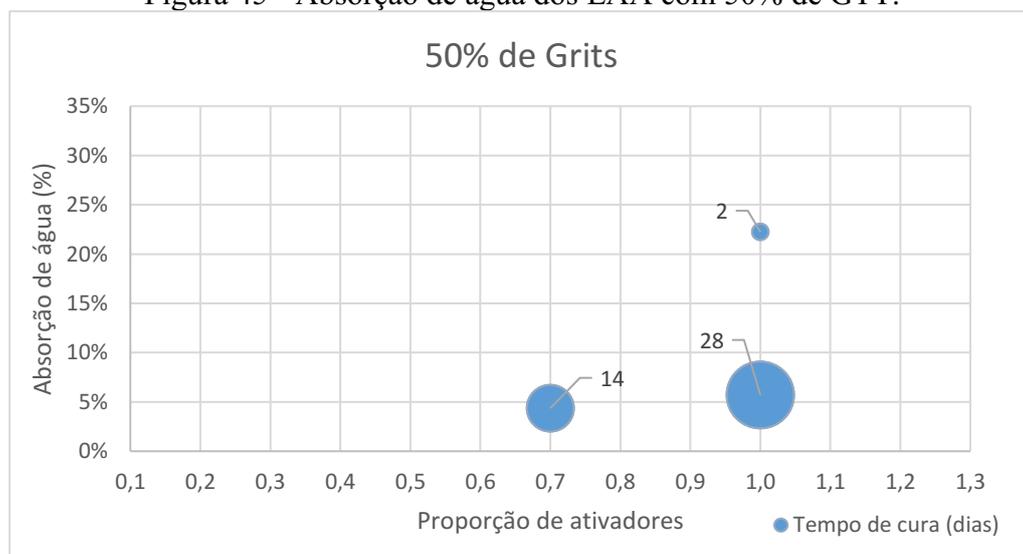
Figura 44 - Absorção de água dos LAA com 25% de GTT.



Fonte: autor.

A Figura 45 ilustra os resultados da absorção de água com 50% de substituição de metacaulim por GTT. A menor absorção de água foi obtida na proporção de ativadores igual a 0,7 e 14 dias de tempo de cura. Percebe-se nas proporções com 1,0 de ativadores que o tempo de cura foi significativo. As misturas mais impermeáveis foram obtidas com 50% de GTT e proporção de ativadores igual a 0,7, quando comparado com todos os demais teores de GTT (0% a 67%).

Figura 45 - Absorção de água dos LAA com 50% de GTT.

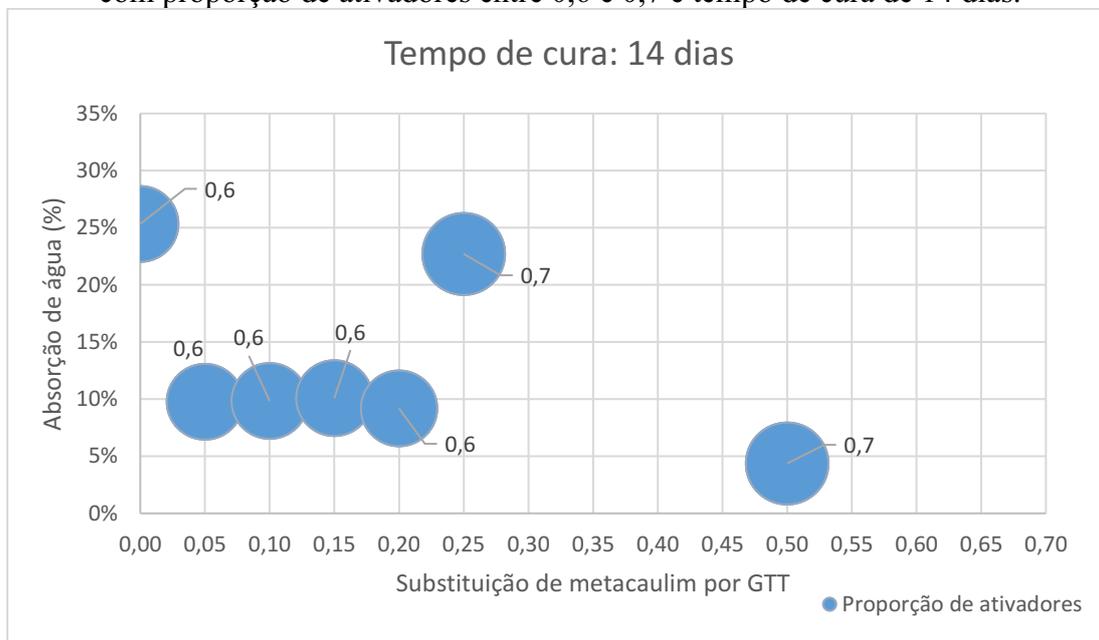


Fonte: autor.

A Figura 46 ilustra os resultados da absorção de água do geopolímero e dos ligantes álcali ativados com proporção de ativadores entre 0,6 e 0,7 e tempo de cura de 14 dias.

Dentre todas as pastas analisadas (0 a 67% de GTT), os menores valores de absorção de água apresentaram-se com 50% de substituição de metacaulim por GTT e proporção de ativadores igual a 0,7. Observa-se nos LAA que a adição do GTT, nem sempre diminui a absorção de água, notando-se uma manutenção da absorção de água próxima as substituições entre 5 e 20% de GTT. Pequenas alterações na proporção de ativadores ou no teor de GTT alteraram significativamente a absorção de água.

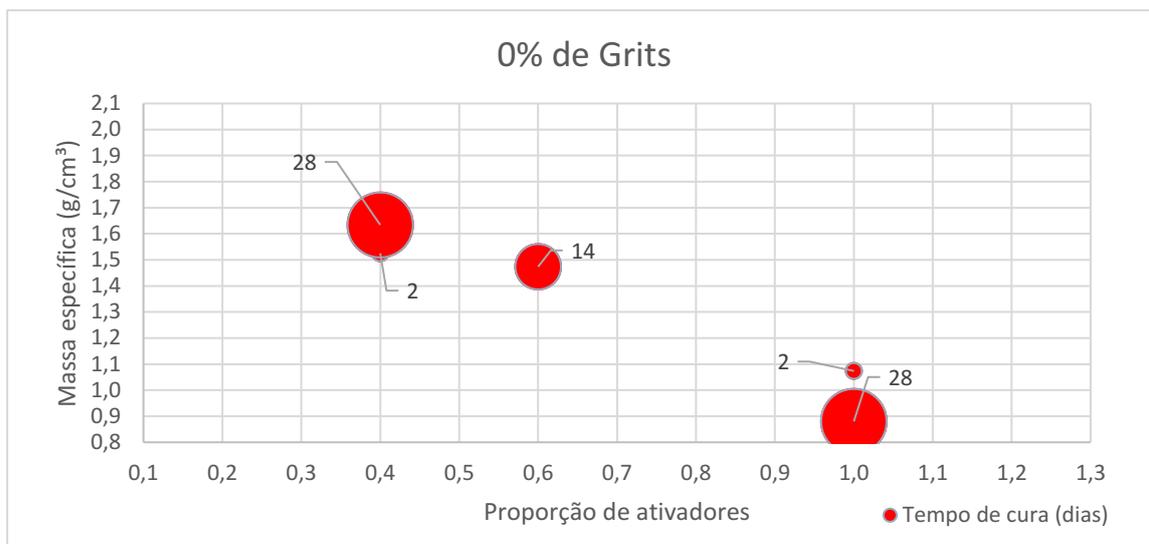
Figura 46 – Absorção de água do geopolímero de referência e dos ligantes álcali ativados com proporção de ativadores entre 0,6 e 0,7 e tempo de cura de 14 dias.



4.9 MASSA ESPECÍFICA

A Figura 47 ilustra os resultados da massa específica dos geopolímeros de referência. A menor massa específica foi obtida na proporção de ativadores igual a 1,0 e com 28 dias de tempo de cura. Percebe-se nas proporções com 0,4 e 1,0 de ativadores que o tempo de cura foi pouco significativo.

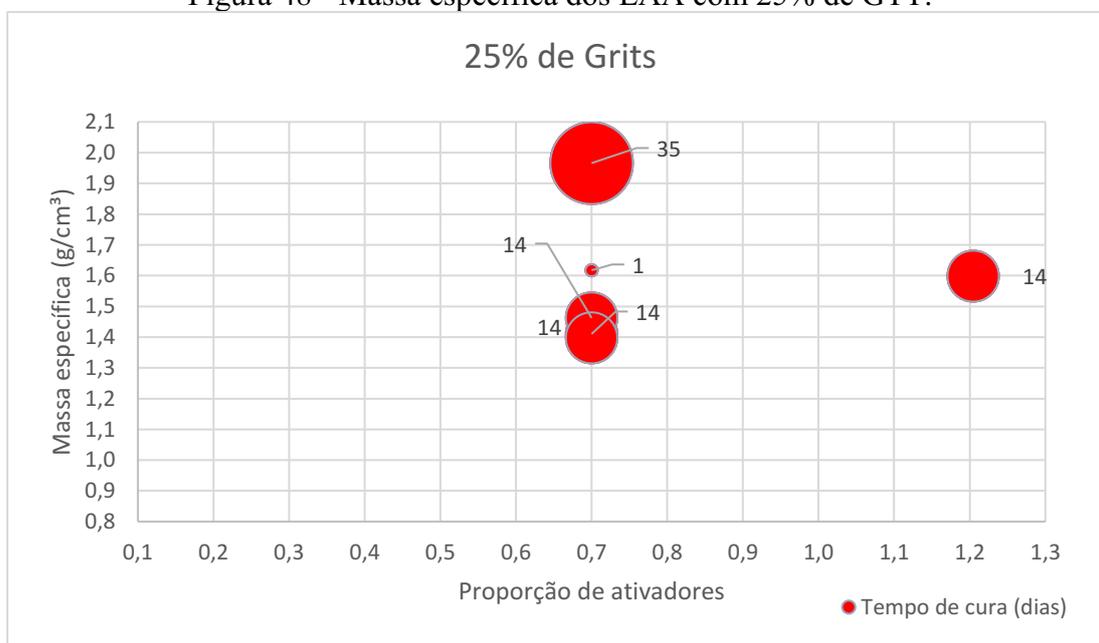
Figura 47 - Massa específica do geopolímero de referência.



Fonte: autor.

A Figura 48 ilustra os resultados da massa específica dos ligantes álcali ativados com substituição de 25% do metacaulim por GTT. A medida que o tempo de cura aumenta, há uma tendência de obtenção de maiores massas específicas.

Figura 48 - Massa específica dos LAA com 25% de GTT.

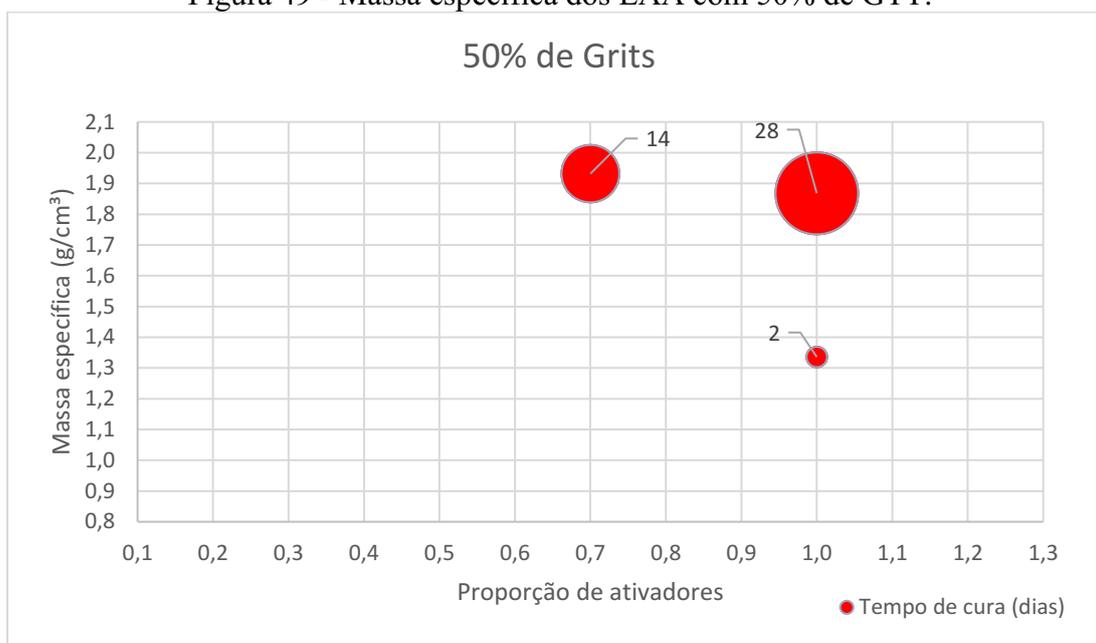


Fonte: autor.

A Figura 49 ilustra os resultados da massa específica dos ligantes álcali ativados com substituição de 50% do metacaulim por GTT. A maior massa específica foi obtida na proporção de ativadores igual a 0,7 e com 14 dias de tempo de cura. Percebe-se que o tempo de cura foi significativo. Nota-se uma maior solubilização do GTT em tempos de cura

maiores, ocasionando uma maior solidificação do ligante álcali ativado resultante, assim como relatado no ensaio de massa específica com 25% de GTT. Comparando-se os geopolímeros com os ligantes álcali ativados, obteve-se maiores massas específicas nesse último.

Figura 49 - Massa específica dos LAA com 50% de GTT.



Fonte: autor.

A Figura 50 ilustra os resultados do ensaio de massa específica do geopolímero e dos ligantes álcali ativados com proporção de ativadores entre 0,6 e 0,7 e tempo de cura de 14 dias. Nota-se que pequenas alterações na proporção de ativadores ou no teor de GTT alteram significativamente a massa específica.

Figura 50 – Massa específica do geopolímero e dos ligantes álcali ativados com proporção de ativadores de 0,6 ou 0,7 e tempo de cura de 14 dias.



Fonte: autor.

4.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 51, a Figura 52, a Figura 53 e a Figura 54 ilustram que as 17 formulações analisadas no PEX, mais as 05 formulações complementares são compostas por Caolinita, Flogopita, Sílica, Hematita, Hidróxido de cálcio e Óxido de Cálcio. As análises qualitativas foram realizadas com o auxílio do software *HighScore Plus*® com a base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A Tabela 20 ilustra os códigos ICSD e as fases mineralógicas identificadas. As proporções foram denominadas da seguinte forma, [n° (a; b; c)]:

- n°= número da proporção no PEX (a= percentual de substituição de metacaulim por GTT; b= proporção unitária de ativadores; c= tempo de cura);

Nas proporções de n° 15 (0,5; 1,0; 2,0) e 16 (0,5; 1,0; 28,0) não foi possível realizar o ensaio de DRX devido ao aspecto borrachoso da pasta endurecida, ocasionada pela alta concentração de ativadores. Essa característica da pasta endurecida não permitiu que a amostra fosse reduzida a pó para o seu devido posicionamento no porta amostras do equipamento de realização do ensaio de difração de raios X.

Nota-se nas proporções de n° 01 a 05 halos amorfos semelhantes aos DRX do metacaulim e com picos cristalinos de sílica e flogopita, que possivelmente não se

solubilizaram em virtude da presença cristalina desses picos no metacaulim, material base para a produção dos geopolímeros de referência.

A partir da proporção nº 06, os halos amorfos do hidróxido de cálcio começam a ser maiores e mais largos, demonstrando a mudança da estrutura de um geopolímero para um ligante álcali ativado.

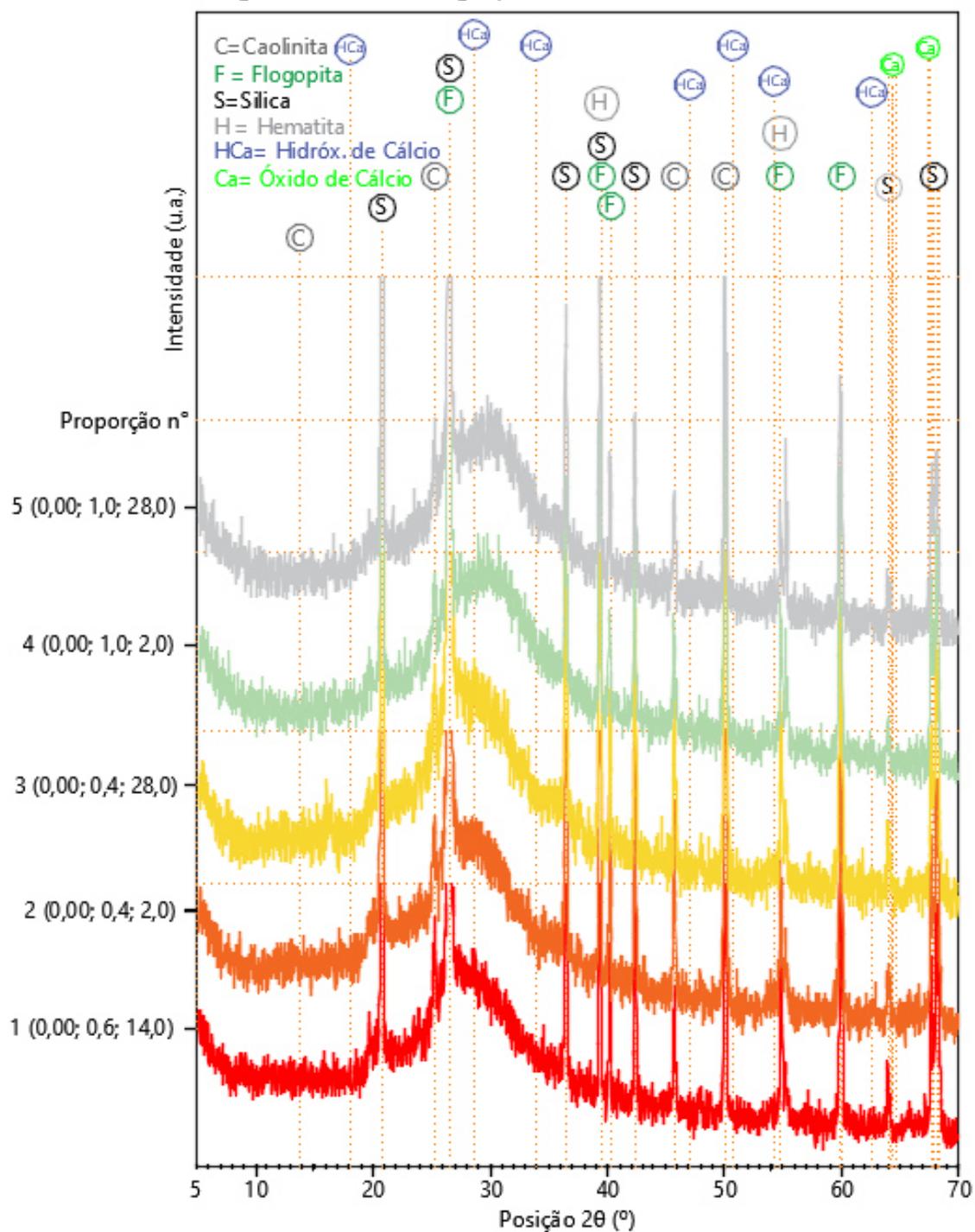
Na proporção de nº 06 em que houve a pulverulência das formulações após as reações químicas iniciais, nota-se que a elevada concentração de picos do hidróxido de cálcio possivelmente tem relação direta com a transformação da mistura em um material pulverulento. Comparando-se essa proporção com as demais, observa-se que a quantidade de ativadores foi insuficiente para o enrijecimento da matriz álcali ativada, resultando na precipitação do óxido de cálcio proveniente do GTT como portlandita, que possui menor potencial de dissolução como observado também por Provis (2014).

Nas proporções de nº 07 a 12, os difratogramas apresentaram-se de forma menos amorfa em função do menor teor de metacaulim. Além disso, a presença dos picos cristalinos de hidróxido de cálcio foi mais intensa, demonstrando que parte do GTT apenas se hidratou, precipitando como portlandita. Na proporção de nº 11, que o tempo de cura é mais prolongado (35,0 dias), constata-se uma pequena redução dos picos cristalinos do hidróxido de cálcio, esse fator demonstra que a solubilização do hidróxido de cálcio acontece em tempos de cura maiores.

Nas proporções de nº 13 e 14, semelhante a proporção de nº 06, a baixa concentração de ativadores resultou na precipitação do óxido de cálcio em portlandita e não houve enrijecimento das formulações. Provis (2014) obteve resultados semelhantes em seu estudo sobre geopolímeros a base de escória de alto forno e cinzas volantes ativados com álcalis.

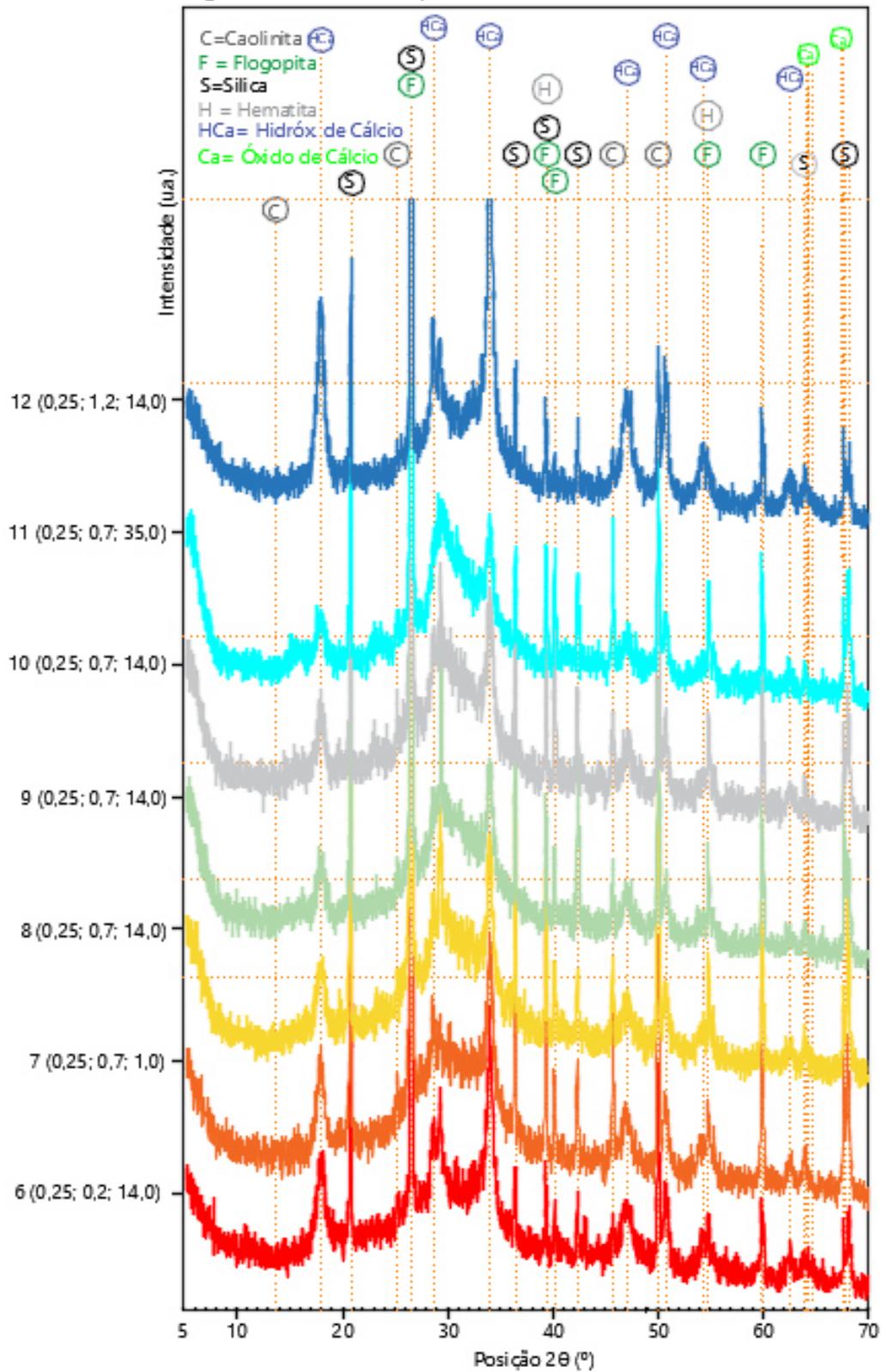
Comparando-se as proporções PE 50 e 17, verifica-se que a substituição de metacaulim por GTT limita-se em 50% e que os picos cristalinos da proporção 17 são mais elevados. Esse fato pode ser deduzido, pois não houve enrijecimento do ligante álcali ativado na proporção de nº 17 (67% de GTT), já na proporção PE 50 (50% de GTT) o ligante álcali ativado enrijeceu. Os picos do hidróxido de cálcio na proporção nº 17 são elevados, demonstrando que houve uma má solubilização do composto na mistura, possivelmente em função da baixa concentração de ativadores e do alto teor de CaO, que resultou na precipitação do óxido de cálcio como portlandita e na pulverulência da mistura.

Figura 51 - DRX dos geopolímeros de referência.



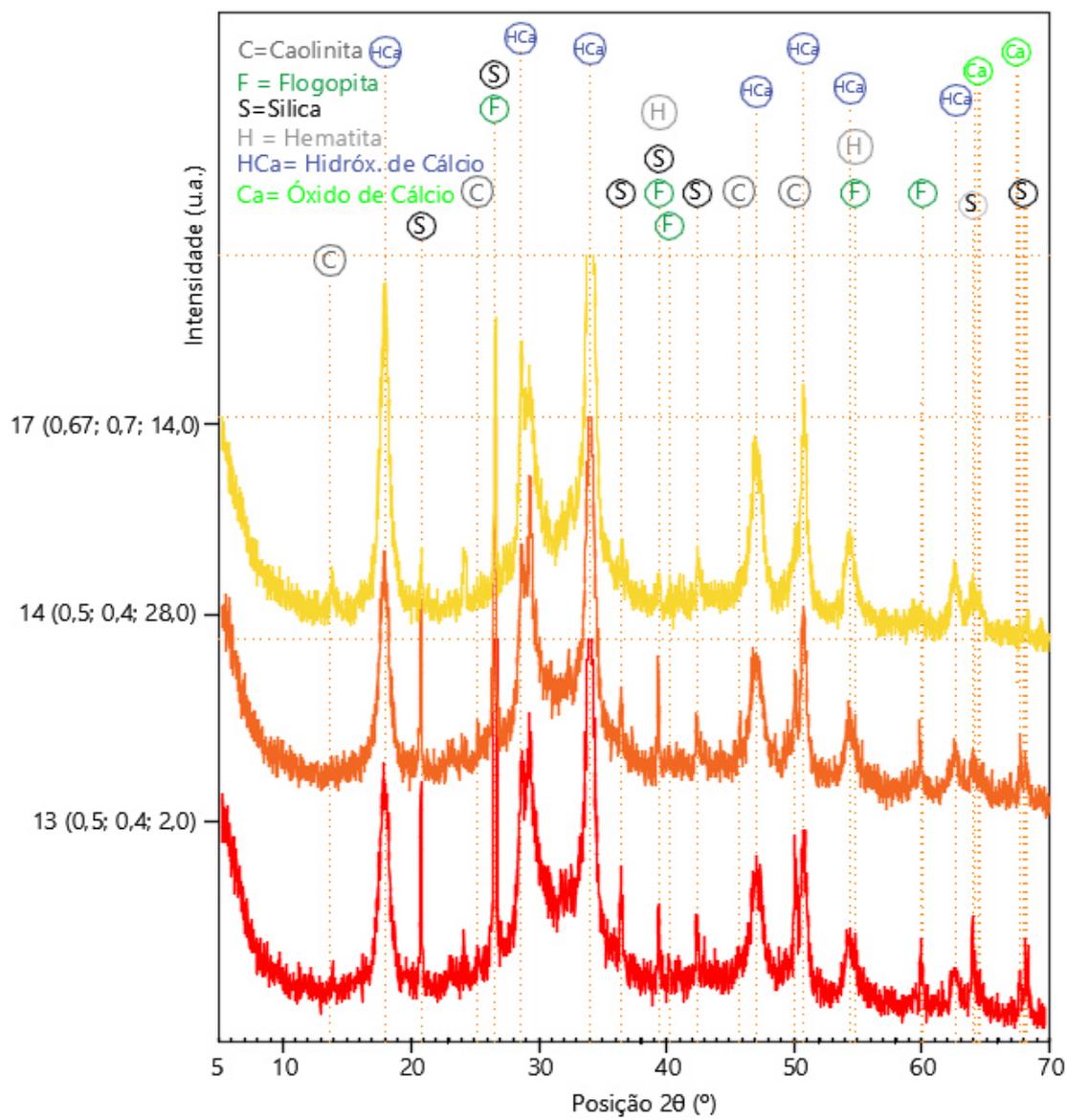
Fonte: autor.

Figura 52 - DRX das pastas com 25% de GTT.



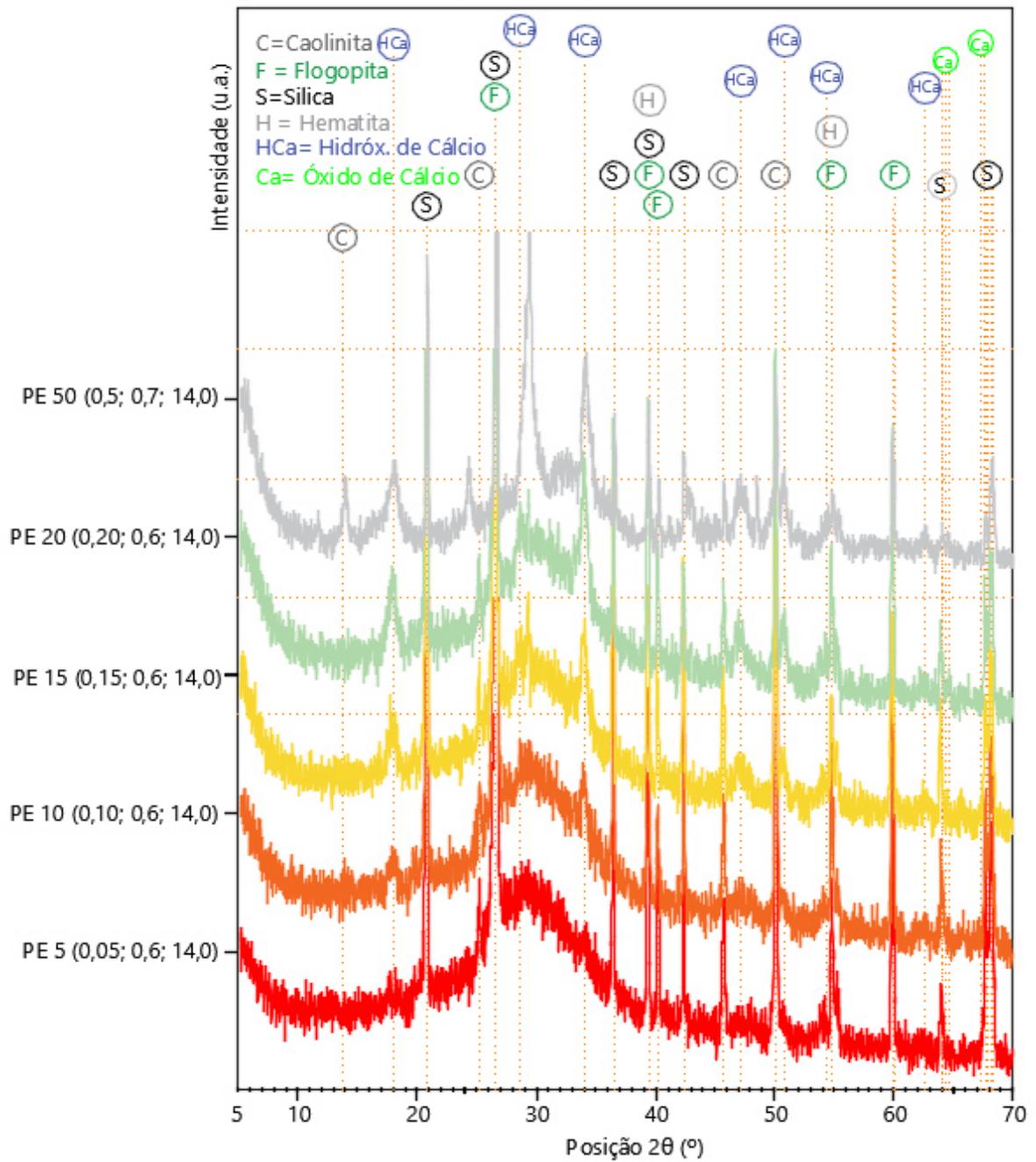
Fonte: autor.

Figura 53 - DRX das pastas com 50% e 67% de GTT.



Fonte: autor.

Figura 54 - DRX das pastas complementares ao PEX.



Fonte: autor.

Tabela 20 - Análise qualitativa das fases cristalinas presentes nas pastas analisadas.

Fase mineralógicas identificadas	Fórmula química	ICSD
Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	98133
Flogopita	$KMg_3Si_3AlO_{10}(F,OH)_2$	21102
Sílica	SiO_2	83849
Hematita	Fe_2O_3	189438
Hidróxido de Cálcio	$Ca(OH)_2$	34241
Óxido de Cálcio	CaO	61550

Fonte: autor.

4.11 MEV E EDS

A superfície analisada na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi a de ruptura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de compressão. A Figura 55 e a Figura 56 ilustram as imagens obtidas das 17 formulações estudadas com ampliação de 500x na análise por MEV do PEX e mais as 05 formulações complementares ao PEX, respectivamente.

Figura 55 - MEV com ampliação de 500x das pastas do PEX (continua).

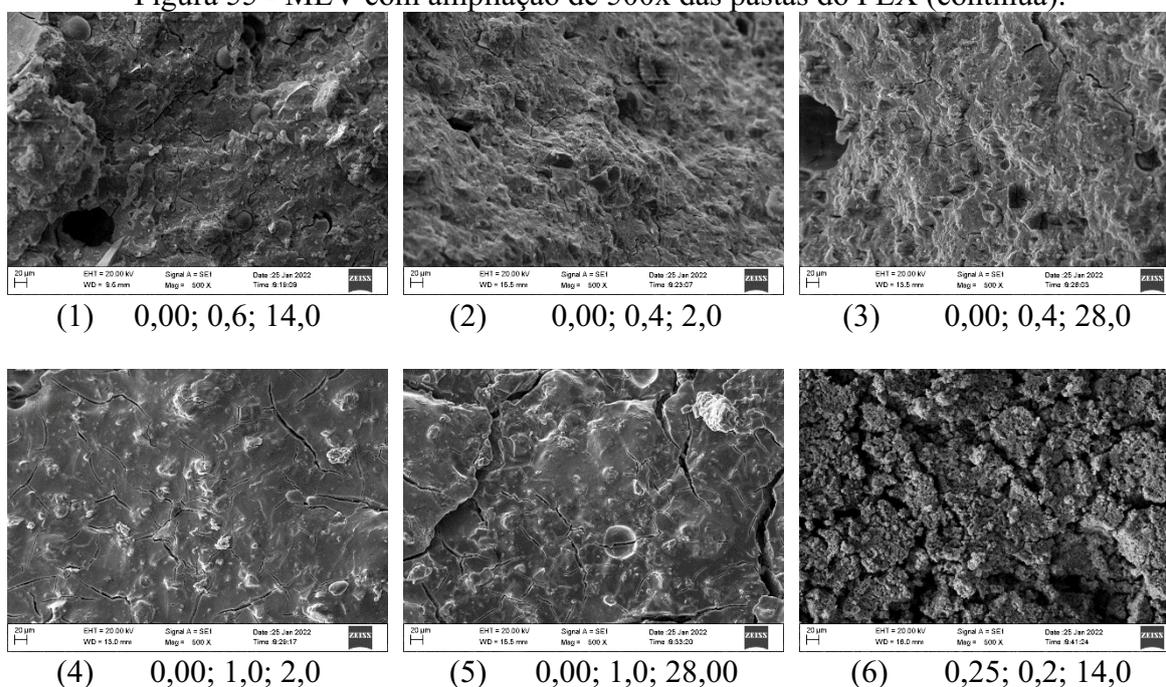
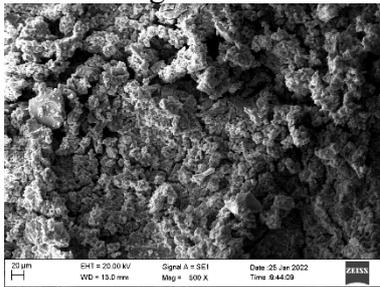
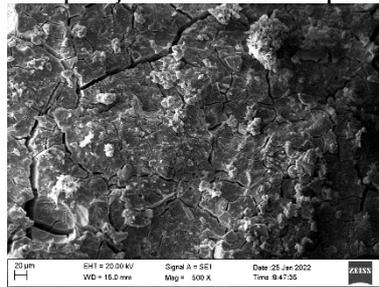


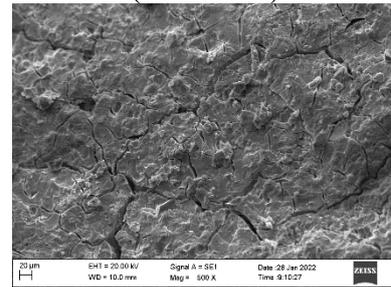
Figura 55 - MEV com ampliação de 500x das pastas do PEX (conclusão).



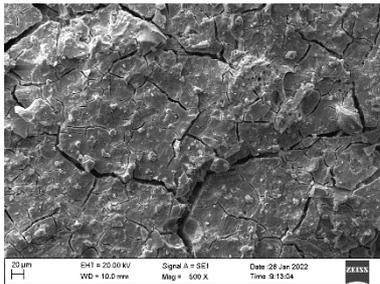
(7) 0,25; 0,7; 1,0



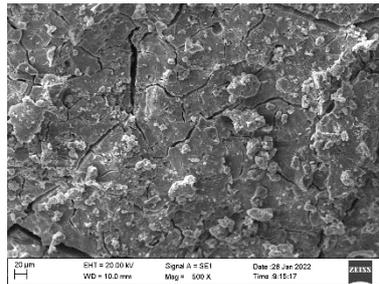
(8) 0,25; 0,7; 14,0



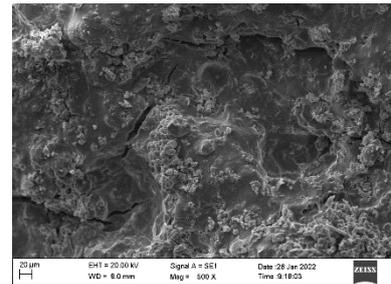
(9) 0,25; 0,7; 14,0



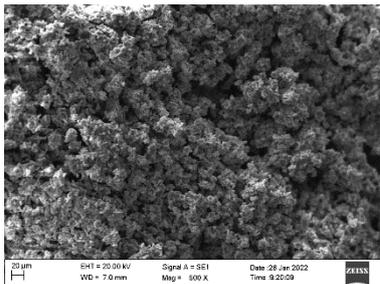
(10) 0,25; 0,7; 14,0



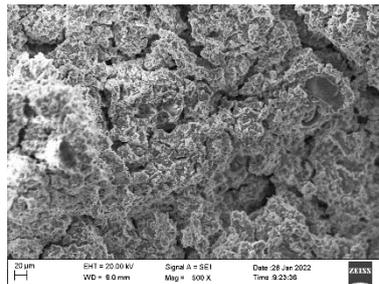
(11) 0,00; 0,7; 35,0



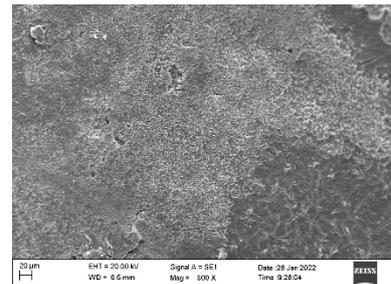
(12) 0,25; 1,2; 14,0



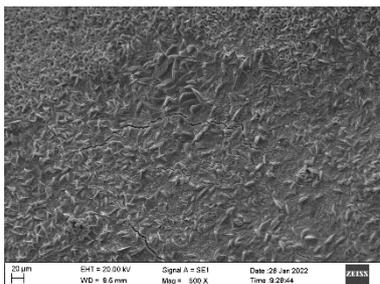
(13) 0,50; 0,4; 2,0



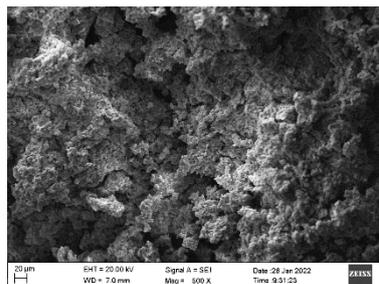
(14) 0,50; 0,4; 28,0



(15) 0,50; 1,0; 2,0



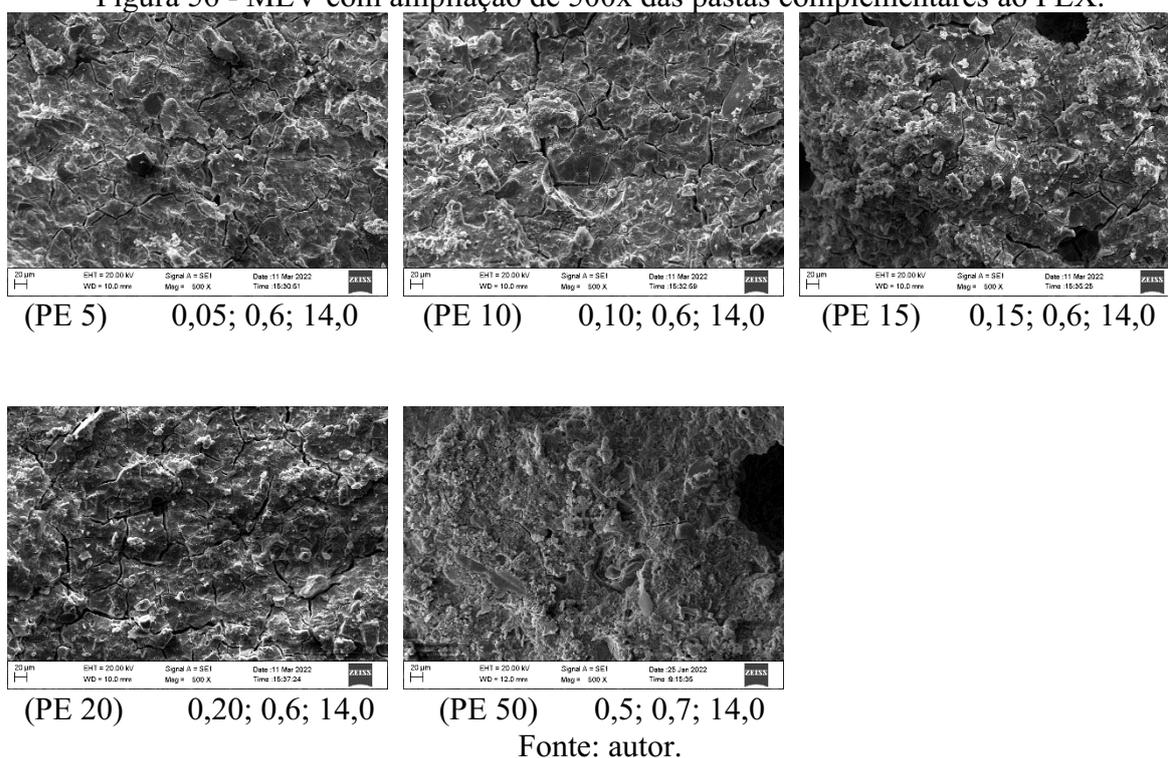
(16) 0,50; 1,0; 28,0



(17) 0,67; 1,0; 14,0

Fonte: autor.

Figura 56 - MEV com ampliação de 500x das pastas complementares ao PEX.



Análises por EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva) foram utilizadas como ferramenta auxiliar na identificação dos elementos químicos das principais morfologias identificadas.

Na Figura 55 (1), (2) e (3) houve maior aprisionamento de ar, nota-se a presença de poros circulares bem definidos. Esse comportamento também foi constatado por Gratão (2020), Alves (2018), dentre vários outros. Tal condição ocorre em função das elevadas forças intermoleculares da matriz do geopolímero no estado fresco e da incorporação de bolhas de ar durante as homogeneizações das pastas, dificultando o seu escape.

Ratificando os resultados obtidos para o índice de vazios, observa-se que as matrizes geopoliméricas de referência identificadas na Figura 55 (2) e (3) com menor quantidade de ativadores (0,4) apresentam maior quantidades de vazios. Nota-se a presença de uma matriz bem enrijecida, mas com maior presença de vazios intercomunicáveis. Em concentrações maiores de ativadores (1,0), houve redução do índice de vazios, pois os compostos formados preencheram esses espaços, conforme constatado na Figura 55 (4) e (5).

A Figura 55 (6) ilustra que o teor de ativadores foi insuficiente para a cimentação dos compostos químicos presentes nessa pasta, formando-se pequenos retículos isolados entre si. Além disso, pela análise por EDS foi detectada maior predominância de cálcio.

As micrografias da Figura 55 (07), (08), (09), (10) e (11) apresentam uma diferença importante entre elas, que é o tempo de cura. Constata-se na Figura 55 (07), com tempo de

cura de 1 (um) dia, que a matriz do ligante álcali ativado tem morfologia semelhante ao da Figura 55 (06) em que houve a pulverulência das formulações. Entretanto, em tempos de cura maiores (14 e 35 dias), a matriz do ligante álcali ativado enrijeceu assumindo um formato reticular.

Na Figura 55 (12) constata-se maior solidificação da pasta e a presença dos silicatos na matriz foi preponderante, tal fato já era esperado em função da maior concentração de solução ativadora nessa pasta.

Na Figura 55 (13) e (14) as observações foram semelhantes ao fato constatado na Figura 55 (06) em que houve deficiência de polimerização da mistura.

Comparando-se a Figura 56 (PE50) com a Figura 55 (17) nota-se que o maior teor de GTT na proporção 17 ocasionou a formação de uma matriz semelhante às proporções 06, 13 e 14. Esse fator possivelmente está relacionado ao baixo teor de ativadores e na elevada concentração de GTT, que resultou em um ambiente impróprio para o enrijecimento de qualquer tipo de gel. Dessa forma, a substituição do GTT pelo metacaulim deve ser limitada em 50%.

Na Figura 55 (15) e (16) constatou-se a preponderância do silício em função da maior concentração de solução ativadora. Verifica-se que a morfologia é mais densa devido ao maior teor de ativadores (1,0).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

O tratamento térmico do resíduo grits foi eficiente, demonstrando que é possível descarbonatar a calcita e gerar elevados teores de óxido de cálcio no GTT. A elevada disponibilidade de óxido de cálcio no GTT demonstra o seu potencial para ser utilizado em diversas áreas da construção civil.

As resistências à compressão das amostras estudadas mostraram grande variabilidade em função de pequenas alterações nos teores de ativadores, existindo um teor ideal de ativadores para se obter o melhor desempenho mecânico, que no presente estudo foi igual a 0,6. Baixas proporções de ativadores nos ligantes álcali ativados ($\leq 0,4$) ocasionaram o não enrijecimento das misturas, resultando na pulverulência das formulações. Altas proporções de ativadores ($\geq 1,0$) resultaram na diminuição da resistência à compressão, redução da rigidez e demandaram maior tempo de cura para enrijecimento das misturas.

Comparando-se o geopolímero de referência com os ligantes álcali ativados, nota-se significativa redução da resistência à compressão de 45,63 MPa para no máximo 21,86 MPa.

Entretanto, substituições de até 50% de metacaulim por GTT com manutenção da proporção ideal de ativadores entre 0,6 a 0,7, não causaram alteração significativa da resistência à compressão dos ligantes álcali ativados.

A partir de 14 dias de tempo de cura não houve alterações significativas das resistências à compressão analisadas. O ligante álcali ativado que obteve a melhor resistência a compressão (21,86 MPa) foi obtido com 20% de substituição de metacaulim por GTT e proporção de ativadores igual a 0,6.

O maior espalhamento, os menores valores de absorção de água e de índice de vazios, apresentaram-se com 50% de substituição de metacaulim por GTT e proporção de ativadores igual a 0,7, indicando que o resíduo favorece a plasticidade e compacidade das misturas.

Nota-se que razões de $\frac{CaO}{SiO_2} \geq 0,98$ resultaram em misturas pulverulentas. Recomenda-se uma razão $\frac{CaO}{SiO_2} \leq 0,76$. As maiores resistências à compressão dos ligantes álcali ativados analisados foram obtidas nas proporções do experimento PE20, ou seja, $\frac{CaO}{SiO_2} = 0,26$, $\frac{Na_2O}{SiO_2} = 0,30$, $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 6,32$ e $\frac{Na_2O}{Al_2O_3} = 1,88$.

Ao analisar os difratogramas obtidos por DRX dos experimentos estudados foi possível identificar maior quantidade de halos amorfos nos geopolímeros de referência do que nos ligantes álcali ativados. Notou-se que parte do GTT se solubilizou, formando o gel C-A-S-H e a outra parte precipitou-se como hidróxido de cálcio. Em tempos de cura maiores (28 e 35 dias), houve a diminuição dos picos cristalinos do hidróxido de cálcio, demonstrando que reações químicas de longo prazo acontecem nesse tipo de estrutura. Porém, não houve ganho de resistência à compressão em tempos de curas maiores.

Analisando as micrografias obtidas por MEV nos experimentos realizados, percebeu-se que a matriz do ligante álcali ativado possui formato reticular. Em concentrações maiores de ativadores (1,0), nota-se a presença de matrizes com menor quantidade de vazios, confirmando os resultados das propriedades físicas obtidas.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que os resíduos grits tratados termicamente (GTT) têm potencial para a produção de ligantes álcali ativados. Comparados ao geopolímero de metacaulim houve redução da resistência a compressão, mas as pastas com até 50% de resíduo tratado termicamente como material precursor ainda apresentam propriedades físicas e mecânicas muito promissoras.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trata-se de um estudo pioneiro sobre o uso do resíduo grits como material precursor para ligantes álcali ativados, os limites para os teores de ativadores ainda eram desconhecidos. A partir desse primeiro estudo recomenda-se como trabalho futuro, um planejamento experimental com teor de ativadores na faixa de 0,55 a 0,70, com respectiva variação do teor de resíduo para modelagem do desempenho e otimização das misturas, pois é sabido da grande variação nas propriedades físicas com pequenas alterações nas relações molares dos óxidos constituintes das misturas álcali ativadas. Desta forma, mesmo dentro da faixa de uso de até 50% de resíduo grits tratado termicamente em substituição ao metacaulim, poderão ser obtidos resultados melhores do que os deste trabalho pela variação, agora mais refinada, das razões molares, a partir dos resultados aqui apresentados.

Além disso, pelo fato do resíduo ser utilizado após o tratamento térmico com emissão de CO₂, propõe-se a realização da análise do ciclo de vida dos materiais produzidos com e sem grits tratado para avaliação das vantagens da sua utilização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **ABNT. NBR 6136: blocos vazados de concreto simples para alvenaria** - Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **ABNT. NBR 15961-1: alvenaria estrutural – blocos de concreto: Parte 1: projeto**. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **ABNT. NBR 16605: cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **ABNT. NBR 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)**. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **ABNT. NBR 16868-2: alvenaria estrutural - Parte 2: execução e controle de obras**. Rio de Janeiro, 2020.

AFONSO R.G.A *et al.* Technological and environmental comparative of the processing of primary sludge waste from paper industry for mortar (Elsevier). **Journal of Cleaner Production**, Rio de Janeiro, v. 249, p. 1-11, 10 Marc. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119336>.

ALVES, L. C. da S.; FERREIRA, R. A. dos R.; MACHADO, L. B.; MOTTA, L. A. de C. Optimization of metakaolin-based geopolymer reinforced with sisal fibers using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, Brasil, v. 139, p. 111551, 2019. DOI: <https://10.1016/j.indcrop.2019.111551>.

ALVES, Lorayne Cristina da Silva. **Geopolímero à base de metacaulim com adição de fibras de sisal**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. 2018.

AMORIM F. R. **Co-processamento de dregs em argila para produção de cerâmica vermelha. 2007. 121p.** Programa de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 2007.

BIGNO, I. C. **Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agroindustriais**. 2008. 208 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

BURUBERRI L.H.; SEABRA M.P.; LABRINCHA J.A. - Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. *Journal of Hazardous Materials*. Portugal, v. 286, p. 252-260, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.053>.

CHEN L. et al. Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer. *Advances in Geopolymers and Alkali-Activated Materials*. China, v. 9, p 1-12, 2016. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma9090767>.

CORTES P.P.; GARCIA J.I.E. Alkali activated metakaolin with high limestone contents – Statistical modeling of strength and environmental and cost analyses. *Cement and Concrete Composites*, México, v. 106, p. 1-13, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103450>.

DAVIDOVITS, J. Early high-strength mineral polymer. United States Patent 4,509,985, p. 1-7, 1985. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US4509985A/en>. Acesso em: 14 dez. 2020.

DAVIDOVITS, J. Inorganic polymeric new materials (Springer Link). **Geopolymers**. Londres, v. 07, p. 1633-1656, Ago. 1991. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01912193>.

DAVIDOVITS, J. Properties of Geopolymer Cements. **Alkaline Cements and Concretes**. França, 1994. Disponível em: <https://www.geopolymer.org/wp-content/uploads/KIEV.pdf>. Acesso em: 14 dez. 2020.

DAVIDOVITS, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications - Market Trends and Potential Breakthroughs. In: **Geopolymer 2002 Conference**, 3., 2002, Melbourne. Anais. Melbourne: Hotel Sofitel, 2002.

DUXSON, *Pet al.* Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties (Elsevier). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Austrália, v. 269, n. 1-3, p. 47-58, nov. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>.

DUXSON, P.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; VAN DEVENTER, J.S.J. The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’ (Elsevier). **Cement and Concrete Research**. Austrália, v. 37, n. 12, p. 1590-1597, Oct. 2007. DOI: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884607002001?via%3Dihub>.

ELEUTÉRIO R. V.; **Desenvolvimento de geopolímeros a base de metacaulim incorporando resíduos da indústria de papel e celulose**. 2018. 100f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal De Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2018.

FARAGE R.M.P. *et al.* Intermediate covering of municipal solid waste landfills with alkaline grits, dregs and lime mud by-products of kraft pulp production (Elsevier). **Journal of Cleaner Production**. Viçosa, MG, v. 239, p. 01-08, 01 Dez. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117985>.

FARIAS I. S. *et al* Polpação organosolv aplicada a fibras de resíduos lignocelulósicos. Repositório UFS – Universidade Federal de Sergipe. Sergipe, PB, v. 1, p 1-8, 23 out. 2015.

FRAQMAQ. **Descubra a quantidade de lixo produzido no Brasil e a porcentagem do que é reciclado**. Ano 2018. Disponível em: <<https://www.fraqmaq.com.br/blog/descubra-quantidade-de-lixo-produzido-no-brasil-e-porcentagem-do-que-e-reciclado/>>. Acesso em 18 de mar. 2020.

GERALDO R. H. Aglomerante álcali-ativado contendo lodo de ETA e cinza de casca de arroz. 2016. 134f. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2016.

GRANATO, D.; RIBEIRO, J. C. B.; CASTRO, I. A.; MASSON, M. L. Sensory evaluation and physicochemical optimisation of soy-based desserts using response surface methodology. *Food Chemistry*, v. 121, n. 3, p. 899-906, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.014>

GRANIZO M.L. *et al.* Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction. *Journal of the American Ceramic Society*. Espanha, 85(1): p. 225–231, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00070.x>.

GONÇALVES O. C. R. **Valorização de resíduos da indústria de celulose por geopolimerização**. 2014. 155 f. Dissertação (mestrado) - Universidade de Aveiro, Portugal, 2014.

GRATÃO L.S. **Estudo de geopolímeros à base de metacaulim com incorporação de resíduos e fibras vegetais**. 2020. 123 f. Qualificação de mestrado – Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Brasil, 2021.

GUO Y. et al. Analysis of foamed concrete pore structure of railway roadbed based on X-ray computed tomography. *Construction and Building Materials*. China, v. 273, p. 1-11, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121773>.

HELENE, P. R. L. **Reação álcali-Agregado**. *Revista Técnica*, São Paulo, n. 185 p 70-72, Agosto. 2012.

JK KRAFT, 2020. Caustificação e Forno de Cal. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=0N1DFm-W2jg>>. Acesso em: 02 de Julho de 2020.

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste—A Miniature Slump Test. *Cement and concrete aggregates*, V.2, n. 2, Winter, pp. 95-108. 1980. Disponível em: <https://www.astm.org/cca10190j.html>. Acesso em: 30 de dez. 2021.

KIM, B.; LEE, S. Review on characteristics of metakaolin-based geopolymer and fast setting (Springer Link). *Journal of the Korean Ceramic Society*. Coreia do Sul, v. 57, p. 368-377, 08 de abril de 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s43207-020-00043-y>.

KINNARINEN, T. *et al.* Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills. *Journal of Cleaner Production*. Finlândia, v. 133, p. 953–964, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.024>.

LAGE I.M. *et al.* Concretes and mortars with waste paper industry: Biomass ash and dregs. *Journal of Environmental Management (Elsevier)*. *Journal of Cleaner Production*. Espanha, v. 181, p. 863-873, 1 Out. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.052>.

LECOMTE, I. *et al.* (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement (ECSR). *Journal of the European Ceramic Society*. Bélgica, v. 26, n. 16, p. 3789–3797, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.12.021>.

LIVI, C. N. **Desenvolvimento de Pasta de Geopolímero a Base de Cinza Volante e Hidróxido de Sódio**. 2013. 193 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

LIMA, A. B. **O processo produtivo do cimento Portland**. 2011. 38 p. Monografia (Especialização) – Programa de pós-graduação em Engenharia de Recursos Minerais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

LLOYD R.R.; Accelerated ageing of geopolymers (Woodhead Publishing). **Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications**. Austrália. v. 1, p. 139-166. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845696382.2.139>.

MAHESWARAN, S. *et al.* Low-temperature preparation of belite from lime sludge and nanosilica through solid-state reaction (Springer Link). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. Índia, v. 119, 8 p., Março de 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4371-5>.

MAJIDI, B. Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review. **Materials Technology**. França, v. 24, n. 2, p. 79-87, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1179/175355509X449355>.

MANDEEP; GUPTA G.K.; SHUKLA P.; Insights into the resources generation from pulp and paper industry wastes: Challenges, perspectives and innovations (Elsevier). **Bioresource Technology**. Índia, v. 297, p. 1-50, Fevereiro de 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122496>.

MARTINES M. A. U.; DAVOLOS M. R.; JÚNIOR M. J. Sílica com diferentes granulações a partir de viro-líquido. Static sites. Araraquara, v. 19, p. 1-4, 24 out. 1995. Disponível em: http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/Vol19No5_469_v19_n5_03.pdf. Acesso em: 11 nov. 2020.

MARTINS F.M.; **Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Minerai s do Estado do Paraná**. 2006. 158p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná. 2006.

MATOS S.R.C.; **Desenvolvimento de argamassa álcali-ativada para utilização em sistemas de reparo com incorporação de cinza agroindustrial**. 2018. 158 f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal da Bahia (UFBA), Brasil, 2018.

METACAULIM DO BRASIL. Estudos realizados pela Universidade de São Paulo (USP), sob orientação do Prof. PAULO HELENE, comprovam que a adição de Metacaulim HP aumenta em várias vezes a vida útil do concreto, além de contribuir para o aumento das resistências mecânicas. **Metacaulim HP**. Brasil, São Paulo, 2003. Disponível em: <http://www.metacaulim.com.br/pdf/metacaulim-hp-usp.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2021.

MINISTRY OF ENVIRONMENT, FOREST AND CLIMATE CHANGE. What are the 17 Categories of the major polluting industries? **Government of Índia**. Índia, 2020. Disponível em: <http://moef.gov.in/ufaqs/what-are-the-17-categories-of-the-major-polluting-industries/>. Acesso em: 17 nov. 2020.

MODOLO R. *et al.* Pulp and paper plant wastes valorisation in bituminous mixes (Elsevier). **Waste Management**. Portugal, v. 30, p. 685-696, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.11.005>.

MUSTAFA A. M. *et al.* Microstructure of different NaOH molarity of fly ashbased green polymeric cement. Journal of Engineering and Technology Research. Malásia, v. 3, p. 44-419, 2011. Disponível em: <https://scihub.do/https://academicjournals.org/journal/JETR/article-abstract/630112410718>. Acesso em: 11 nov. 2020.

NASCIMENTO, R.M. **Estudo da aditivção do metacaulim de alta reatividade, produzido por meio do método de calcinação flash em cimento portland**. 2009.88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciencia dos Materiais), Universidade Federal do Paraná. 2009.

NITA, C. *et al.* Effect of metakaolin on the performance of pva and cellulose fibers reinforced cement (Research Gate). **9th International Inorganic Bonded Wood and Fiber Vancouver**, 2004, 12p. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/239553102_EFFECT_OF_METAKAOLIN_ON_THE_PERFORMANCE_OF_PVA_AND_CELLULOSE_FIBERS_REINFORCED_CEMENT. Acesso em: 02 out. 2020.

NOVAIS R. M. *et al.* Upcycling unexplored dregs and biomass fly ash from the paper and pulp industry in the production of eco-friendly geopolymer mortars: A preliminary assessment (Elsevier). **Construction and Building Materials**. Portugal, v. 184, p. 464-472, 30 Set. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.017>.

NOVAIS R. M. *et al.* In-depth investigation of the long-term strength and leaching behaviour of inorganic polymer mortars containing green liquor dregs (Elsevier). **Journal of Cleaner Production**. Joinville, SC, v. 220, p. 630-641, 20 mai. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.170>.

OLIVEIRA, Y. S. **Apresentação de resultados obtidos para qualificação de mestrado**. 2021. Qualificação (Mestrado em Engenharia Civil – Construção Civil), Universidade Federal de Uberlândia. 2021.

PALOMO, A. *et al.* Chemical Stability of Cementitious Materials Based on Metakaolin. Materials Research Laboratory (Elsevier). **Cement and Concrete Research**. Pennsylvania State University, USA, v. 29, p. 997-1004, jul. 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00074-5).

PACHECO-TORGAL, F. *et al.* **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. 1ª ed. United States: Woodhead Publishing, 2015, 819 p. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/handbook-of-alkali-activated-cements-mortars-and-concretes/pacheco-torgal/978-1-78242-276-1>. Acesso em: 07 out. 2020.

PEREIRA R. B. D., 2020. Planejamento Composto Central. Disponível em: < https://www.youtube.com/watch?v=jxkpC-PrX_0>. Acesso em: 08 Marc 2020.

PINTO A. T. Introdução ao estudo dos geopolímeros. **Geopolymer System**. Universidade de trás-os-montes e alto douro, Vila Real, Portugal, v. único, p. 1-88, 2006. Disponível em: <http://www.geopolimero.com.br/PDF/introducao.pdf>. Acesso em: 16 dez. 2020.

PROVIS J.L.; Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? (Springer Link). **Materials and Structures**. Reino Unido, v.47, p.11-25, 05 nov. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0211-5>.

PROVIS J.L.; BERNAL S.A.; Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials (annual Review). **Annual Review of Materials Research**. Reino Unido v. 44, p. 299-327, 23 Jan. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>.

PROVIS J. L. Alkali-activated materials (Elsevier). **Cement and Concrete Research**. Reino Unido, v. 114, p. 40-48, dez. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>.

QUANTIQ. A dinâmica atual do mercado de soda cáustica no Brasil. **Quantiq Chemicals**. São Paulo, 2020. Disponível em: <https://www.quantiq.com.br/detalhes-da-noticia/a-dinamica-atual-do-mercado-de-soda-caustica-no-brasil>. Acesso em: 17 nov. 2020.

QUINA M. J.; PINHEIRO C.T. Inorganic Waste Generated in Kraft Pulp Mills: The Transition from Landfill to Industrial Applications. Portugal, v. 1, p 1-20, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/app10072317>.

RANGAN, B.V. Geopolymer concrete for environmental protection (Research Gate). **The Indian Concrete Journal**. Índia, v. 88, n. 4, p. 41-48, 50-59, Apr. 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/286116300_Geopolymer_concrete_for_environmental_protection. Acesso em: 04 out. 2020.

RASHAD A. M. Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer – An overview. *Construction and Building Materials*. Egito, v. 41, p. 751-765, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.030>.

RAMOS A., 2013. Preparo de soluções – soluções comuns. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=BO7zAuORTxw>. Acesso em: 20 Mar 2021.

RIBEIRO, A. P. **Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2010.

ROADMAP TECNOLÓGICO DO CIMENTO, 2020. **Potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050**. Disponível em: <http://snic.org.br/noticias-ver.php?id=28>. Acesso em: 18 de agosto de 2020.

RODRIGUES, L. R. *et al.* **Caracterização de resíduos sólidos da indústria de celulose tipo kraft visando sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos**. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. V. 1, p. 01-11, 06 a 10 de Novembro de 2016. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/48/069/48069693.pdf>. Acesso em: 04 out. 2020

ROY, D.M. Alkali activated cements – Opportunities and challenges (Elsevier). **Cement and Concrete Research**. Estados Unidos, v. 29, n.2, p. 249-254, fev. 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00093-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00093-3).

SANTOS V.R.; CABRELON M.D.; TRICHÊS E.S.; QUINTEIRO E.; Green liquor dregs and slaker grits residues characterization of a pulp and paper mill for future application on ceramic products (Elsevier). **Journal of Cleaner Production**. São Paulo, v. 240, p. 01-07, 10 Dez. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118220>.

SILVA F.G.S., 2020. Geopolímeros: **Aplicações na construção civil** (Quarentena Técnica #5). Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=mSVtIAT-34c>>. Acesso em: 22 de Julho de 2020.

SILVA et al.; Estudo da influência de cal hidratada na permeabilidade do concreto (Revista Eletrônica TECCEN). *Materiais e Energia*. Vassouras- RJ, p. 8. Jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.21727/teccen.v11i1.1241>.

SINGH S.K. et al. Application of thermo-chemically activated lime sludge in production of sustainable low clinker cementitious binders. **Journal of Cleaner Production**. Índia, v. 264, p. 1-11, 10 Ago. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121570>.

SIQUEIRA F.B.; HOLANDA J.N.F. Reuse of grits waste for the production of soil-cement bricks. *Journal of Environmental Management*. Brasil: Rio de Janeiro, v. 131, p. 1-6, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.09.040>.

SOARES B. D. **Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica**. 2007. 422 p. partes 01 e 02. (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SOUZA, S.M.T. **Efeito da ativação alcalina dos aluminossilicatos nas propriedades mecânicas e microestruturais de compósitos argilosos prensados**. 2011.158 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2011.

TEMUJIN J.; RIESSEN A. V. WILLIAMS R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. **Journal of Hazardous Materials**. Austrália, v. 167, I. 1-3, p. 82-88 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.121>.

THAKUR, R.N.; GHOSH, S., Effect of mix composition on compressive strength and microstructure of fly ash based geopolymer composites. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2009. India, 4(4): p. 68-74, 2009. Disponível em: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.473.5542&rep=rep1&type=pdf#:~:text=The%20bigger%20fly%20ash%20particles,26.73Mpa%20to%2035.20Mpa>. Acesso em: 09 nov. 2020.

THE ZEOBOND GROUP. Concreto Pré-misturado E-Crete. Disponível em: <<http://www.zeobond.com/projects-rd-e-crete.html>>. Acesso em: 14 de dez. de 2021.

TORRES C. M. M. E. Incorporação de dregs e grits de fábricas de polpa celulósica kraft ao clínquer para a produção de cimento Portland. 2016. 108p. Dissertação (mestrado em ciência florestal) – Universidade Federal de Viçosa, 2016.

UNAPROSIL. **Certificado de análise: silicato de sódio em pó 2.00**. Cajamar, 2020. ADIVELU, K.; ARAVIND, R.; DANI, A. J. J.; BASHA, C. A.; BASILAHAMED, S. Strength Assessment of Lightweight Geopolymer Wall Panels in filled with Expanded Polystyrene. **International Journal of Innovative Research in Technology** – IJIRT 147825, Volume 5 Issue 11, ISSN: 2349-6002, April 2019.

VALENTINI L. Modeling Dissolution–Precipitation Kinetics of Alkali-Activated Metakaolin. *ACS Omega*. Itália, v. 3, p. 1-9, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02380>.

VICKERS L.; RIESSEN A. V.; RICKARD W.D.A. Fire-Resistant Geopolymers: Role of Fibres and Fillers to Enhance Thermal Properties. Austrália. 01. ed. Springer, 2015. DOI: <https://10.1007/978-981-287-311-8>.

WANG *et al.* The Durability of Alkali-Activated Materials in Comparison with Ordinary Portland Cements and Concretes: A Review. **Engineering**. China, v. 6, p. 695-706, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.08.019>.

ZANELLA B. P. *et al.* Durability of mixed mortar lining containing dregs-grits. *American Journal of Environmental Science*. Brasil: Guaratinguetá, v.10, p. 44-47, 2014. DOI: <https://10.3844/ajessp.2014.44.47>.

ZHANG Z.; PROVIS J. L.; REID A.; WANG H.; Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction (Elsevier). **Construction and Building Materials**. Reino Unido, v. 56, p. 113-127, abr. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.081>