



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



YASMINE SIMÕES DE OLIVEIRA

**USO DOS RESÍDUOS DO PROCESSO KRAFT DE CELULOSE
– *DREGS* E *GRITS* – COMO ADIÇÃO MINERAL NA
PRODUÇÃO DE MATRIZES CIMENTÍCIAS**

Uberlândia, 2022

YASMINE SIMÕES DE OLIVEIRA

**USO DOS RESÍDUOS DO PROCESSO KRAFT DE CELULOSE
– *DREGS* E *GRITS* – COMO ADIÇÃO MINERAL NA
PRODUÇÃO DE MATRIZES CIMENTÍCIAS**

Dissertação 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: Estruturas e Construção Civil

Orientadora: Prof. Dra. Eliane Betânia Carvalho Costa

Uberlândia, 2022

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

O48
2022 Oliveira, Yasmine Simões de, 1996-
 Uso dos resíduos do processo kraft de celulose – dregs
 e grits – como adição mineral na produção de matrizes
 cimentícias. [recurso eletrônico] / Yasmine Simões de
 Oliveira. - 2022.

Orientadora: Eliane Betânia Carvalho Costa.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Civil.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.477>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia civil. I. Costa, Eliane Betânia
Carvalho, 1982-, (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/ppgce - posgradcivil@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Civil				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 280, PPGEC				
Data:	18 de agosto de 2022	Hora de início:	08:30 h	Hora de encerramento:	10:15 h
Matrícula do Discente:	12012ECV017				
Nome do Discente:	Yasmine Simões de Oliveira				
Título do Trabalho:	Uso dos resíduos do processo kraft de celulose – dregs e grits – como adição mineral na produção de matrizes cimentícias.				
Área de concentração:	Estruturas e Construção Civil				
Linha de pesquisa:	Construção Civil				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Inovação em materiais de construção				

Reuniu-se, em sessão pública pela plataforma *Google Meet* 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: Vanderley Moacyr John – USP, Leila Aparecida de Castro Motta – UFU e Eliane Betânia Carvalho Costa – UFU orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Eliane Betânia Carvalho Costa, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, 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):

Aprovada

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 **Eliane Betânia Carvalho Costa, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/08/2022, às 10:16, 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 18/08/2022, às 10:17, 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 **VANDERLEY MOACYR JOHN, Usuário Externo**, em 18/08/2022, às 10:17, 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 **3786979** e o código CRC **AFD9C7C3**.

AGRADECIMENTOS

Agradecer a Deus, pelas oportunidades, mudanças e bênçãos, pois a fé me manteve firme para receber mais esta graça em minha vida.

Aos maiores amores da minha vida, meus pais Maria Assis e José Lourenço e meu irmão Gustavo Luís, nunca conseguirei expressar todo o amor, gratidão e orgulho que tenho por ter vocês na minha vida, de forma tão especial e cada vez mais unida. E também a minha irmã de coração, Marcela Passuelo, obrigada por todo amor e apoio de sempre, vocês são a minha maior inspiração.

À toda a minha família, fonte de amor, apoio e acolhimento, obrigada pelas orações e por sempre me incentivarem a correr atrás dos meus sonhos. Em especial a Alana, Breno, Gabriel, Igor, Lorryne, Maria Clara, Noemi e Paula, que maratonaram de perto toda essa “temporada”. E ao meu tio Matheus Simões, por me apresentar o universo acadêmico e me incentivar a seguir esse caminho.

À minha orientadora, Eliane Betânia, exemplo de profissional e de ser humano a qual sou muito grata por ter conhecido e tido a oportunidade de conviver e aprender, serei eternamente grata por todo conhecimento compartilhado, por todas conversas e oportunidades, e principalmente por me fazer acreditar, em mim, na bondade das pessoas e nas coisas boas do mundo.

Aos professores Vanderley Moacyr John e Leila Aparecida de Castro Motta, membros da banca de qualificação e defesa, obrigada por toda contribuição para a realização desta pesquisa.

À Liliane, uma grande profissional que me auxiliou em momentos difíceis e me permitiu ver um lado melhor em mim e no mundo, de forma eternizada. Muito obrigada!

Ao meu amigo de infância, Everton Eduardo, obrigada pela parceria, pelas brincadeiras e aconchego, até mesmo nas derrotas, menos nas do cruzeiro. Aos amigos que a UFV-*campus* Rio Paranaíba me proporcionou, Ivo da Silva, Thiago Oliveira, Luz e Edgar, Geraldo dos Reis, Luiz e Sirley.

As amigas que foram construídas nessa cidade encantadora (Uberlândia-MG), as amigas que foram fortalecidas na UFU, Larissa Leite e Samuel Dutra e as amigas que foram iniciadas na UFU, Nathália Nascimento, Lais Sousa, Bruno Oliveira, Alisson Andrade, Cristiane Pires e Gabriel Garcia, por dividirem alegrias, tristezas, conhecimentos e estarem

presentes em momentos inesquecíveis, muito obrigada! Em especial ao Gabriel Alves, por estar presente em todos os momentos, por me acalmar, abraçar e me fazer sorrir quando eu mais precisava.

Agradeço ainda a empresa Suzano S.A, pela doação dos resíduos *dregs* e *grits*, indispensáveis para a realização desta pesquisa e aos docentes, discentes e técnicos administrativos que auxiliaram na realização dos ensaios em diversos laboratórios, em especial aos laboratórios de materiais e de estruturas da FECIV/UFU, em nome dos técnicos Wanderly e Cristiane, que acompanharam o desenvolvimento desta pesquisa, obrigada pelo apoio e dedicação.

Ao Laboratório de Microestrutura e ecoeficiência de materiais da Universidade de São Paulo, e a Daniele Pessuto, pela realização dos ensaios de análise de imagem dinâmica e calorimetria isotérmica. Aos laboratórios de compostos lamelares e de química da Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba pela realização dos ensaios de DRX e atividade pozolânica, respectivamente.

E aos laboratórios da Universidade Federal de Uberlândia, sendo eles o laboratório de Sistemas Particulados, pela realização do ensaio de difração à laser, o laboratório multiusuário em energias renováveis pelos ensaios de FRX e análise dinâmica de imagem e ao laboratório de Microscopia eletrônica de Varredura, ambos da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI). Agradeço ainda, o técnico Rafael Heilbuth, pela paciência e dedicação na realização dos ensaios.

Ao laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ/UFU) pelos ensaios de DRX e ao laboratório do Grupo de Pesquisa em Processos Catalíticos e Termoquímicos (GPCATT/UFU), pela realização do ensaio de determinação de área superficial (BET). As autoras agradecem ainda ao Laboratório Multiusuário do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (FINEP/2013 INFR13 01.13.0371.00) por fornecer o equipamento e suporte técnico para os experimentos envolvendo a análise termogravimétrica.

Agradeço ainda a todos os professores que estiveram presente em minha vida, bem como a todos os profissionais da educação que se dedicam ao ensino, ciência e pesquisa. E a todos que me acompanharam em mais uma trajetória, obrigada pelo apoio e orações. Gratidão!

“E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.”

1 Coríntios 13:2

RESUMO

O processo de fabricação do cimento Portland é responsável por aproximadamente 7% das emissões totais de CO₂ no mundo. Para minimizar os impactos ambientais deste, as indústrias cimenteiras vêm adotando algumas medidas mitigadoras, como a incorporação de adições minerais em substituição parcial ao clínquer. Os resíduos *dregs* e *grits* gerados durante a produção da celulose, constituídos principalmente por óxido de cálcio, podem ser uma alternativa de material suplementar na produção de materiais de base cimentícia. Nesse sentido, o presente estudo tem como objetivo analisar o efeito do uso dos resíduos *dregs* e *grits* como adição mineral na produção de matrizes cimentícias. Para isto, os resíduos foram moídos para obtenção de partículas inferiores a 75 µm, granulometria similar ao cimento Portland. A avaliação do potencial de uso dos resíduos foi feita pela substituição parcial do cimento em teores de 0%, 5%, 10%, 20% e 30% em massa por *dregs* ou *grits* na produção de pastas e argamassas. No estudo em pasta, foi constatada a influência destes na cinética de hidratação, hidratos formados. Pastas com 20 e 30% de *dregs*, apresentaram um período de indução superior à de referência, enquanto os *grits* em teores superiores a 10% tiveram o período de indução reduzido. Foram verificados hidratos típicos da hidratação do cimento Portland, CSH, CH, etringita, monossulfoaluminato e carbonato de cálcio, além da pirssonita (exceto para o teor de 5%) e do silicato de magnésio hidratado (M-S-H) nas pastas com 10, 20 e 30% de *dregs*. Os resultados mostraram que o uso de *grits* promoveu um aumento no índice de consistência das argamassas. Em termos de resistência à compressão, a substituição do cimento por ambos resíduos em diferentes teores, proporcionou uma redução das propriedades mecânicas devido ao efeito de diluição, no entanto ainda foi possível obter resistências de 25MPa substituindo em até 34% de cimento por *dregs* ou *grits* aos 28 dias.

Palavras-chave: *dregs, grits, resíduo, adição mineral, cimento Portland.*

ABSTRACT

The Portland cement manufacturing process accounts for approximately 7% of total CO₂ emissions worldwide. To minimize its environmental impacts, cement industries have been adopting some mitigating measures, such as the incorporation of mineral additions in partial replacement to clinker. The waste dregs and grits generated during the production of cellulose, consisting mainly of calcium oxide, can be an alternative of supplementary material in the production of cementitious materials. In this sense, the present study aims to analyze the effect of the use of dregs and grits residues as mineral addition in the production of cementitious matrices. For this, the residues were ground to obtain particles lower than 75 µm, granulometry similar to Portland cement. The evaluation of the potential use of the residues was made by partially replacing the cement in levels of 0%,5%,10%,20% and 30% by mass by dregs or grits in the production of pastes and mortars. In the paste study, the influence of these on the kinetics of hydration, carbohydrates formed, was observed. Pastes with 20 and 30% dregs had a higher induction period than the reference, while grits in levels higher than 10% had a reduced induction period. Typical hydrates of Portland cement, CSH, CH, ettringite, monosulfoaluminate and calcium carbonate were verified, in addition to pirssonite (except for the content of 5%) and hydrated magnesium silicate (M-S-H) in pastes with 10, 20 and 30% dregs. The results showed that the use of grits promoted an increase in the consistency index of mortars. And in terms of compressive strength, the substitution of cement by both residues at different levels, provided a reduction in mechanical properties due to the dilution effect, however it was still possible to obtain resistances of 25MPa replacing in up to 34% of cement with dregs or grits at 28 days.

Keywords: *dregs, grits, residue, supplementary cementitious material, cement Portland.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Medidas mitigadoras para atingir o cenário de emissões líquidas zeradas de CO ₂ na produção de concreto por meio da indústria de cimento e concreto	19
Figura 2: Fluxograma simplificado do processo de geração dos resíduos <i>dregs</i> e <i>grits</i>	22
Figura 3: Diferentes estágios do processo de hidratação do cimento Portland retratados por meio da calorimetria isotérmica	34
Figura 4: Difractogramas do CP-V anidro e das pastas com 7, 14, 21 e 28 dias de idade.....	36
Figura 5: Etapas de desenvolvimento da pesquisa	39
Figura 6: Resíduos <i>in natura</i> da indústria de celulose utilizados (a) <i>dregs</i> e (b) <i>grits</i>	40
Figura 7: Detalhamento da etapa de preparo dos resíduos	40
Figura 8: Curva granulométrica dos <i>dregs</i> e <i>grits in natura</i>	41
Figura 9: Porcentagem passante na peneira de abertura 75µm x tempo de moagem para os <i>dregs</i> e <i>grits</i>	42
Figura 10: Esfericidade média (A) e fator de forma médio (B) por tempo de moagem, para os <i>dregs</i> e <i>grits</i>	43
Figura 11: Resíduos (a) <i>grits</i> e (b) <i>dregs</i> após processo de moagem e peneiramento	44
Figura 12: Curva de termogravimetria obtida para o cimento Portland (CP-V).....	51
Figura 13: Curva de termogravimetria (TG e DTG) obtida para os <i>dregs</i>	52
Figura 14: Curva de termogravimetria (TG e DTG) obtida para os <i>grits</i>	52
Figura 15: Difractogramas obtidos para o cimento Portland, resíduos <i>dregs</i> e <i>grits</i>	53
Figura 16: Distribuição granulométrica do cimento, <i>dregs</i> e <i>grits</i>	56
Figura 17: Microscopias obtidas por MEV, cimento (A e D), <i>dregs</i> (B e E) e <i>grits</i> (C e F) ...	57
Figura 18: Detalhamento da superfície de partículas de <i>dregs</i> (A) e <i>grits</i> (B).....	57
Figura 19: Mapeamento químico do cimento (A), <i>dregs</i> (B) e <i>grits</i> (C). Identificação dos elementos cálcio (em laranja), magnésio (em azul) e sódio (em amarelo).....	58
Figura 20: Índice de atividade pozolânica dos resíduos <i>dregs</i> e <i>grits</i>	59
Figura 21: Etapas de preparação do ensaio para avaliação da cinética de hidratação das pastas.	62
Figura 22: Curvas de fluxo de calor e calor acumulado das matrizes de referência, com <i>dregs</i> (A e B) e <i>grits</i> (C e D).....	64
Figura 23: Calor total das pastas com <i>dregs</i> e <i>grits</i> em função do teor de substituição.....	65

Figura 24: Influência do teor e tipo de resíduo, <i>dregs</i> (A) ou <i>grits</i> (B) no calor total das pastas.	65
Figura 25: Taxa de aceleração (A) e período de indução (B) das pastas com <i>dregs</i> e <i>grits</i>	66
Figura 26: Difratomogramas das pastas com 0, 5, 10, 20 e 30% de substituição do CP-V por <i>dregs</i>	67
Figura 27: Difratomogramas das pastas com 0, 5, 10, 20 e 30% de substituição do CP-V por <i>grits</i>	68
Figura 28: Curva TG (A e B) e DTG (C e D) das pastas com 0, 5, 10, 20 e 30% de <i>dregs</i> (à esquerda) e <i>grits</i> (à direita) aos 28 dias	70
Figura 29: Influência do tipo e teor de resíduo na AQC e CH nas pastas com 0, 5, 10, 20 e 30% de <i>dregs</i> (A e C) e <i>grits</i> (B e C) aos 3, 7 e 28 dias	72
Figura 30: Curva granulométrica da areia utilizada na produção das argamassas	75
Figura 31: Ensaio de módulo de elasticidade dinâmico (A) e resistência à compressão (B) ...	78
Figura 32: Amostras antes e após o processo de metalização para ensaio de MEV	78
Figura 33: Índice de consistência (A) e teor de ar incorporado (B) das argamassas em função do teor de resíduos <i>dregs</i> e <i>grits</i>	80
Figura 34: Índice de vazios x teor de resíduo para argamassas com <i>dregs</i> e <i>grits</i> aos 28 dias	81
Figura 35: Valores médios de absorção de água por capilaridade para as argamassas confeccionadas com <i>dregs</i> (A) e <i>grits</i> (B) aos 28 dias	82
Figura 36: Módulo de elasticidade dinâmico para as argamassas com <i>dregs</i> (A) e <i>grits</i> (B) aos 3, 7 e 28 dias.....	84
Figura 37: Resistência à compressão das argamassas confeccionadas com diferentes teores de <i>dregs</i> (A) e <i>grits</i> (B) aos 3, 7 e 28 dias.....	85
Figura 38: Resistência à compressão (RC) em função da quantidade de AQC (A e B) e CH (C e D) para as argamassas com diferentes teores de <i>dregs</i> e <i>grits</i> aos 28 dias.....	87
Figura 39: Classes de resistência à compressão dos cimentos disponíveis no Brasil x resistência das argamassas com 0, 5, 10, 20 e 30% de <i>dregs</i> ou <i>grits</i> , aos 3, 7 e 28 dias	89
Figura 40: Micrografia da argamassa de referência com resoluções de 2 μ m e magnificação de (A) 8kx e (B) 20kx, respectivamente. Nota-se as fases CSH, CH e etringita	90
Figura 41: Micrografias relacionadas às argamassas com 5% (A), 10% (B), 20% (C) e 30% (D) de <i>dregs</i> em substituição ao cimento após 28 dias de hidratação (A, B): Resolução de 2 μ m e magnificação de 20kx; (C e D): Resolução de 2 μ m e magnificação de 8kx.....	90

Figura 42: Micrografias relacionadas às argamassas com 5% (A), 10% (B), 20% (C) e 30% (D) de *grits* em substituição ao cimento Portland após 28 dias de hidratação. (A e B): resolução de 2 μm e magnificação de 8kx; (C): resolução de 2 μm e magnificação de 20kx; (D): resolução de 10 μm e magnificação de 1,50kx. 91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:Dados de fluorescência de raios X e perda ao fogo para os <i>dregs</i> obtidos na literatura	24
Tabela 2:Dados de fluorescência de raios X e perda ao fogo para os <i>grits</i> obtidos na literatura	25
Tabela 3: Teores máximos, médios e mínimos das composições químicas dos <i>dregs</i> e <i>grits</i> na base de voláteis e não voláteis	26
Tabela 4: Propriedades físicas dos resíduos <i>dregs</i> e <i>grits</i> obtidos na literatura	27
Tabela 5: Métodos de preparo dos resíduos <i>dregs</i> e <i>grits</i> apresentados na literatura	28
Tabela 6: Limites de composição dos cimentos Portland brasileiros (porcentagem em massa)	33
Tabela 7: Descrição dos ensaios a serem realizados no estudo em pasta e argamassa	45
Tabela 8: Composição química do cimento Portland, <i>dregs</i> e <i>grits</i>	50
Tabela 9: Teores de CO ₂ e CaCO ₃ presentes no cimento, <i>dregs</i> e <i>grits</i> determinados por termogravimetria.	53
Tabela 10: Compostos identificados no cimento Portland e nos resíduos por DRX.....	54
Tabela 11: Massa específica, área superficial específica (BET e difração a laser), fator de forma e diâmetros D10, D50 e D90, determinados para o cimento Portland, <i>dregs</i> e <i>grits</i>	55
Tabela 12: Quantidade de cimento e resíduo utilizado para a produção das pastas para análises de DRX e TG; relação água/finos = 0,48 e teor de aditivo 0,4% em relação à massa de finos.	63
Tabela 13: Identificação dos compostos detectados nas pastas confeccionadas, com as respectivas nomenclaturas, fórmulas químicas e código de identificação (ICDD).....	68
Tabela 14: Compostos identificados aos 28 dias para cada tipo de pasta confeccionada.	69
Tabela 15: Perda de massa corrigida para a base de não voláteis das matrizes cimentícias de referência, com <i>dregs</i> ou <i>grits</i> nas idades de 3, 7 e 28 dias.....	71
Tabela 16: Proporções, relação água/cimento, consumo de cimento e traço em massa para as argamassas estudadas	76
Tabela 17: Valores médios de absorção de água por imersão, índice de vazios e densidade para todas as argamassas confeccionadas, aos 3, 7 e 28 dias.	81

Tabela 18: Análise da significância do efeito do tipo e teor de resíduo na absorção aos 28 dias.	82
Tabela 19: Coeficiente de capilaridade para as argamassas com <i>dregs</i> e <i>grits</i> aos 28 dias	83
Tabela 20: Resultados médios de resistência à compressão e módulo de elasticidade dinâmico para todas as argamassas, em todas as idades estudadas, bem como os desvios padrão.....	84
Tabela 21: Análise de variância do efeito do tipo e teor de resíduo e idade na resistência à compressão das argamassas aos 28 dias	88
Tabela 22: Grupos de argamassas confeccionadas com <i>dregs</i> e <i>grits</i> com similaridade estatística em termos da resistência à compressão aos 28 dias	88
Tabela 23: Teor máximo de incorporação dos resíduos <i>dregs</i> e <i>grits</i> , para argamassas, aos 28 dias, em função da classe de resistência à compressão do cimento Portland.....	89
Tabela 24: Índice de intensidade de ligante para as argamassas confeccionadas.	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABDI – Associação Brasileira de Indústrias
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AFm – Monossulfoaluminato
- AFt – Etringita
- AQC – Água quimicamente combinada
- BET – Método Brunauer, Emmet e Teller
- C₂S – Silicato dicálcico (belita)
- C₃S – Silicato tricálcico (alita)
- C₃A – Aluminato tricálcico
- C4AF – Ferro aluminato de cálcio
- CH – Hidróxido de cálcio (Portlandita)
- CSH – Silicato de cálcio hidratado
- CP V ARI – Cimento Portland de alta resistência inicial
- D10 – Diâmetros correspondente a 10% das partículas
- D50 – Diâmetro médio das partículas
- D90 – Diâmetro correspondente à 90%
- Dn – Argamassas produzidas com diferentes teores de *dregs* (n = 5, 10, 20 e 30%)
- DRX – Difração de Raio X
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva
- EPE – Empresa de pesquisa energética
- FAO – Organização para a Alimentação e Agricultura
- FRX – Fluorescência de raio X
- GCCA – Associação global do cimento e concreto
- Gn – Argamassas produzidas com diferentes teores de *grits* (n = 5, 10, 20 e 30%)
- ICSD – Banco de dados internacionais de estruturas cristalinas
- IEA – Agência Internacional de Energia
- IL – Índice de intensidade de ligante
- IPCC – Painel intergovernamental de mudanças climáticas
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MSH – Silicato de magnésio hidratado
- REF – Argamassas de referência produzida sem incorporação de resíduos
- SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
- TG/DTG – Termogravimetria e termogravimetria derivada

LISTA DE EQUAÇÕES

<i>IL = CLRD</i>	(1).....	79
------------------	----------	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS.....	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	RESÍDUOS <i>DREGS</i> E <i>GRITS</i>	22
2.1.1	<i>Características químicas</i>	24
2.1.2	<i>Características físicas</i>	26
2.2	USO DE <i>DREGS</i> E <i>GRITS</i> NA PRODUÇÃO DO CLÍNQUER.....	28
2.3	APLICAÇÕES EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS	30
2.4	CIMENTO PORTLAND	32
2.4.1	<i>Aspectos gerais da hidratação</i>	34
2.4.2	<i>Materiais carbonáticos</i>	37
3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	39
3.1	PREPARO DOS RESÍDUOS	39
3.1.1	<i>Redução do tamanho das partículas dos dregs e grits</i>	41
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO E RESÍDUOS <i>DREGS</i> E <i>GRITS</i>	44
3.3	ESTUDO EM PASTAS E ARGAMASSAS	44
3.3.1	<i>Definição dos teores de substituição</i>	45
3.3.2	<i>Estudo em pasta</i>	45
3.3.3	<i>Estudo em argamassa</i>	46
4	CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO, <i>DREGS</i> E <i>GRITS</i>.....	48
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1.1	<i>Caracterização química</i>	48
4.1.2	<i>Caracterização física</i>	49
4.1.3	<i>Análise da morfologia e composição das partículas (MEV-EDS)</i>	49
4.1.4	<i>Avaliação da atividade pozolânica</i>	50
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.2.1	<i>Caracterização química</i>	50
4.2.2	<i>Caracterização física</i>	55
4.2.3	<i>Análise da morfologia e composição das partículas (MEV-EDS)</i>	57
4.2.4	<i>Determinação da atividade pozolânica (Chapelle modificado)</i>	59
4.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	59

5	ESTUDO EM PASTAS.....	61
5.1	MATERIAIS E MÉTODOS	61
5.1.1	<i>Cinética de hidratação</i>	<i>61</i>
5.1.2	<i>Preparação das amostras para termogravimetria e difração de raios X.....</i>	<i>62</i>
5.1.3	<i>Difração de raios X.....</i>	<i>63</i>
5.1.4	<i>Análise termogravimétrica (TG/DTG)</i>	<i>64</i>
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.2.1	<i>Efeito dos dregs e grits na cinética de hidratação.....</i>	<i>64</i>
5.2.2	<i>Análise qualitativa dos compostos hidratados formados.....</i>	<i>67</i>
5.2.3	<i>Análise da quantidade de água quimicamente combinada.....</i>	<i>70</i>
5.3	CONCLUSÕES.....	73
6	ESTUDO EM ARGAMASSAS	74
6.1	MATERIAIS E MÉTODOS	74
6.1.1	<i>Agregado miúdo</i>	<i>74</i>
6.1.2	<i>Produção das argamassas</i>	<i>75</i>
6.1.3	<i>Métodos de ensaio.....</i>	<i>76</i>
6.1.4	<i>Estado endurecido.....</i>	<i>76</i>
6.1.5	<i>Índice de intensidade de ligante (IL).....</i>	<i>79</i>
6.1.6	<i>Análise estatística.....</i>	<i>79</i>
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
6.2.1	<i>Propriedades das argamassas no estado fresco</i>	<i>79</i>
6.2.2	<i>Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica</i>	<i>80</i>
6.2.3	<i>Absorção de água por capilaridade.....</i>	<i>82</i>
6.2.4	<i>Resistência à compressão e módulo de elasticidade dinâmico.....</i>	<i>83</i>
6.2.5	<i>Microestrutura</i>	<i>89</i>
6.2.6	<i>Índice de intensidade de ligante (I_L)</i>	<i>92</i>
6.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	93
7	CONCLUSÃO	95
7.1	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	97
	APÊNDICE A	109
	APÊNDICE B.....	112

1 INTRODUÇÃO

Os impactos sociais e ambientais acarretados pela emissão de gases de efeito estufa, principalmente o dióxido de carbono (CO₂), interferem diretamente no equilíbrio do planeta afetando a qualidade de vida nele existente. Segundo o relatório de mudanças climáticas divulgado pelo IPCC (2021) a temperatura global da superfície terrestre foi 1,09°C maior no período de 2011 à 2020 se comparado ao período de 1850 à 1900. Em todos os cenários avaliados pelo IPCC, estima-se a antecipação da elevação da temperatura global da superfície terrestre em 1,5°C em aproximadamente 10 anos.

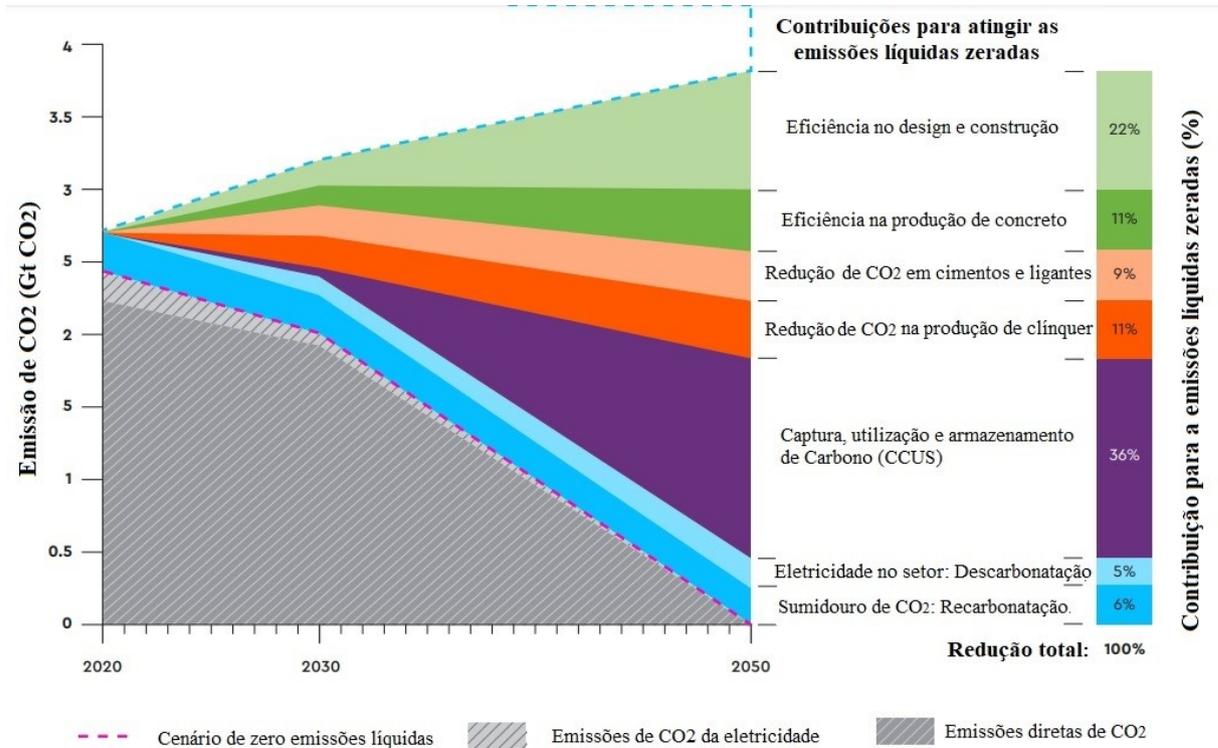
No entanto, o cenário pode ser ainda mais devastador, de acordo com o relatório de mitigação das mudanças climáticas (IPCC, 2022). Para limitar o aquecimento global em 1,5°C, as emissões de gases de efeito estufa devem ser reduzidas em pelo menos 43% até 2030.

A emissão mundial de CO₂ alcançou 36 bilhões de toneladas em 2021 (IEA, 2022), sendo a indústria cimenteira responsável por aproximadamente 7% dessas emissões (SNIC, 2019) na qual cerca de 36% correspondem à queima de combustíveis, 63% ao processo de calcinação e, a porcentagem remanescente ao consumo de energia elétrica na produção do cimento (SNIC, 2019).

Em virtude do aumento da demanda por infraestrutura nos países em desenvolvimento, pressupõe-se um acréscimo significativo no consumo mundial de cimento. No Brasil, em 2021, a venda de cimento atingiu a marca de 64,7 milhões de toneladas SNIC (2022). Num cenário de baixa demanda, estima-se que a produção brasileira ultrapasse 80 milhões de toneladas de cimento Portland em 2030 (SNIC, 2019).

Visando limitar o acréscimo da temperatura neste século a menos de 1,5°C, há um esforço global para a redução da emissão de CO₂ pelas indústrias cimenteiras em 20% por tonelada de cimento de 2020 até 2030 se comparado aos níveis atuais (GCCA, 2021), por meio de diretrizes para a mitigação das emissões de CO₂ de forma a tornar sustentável o processo de fabricação desse material. Na Figura 1 estão apresentadas as principais medidas mitigadoras adotadas pelas cimenteiras para reduzir a emissão de CO₂.

Figura 1: Medidas mitigadoras para atingir o cenário de emissões líquidas zeradas de CO₂ na produção de concreto por meio da indústria de cimento e concreto



Fonte: Adaptado de GCCA (2021).

A incorporação de adições e substitutos do clínquer, como forma de reduzir o consumo de cimento e ligantes, tem sido a principal estratégia adotada devido à relativa facilidade de implantação e por apresentar potencial de redução de 69% das emissões diretas de CO₂ pela indústria de cimento (SNIC, 2019). Em termos de substituição do *clínquer*, almeja-se, em níveis mundiais, a redução de 17,5% na relação clínquer/ligante até 2050 (GCCA, 2021). No Brasil, a relação clínquer/cimento deverá ser reduzida dos atuais 0,67 para aproximadamente 0,59 até 2030 e 0,52 até 2050 (ROADMAP, 2019).

Além de auxiliar na diminuição dos impactos ambientais, a utilização de materiais alternativos pela indústria cimenteira, como adições minerais, ainda pode contribuir com a melhoria das propriedades de argamassas e concretos contribuindo para durabilidade além de impactar diretamente na diminuição de custos relacionados à confecção desses materiais.

Pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de obter materiais alternativos com características adequadas à substituição de cimento na produção de concretos e argamassas. Algumas adições, como escória de alto forno, cinzas volantes, argilas calcinadas e *filler* calcário

tem sido incorporados durante a produção do cimento. No entanto, alguns deles como a escória de alto forno e as cinzas volantes apresentam uma quantidade limitada de produção (DAMINELI; JOHN, 2012). Alguns resíduos industriais como os cerâmicos (MEDEIROS *et al.*, 2016), as cinzas de biomassa (OLIVEIRA *et al.*, 2017), o lodo cerâmico (ARCHBOLD; RUSSELL; HOEY, 2016), de fabricação de aço (BADAGHA; MODHERA, 2019), minérios (CARVALHO *et al.*, 2019), de vidro (NYANTAKYI *et al.*, 2020) e os gerados no processo de obtenção de celulose, vêm sendo estudados para aplicação como adição mineral ao cimento (MOURA, 2018; TORRES, 2016).

Dentre os resíduos sólidos industriais, destacam-se os gerados no processo de produção *kraft* de celulose no mundo¹. Este processo apresenta um excelente desempenho em relação à recuperação energética e de insumos químicos, no entanto, grandes volumes de resíduos são gerados em diversas etapas (CAMPOS; FOELKEL, 2016). De acordo com ABTCP (2020) há uma previsão de aumento no consumo global de celulose de 2,3%/ano até 2030, o que acarretará um acréscimo significativo na quantidade de resíduos gerados.

Os principais resíduos produzidos pelo processo *Kraft*, são as cascas sujas, as cinzas, a lama de cal, o lodo da estação de tratamento de efluentes, os rejeitos, a serragem, os *dregs* e os *grits* (CETESB, 2008). Conforme critérios apresentados pela NBR 10004, esses resíduos são classificados como pertencentes à Classe II-A, não perigosos e não inertes (TORRES, 2016). Esta classificação representa um grande potencial de reutilização destes resíduos, baseando-se em critérios de segurança.

Segundo Torres (2020) são gerados cerca de 15 kg de *dregs* e 5 kg de *grits* para cada tonelada de celulose produzida. A partir desses dados, estima-se que cerca de 315 mil toneladas de *dregs* e 105 mil toneladas de *grits* foram gerados no Brasil em 2020. Além do volume gerado, os resíduos *dregs* e *grits*, apresentam, por meio de suas características físico-químicas um significativo potencial para uso na produção de cimento, devido principalmente aos teores de carbonato de cálcio existente nos resíduos (QUINA; PINHEIRO, 2020).

Apesar de existirem algumas pesquisas sobre a aplicação destes em materiais cimentícios (ZANELLA *et al.* 2015; CUSMA, 2015; BELLO *et al.* 2016; CARVALHO *et al.* 2019; MARTÍNEZ-LAGE *et al.* 2016; MELLER, 2017; TORRES *et al.* 2017 e PEDROSO, 2020), ainda existem lacunas em relação ao teor, a preparação, a variabilidade de composição, as

¹ No Brasil, este processo é responsável por mais de 95% da produção de polpa celulósica (GOMES, 2009).

caracterizações físicas e químicas dos resíduos e o efeito isolado desses nas propriedades dos materiais cimentícios, bem como na durabilidade, dificultando o aproveitamento destes pela construção civil.

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de aplicação dos resíduos da produção de celulose, *dregs* e *grits*, em substituição parcial ao cimento em matrizes cimentícias por meio da análise da cinética de hidratação, dos compostos hidratados e propriedades físicas. A utilização de *dregs* e *grits* como adição mineral pode contribuir com a diminuição da emissão de dióxido de carbono pela redução do consumo de clínquer e da extração de recursos naturais, além de possibilitar uma destinação adequada por parte da indústria de celulose.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho será avaliar o uso dos resíduos *dregs* e *grits* gerados no processo *kraft* de obtenção de celulose como adição mineral na produção de matrizes cimentícias.

São objetivos específicos:

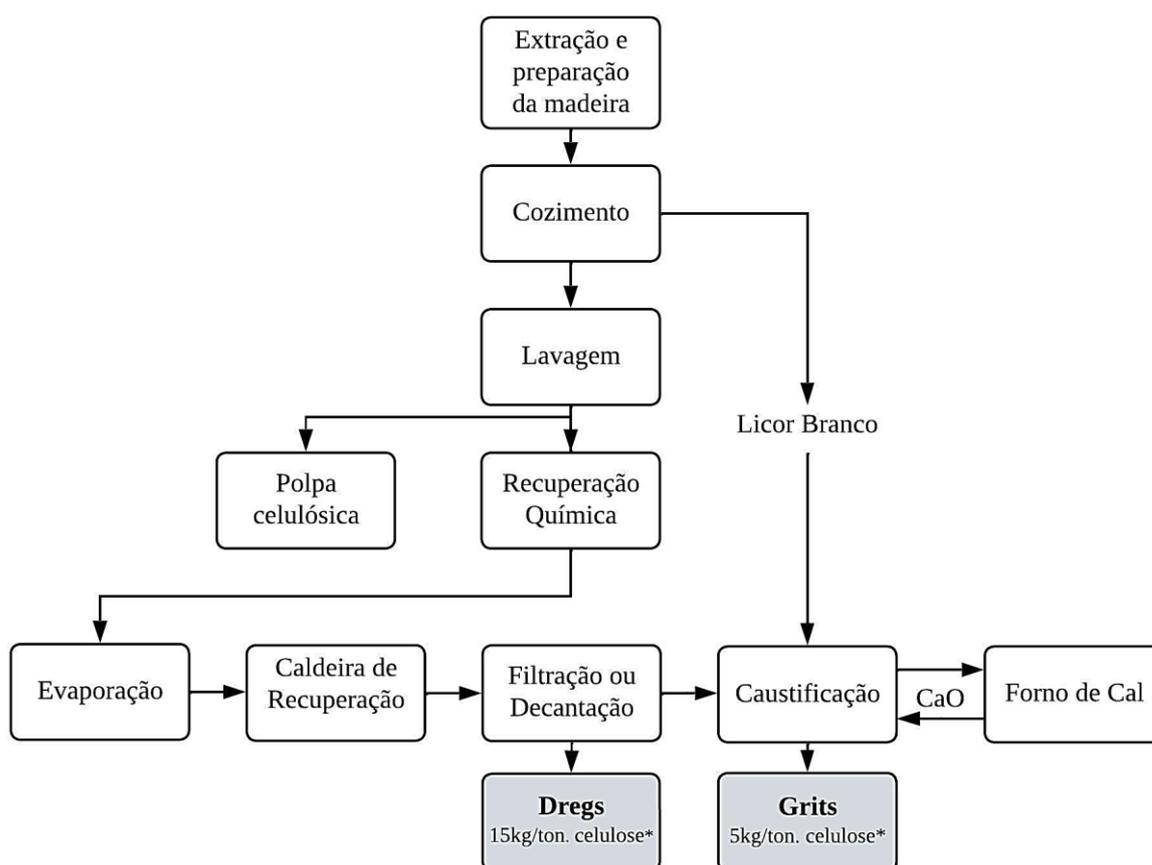
- desenvolver uma metodologia para redução da granulometria dos resíduos *dregs* e *grits*;
- caracterizar as propriedades químicas e físicas dos resíduos *dregs* e *grits*;
- analisar o efeito de diferentes teores de substituição do cimento pelos resíduos *dregs* e *grits* em pastas e argamassas.
- avaliar a cinética de hidratação e os compostos hidratados de pastas com a incorporação dos resíduos;
- mensurar a eficiência do uso do cimento nas argamassas produzidas com os resíduos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUOS *DREGS* E *GRITS*

O processo *kraft* de obtenção de celulose consiste, de forma simplificada, na extração e preparação da madeira; no cozimento dos cavacos² em solução aquosa alcalina contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), conhecido como licor branco; e na recuperação dos insumos químicos (CETESB, 2008). Esta etapa é responsável por recuperar grande parte dos produtos químicos utilizados no processo, como o licor branco e o óxido de cálcio (MARCELINO, 2019). No entanto, durante a recuperação de determinados insumos, alguns resíduos são gerados, dentre eles: os *dregs* e *grits*, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2: Fluxograma simplificado do processo de geração dos resíduos *dregs* e *grits*



*Dados apresentados por Torres (2020)

Fonte: A autora (2021).

² Cavacos - toras de madeira cortadas em menores dimensões.

Os *dregs* são resíduos sólidos que apresentam coloração escura e odor característico, são obtidos por meio da clarificação do licor verde, mediante processos de filtração ou decantação (MELLER, 2017). Segundo Modolo (2006) os *dregs* “são constituídos por carbonatos de cálcio e sódio, carvão da combustão incompleta da caldeira de recuperação, sílica, sulfuretos de metais e outros sais provenientes da caldeira”. Os *grits* são originados no apagamento da cal sendo classificados como uma cal não calcinada oriunda da sedimentação e remoção do fundo do apagador (TORRES, 2016).

Em 2020, a produção mundial de celulose foi de aproximadamente 200 milhões de toneladas, sendo o Brasil responsável por 21 milhões de toneladas (FAO, 2021; EPE, 2022). Durante o processo de produção, além dos impactos associados ao uso de madeira, são gerados uma quantidade significativa de resíduos sólidos inorgânicos: lama de cal da clarificação do licor branco, *dregs* da caustificação do licor verde, *grits* da extinção da cal e cinzas volantes de caldeira (QUINA; PINHEIRO, 2020).

A Indústria Brasileira de Árvores (2022b) apresenta que dentre os resíduos sólidos gerados no processo de obtenção de celulose, incluindo os *dregs* e *grits*, 8,9% são reutilizados como matéria prima para outros setores, 9,2% são encaminhados para aterros e somente 2% tem como destinação final o processo de reciclagem. Desta forma, para minimizar os efeitos negativos da disposição inadequada destes resíduos, faz-se necessário realizar um gerenciamento ambiental eficaz.

A mitigação dos impactos ambientais ocasionados pela destinação inadequada dos resíduos sólidos gerados no processo de obtenção de celulose, está relacionada diretamente à aplicação do conceito de reciclagem³, fazendo-se possível a reutilização destes resíduos como novas alternativas de matérias primas. Dentre as possibilidades de reciclagem dos resíduos *dregs* e *grits*, destaca-se a utilização desses no setor da construção civil.

Pesquisas têm sido desenvolvidas para avaliar a aplicação destes resíduos na produção de tijolos cerâmicos (RIBEIRO, 2010; SANTOS *et al.*, 2019); tijolos de solo-cimento (DESTEFANI *et al.*, 2010); como agregados para argamassas (MENDONÇA, 2018) e concretos (SEYYEDALIPOUR *et al.*, 2014 e na pavimentação de estradas (SILVA JÚNIOR, 2010); matrizes geopoliméricas (NOVAIS *et al.*, 2019; OLIVEIRA, 2022); na produção do

³ Segundo a Lei nº 12.305 (2010) que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, entende-se por reciclagem: “processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos” (BRASIL, 2010).

clínquer (TORRES, 2016; MELLER, 2017; CARVALHO *et al.*, 2019); e em substituição parcial ao cimento na produção de argamassas e concretos (GEMELLI; CAMARGO; BRESCANSIM, 2001; GARCIA, 2010; ALVARES *et al.*, 2013; MARTINEZ-LAGE *et al.*, 2016; BELLO *et al.*, 2016; TORRES *et al.*, 2017).

2.1.1 Características químicas

Uma compilação de dados de fluorescência de raios X (FRX) dos *dregs* e *grits*, obtidos na literatura, são apresentados nas Tabela 1 e 2 respectivamente. Os resultados que apresentaram os valores de perda ao fogo (PF) foram convertidos para a base de não voláteis.

Tabela 1: Dados de fluorescência de raios X e perda ao fogo para os *dregs* obtidos na literatura

Autor (Ano)	Origem do resíduo	Óxidos (%)									
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Outros	PF
Wolff (2008)	Belo Oriente MG – Brasil	67,60	3,91	2,13	1,61	6,83	0,82	5,38	0,00	1,05	42,75
Amorim (2007)	Mucuri BA – Brasil	61,32	6,10	3,48	0,87	4,53	1,05	10,63	0,00	0,71	42,60
Ribeiro (2010)	PA e AM - Brasil	88,79	1,02	0,91	0,30	1,72	0,23	4,73	1,65	1,17	42,90
Gonçalves (2014)	Cacia – Portugal	22,36	3,67	2,64	1,93	17,08	1,09	33,37	14,31	3,09	28,52
Cusma (2015)	ES – Brasil	69,26	5,19	0,93	0,93	9,44	0,56	8,33	2,96	0,93	46,00
Bello <i>et al.</i> (2016)	Três Barras SC – Brasil	81,72	7,75	8,44	0,80	0,00	0,20	0,00	0,00	0,04	24,68
Martínez-Lage <i>et al.</i> (2016)	–	75,12	2,11	0,70	1,30	5,37	0,46	5,53	2,28	10,33	38,50
Rodrigues <i>et al.</i> (2010)	BA – Brasil	56,99	5,26	1,24	0,79	10,23	0,37	14,58	7,92	2,62	42,80
Torres (2016); Torres <i>et al.</i> (2020)	Brasil	70,30	5,26	0,94	0,94	9,59	0,56	8,46	3,01	0,94	-
Mymrin <i>et al.</i> (2016)	ES – Brasil	69,50	2,83	1,17	0,83	4,17	0,67	11,50	4,83	2,25	46,80
Torres <i>et al.</i> (2017)	MG – Brasil	23,14	3,29	4,03	1,04	12,37	1,35	36,23	15,98	1,92	-
Eleutério (2018)	–	56,99	4,06	1,19	1,12	8,03	1,78	20,21	4,87	1,24	40,00
Novais <i>et al.</i> (2019)	Portugal	54,24	3,83	1,00	0,83	13,31	0,33	15,81	5,32	4,39	34,30
Bittencourt <i>et al.</i> (2019)	Três Lagoas MS – Brasil	84,56	3,32	0,95	0,47	0,79	0,47	5,53	1,90	1,90	-
Farage <i>et al.</i> (2019)	–	67,60	3,91	2,13	1,61	6,83	0,82	5,38	0,00	1,05	-
Santos <i>et al.</i> (2019)	Brasil	61,32	6,10	3,48	0,87	4,53	1,05	10,63	0,00	0,71	42,10
Küçük <i>et al.</i> (2021)	Finlândia	88,79	1,02	0,91	0,30	1,72	0,23	4,73	1,65	1,17	39,90
Rolim (2022)	PR – Brasil	22,36	3,67	2,64	1,93	17,08	1,09	33,37	14,31	3,09	38,30

Fonte: A autora (2022).

Tabela 2: Dados de fluorescência de raios X e perda ao fogo para os *grits* obtidos na literatura

Autor (Ano)	Origem do resíduo	Óxidos (%)									
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Outros	PF
Wolff (2008)	Belo Oriente MG – Brasil	95,32	0,79	0,17	0,22	0,86	0,07	0,77	0,00	0,05	41,67
Destefani; Santos; Holanda (2010)	Aracruz ES – Brasil	96,83	0,00	0,00	0,00	0,00	1,47	0,00	1,47	0,24	37,50
Ribeiro (2010)	PA e AM – Brasil	70,56	3,87	3,65	0,30	1,98	1,04	13,70	4,00	1,78	-
Siqueira; Holanda (2013)	Barra do Riacho ES – Brasil	80,74	5,56	0,64	0,64	0,48	0,48	7,15	2,70	0,79	29,08
Cusma (2015)	ES – Brasil	96,55	0,69	1,72	0,17	0,86	0,17	5,17	0,53	0,26	37,08
Matos; Sousa-Coutinho (2016)	-	95,32	0,79	0,17	0,22	0,86	0,07	0,77	0,00	0,05	42,00
Mendes <i>et al.</i> (2016)	-	95,4	0,78	0,1	0,22	0,85	0,08	0,76	0	0,06	41,67
Mymrin <i>et al.</i> (2016)	ES – Brasil	81,41	5,61	0,64	0,64	0,48	0,48	7,21	2,72	0,50	37,60
Rodrigues <i>et al.</i> (2010)	Bahia – Brasil	94,00	0,60	0,26	0,12	0,99	0,11	1,94	0,00	1,29	43,30
Torres (2016, 2020); Torres <i>et al.</i> (2017)	Brasil	83,36	5,21	0,29	1,16	0,66	0,50	2,77	0,97	5,08	-
Meller (2017)	-	80,35	3,08	2,89	0,53	0,80	0,13	3,16	1,26	8,67	36,30
Carvalho <i>et al.</i> (2019)	MG – Brasil	94,3	1,8	0,9	0,4	0,5	0,2	0	0,9	1	41,40
Andrade <i>et al.</i> (2019)	-	64,25	-	0,45	0,24	2,09	-	-	-	1,42	-
Farage <i>et al.</i> (2019)	-	53,65	3,93	0,22	0,64	0,5	0,35	2,13	-	0,03	-
Saeli <i>et al.</i> (2019)	Portugal	83,87	0,80	0,49	0,08	0,76	0,46	9,39	3,16	0,65	41,10
Santos <i>et al.</i> (2019)	Brasil	93,16	2,19	0,70	0,17	0,78	0,17	1,00	0,18	1,37	40,10
Bacarin <i>et al.</i> (2020)	MS – Brasil	95,59	1,19	-	0,3	0,16	0,09	0,61	0,68	1,08	-
Rolim (2022)	PR – Brasil	84,56	3,32	0,95	0,47	0,79	0,47	5,53	1,90	1,90	36,73

Fonte: A autora (2022).

Nota-se nos resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2, a variabilidade dos teores de óxidos presentes nos *dregs* e *grits*. Segundo Poÿkio *et al.* (2015) o processo industrial, as especificidades das fábricas, os produtos químicos e espécies de madeira empregadas na produção da celulose podem influenciar a composição química dos resíduos gerados. Além desses, deve-se considerar a variação temporal entre as pesquisas abordadas.

Os teores máximo, mínimo e médio dos óxidos na base de não-voláteis presentes nos *dregs* e *grits* verificados na literatura são retratados na Tabela 3.

Tabela 3: Teores máximos, médios e mínimos das composições químicas dos *dregs* e *grits* na base de voláteis e não voláteis

Base	Resíduo	Teor (%)	Composição química								
			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Outros
Não volátil	<i>Dregs</i>	Máximo	88,79	7,75	8,44	1,93	17,08	1,78	36,23	15,98	10,33
		Médio	62,99	4,11	2,13	0,98	7,96	0,71	13,87	5,91	2,33
		Mínimo	22,36	1,02	0,70	0,30	0,79	0,20	4,73	1,65	0,04
	<i>Grits</i>	Máximo	96,83	5,61	3,65	0,64	1,98	1,47	13,70	4,00	8,67
		Médio	87,64	2,57	1,18	0,34	0,84	0,44	5,50	1,88	1,65
		Mínimo	70,56	0,60	0,10	0,08	0,48	0,07	0,76	0,18	0,05
Volátil	<i>Dregs</i>	Máximo	61,55	5,84	6,36	1,38	12,21	1,03	23,85	10,50	6,44
		Médio	37,98	2,52	1,38	0,60	4,83	0,43	8,61	3,72	1,42
		Mínimo	15,20	0,58	0,43	0,17	0,50	0,13	2,70	0,94	0,03
	<i>Grits</i>	Máximo	68,67	3,5	2,28	0,4	1,24	1,04	8,56	2,5	5,52
		Médio	53,85	1,50	0,67	0,20	0,51	0,26	3,11	1,17	0,95
		Mínimo	44,10	0,34	0,06	0,05	0,29	0,04	0,44	0,11	0,03

Fonte: A autora (2022).

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi utilizada para detectar os principais compostos existentes nos resíduos *dregs* e *grits*. Cusma (2015) verificou nos *dregs* a presença de calcita (CaCO₃), quartzo (SiO₂) e dolomita [CaMgO(CO₃)₂]. Além desses, também foram verificados a cesanita [Ca₂Na₃(SO₄)₃(OH)] e a natrita (Na₂CO₃) (SANTOS *et al.*, 2019); pirssonita [Na₂Ca(CO₃)₂·2H₂O], hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂], óxido ferroso (FeO) (TORRES, 2016); e a portlandita [Ca(OH)₂] (MARTINS *et al.*, 2007).

Nos *grits*, Cusma (2015) detectou a presença de calcita (CaCO₃), quartzo (SiO₂) e dolomita [CaMgO(CO₃)₂]; Torres (2016) a ocorrência de pirssonita [CaNa₂(CO₃)₂·2(H₂O)], portlandita [Ca(OH)₂] e óxido ferroso (FeO); Carvalho *et al.* (2019) de alunita [KAl₃(SO₄)₂(OH)]; e Saeli *et al.* (2019) de bicarbonato de sódio (NaHCO₃).

2.1.2 Características físicas

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de massa específica e superfície específica obtidos na literatura. Por meio do levantamento bibliográfico realizado, pode-se constatar a

escassez de dados relacionados à análise das propriedades físicas dos resíduos, além da significativa variação entre os valores informados. Nota-se uma variação nos valores da massa específica dos *dregs*: 2,21 a 2,60 g/cm³ e *grits*: 2,49 a 2,98 g/cm³ devido principalmente aos diferentes métodos utilizados. Em termos de área superficial BET, para os *dregs*, os resultados obtidos foram 6,24m²/g (MARTÍNEZ-LAGE et al., 2016), 8,08m²/g (KUÇUK, 2021), 12,0 a 21,4m²/g para diferentes lotes de resíduos da Suécia (MÄKITALO, 2014) e 72,08m²/g (SANTOS, 2019). Para os *grits* a área superficial BET obtida foi de 2,90m²/g (SANTOS, 2019).

Tabela 4: Propriedades físicas dos resíduos *dregs* e *grits* obtidos na literatura

Autor/ano	Dregs			Grits			Método de obtenção da massa específica
	Massa específica (g/cm ³)	Superfície específica BET (m ² /g)	Superfície específica Blaine (m ² /g)	Massa específica (g/cm ³)	Superfície específica BET (m ² /g)	Superfície específica Blaine (m ² /g)	
Mäkitalo (2014)	-	12-21,4	-	-	-	-	-
Martínez-Lage (2016)	2,60	6,24	-	-	-	-	Método BET
Torres (2016)	2,44	-	1031	2,67	-	0,97	Le Chatelier
Meller (2017)	-	-	-	2,87	-	-	Picnômetro a gás Hélio
Mendonça (2018)	-	-	-	2,98	-	-	Le Chatelier
Santos <i>et al.</i> (2019)	2,50	72,08	-	2,70	2,90	-	Le Chatelier
Chiarani <i>et al.</i> (2019)	2,27	-	-	-	-	-	Le Chatelier
Kuçuk (2021)	-	8,08	-	-	-	-	-
Rolim (2022)	2,21	-	-	2,49	-	-	-

Fonte: A autora (2021).

A granulometria dos resíduos é variável devido a influência do processo de produção e forma de deposição. Para utilização dos *dregs* e *grits* em substituição parcial ao cimento, a distribuição granulométrica é um requisito importante, visto que pode afetar a cinética de hidratação e melhorar o empacotamento das partículas. Poucos trabalhos apresentaram a distribuição granulométrica dos resíduos estudados. Na Tabela 5 estão apresentados os métodos utilizados na preparação dos resíduos antes da sua aplicação e o diâmetro médio das partículas obtidos na literatura.

Tabela 5: Métodos de preparo dos resíduos *dregs* e *grits* apresentados na literatura

Autor / ano	Resíduo	Método de preparo	D50 (mm)
Gemelli; Camargo e Brescansin (2001)	<i>Dregs</i>	Os <i>dregs</i> foram agitados mecanicamente em água por 10 h à uma rotação de 690 rpm, para quebrar as partículas aglomeradas e homogeneizar a solução. Posteriormente, o lodo gerado foi seco em um secador ambiente a 90°C por 24 h e submetido ao peneiramento em peneira de abertura igual a 0,15 mm e tratamento térmico a 900°C por 2 h; após esse período, o resíduo foi disperso em metanol na proporção de 1: 2 em volume e agitado mecanicamente por 3 h. A lama, então, foi seca em um evaporador rotativo e feita a separação das partículas em peneira de abertura igual a 0,15 mm.	-
Garcia, Sousa-Coutinho (2010)	<i>Grits</i>	Estudo A: os <i>grits</i> foram triturados no equipamento Los Angeles, e então peneirados. Foram consideradas apenas as partículas inferiores a 250 µm. Estudo B: os <i>grits</i> foram moídos em um moinho de bolas cerâmicas por 24 horas.	A – 28,24 µm B – 18,01 µm
Alvares <i>et al.</i> (2013)	<i>Grits</i>	Peneiramento do resíduo em peneira de 4,8 mm. Moagem da fração retida do resíduo em moinho de bolas por 30 min) para redução das partículas. Peneiramento em peneira de 4,80 mm. Homogeneização das partículas inferiores a 4,8 mm submetidas ou não à moagem.	-
Torres (2016)	<i>Dregs e Grits</i>	Resíduos moídos em moinho de bolas (Pavitest). Após moagem, desagregação das partículas em pulverizador (Pulverisette 14 Fritch) e macerados com mão de graal e pistilo até a passagem completa em peneira 75 µm.	-
Torres <i>et al.</i> (2017)	<i>Dregs</i>	Destorroamento manual e peneiramento utilizando-se a peneira de abertura igual a 75 µm.	-
Carvalho <i>et al.</i> (2019)	<i>Grits</i>	Moinho de bolas horizontal (MA500). Os tempos de moagem foram ajustados para atingir 80% por peso do material passando por uma peneira de 75 µm, para os <i>grits</i> tempo igual a 45 minutos.	-

Fonte: A autora (2021).

2.2 USO DE *DREGS* E *GRITS* NA PRODUÇÃO DO CLÍNQUER

A incorporação de *dregs* e *grits* ao clínquer para a produção de cimento foi investigada por alguns autores (CASTRO *et al.*, 2009; MELLER, 2017; CARVALHO *et al.*, 2019).

Castro *et al.* (2009) avaliaram a taxa de emissão gasosa⁴ e lixiviação⁵ na produção de diferentes clínqueres com uso de *dregs* ou *grits* em teores de 0,13% e 0,25% da massa total, respectivamente. De acordo com os autores, o uso dos resíduos nos teores analisados não provocou alterações significativas na composição química do clínquer. O único efeito ambiental considerável foi o aumento na taxa de emissão do dióxido de enxofre no uso dos *dregs*, saindo de 198 mg/Nm³ da amostra de referência para 493 mg/Nm³. O que pode ser controlado se os níveis de incorporação dos resíduos se mantiverem baixos, evitando que a emissão de dióxido de enxofre ultrapasse os limites legais (400 mg/Nm³ - SO₂).

Meller (2017) analisou a produção de clínquer de baixo impacto ambiental utilizando *grits*, cinzas volantes e lodo da estação de tratamento de efluentes para aplicação em argamassas, objetivando minimizar os impactos causados pela extração de matérias-primas para fabricação do cimento, bem como os ocasionados pelo descarte inadequado dos resíduos. Por meio da caracterização química dos resíduos *grits* foi constatada a presença de óxido de cálcio (51,2%), fósforo (4,1%), sódio (2%), silício (2%) e alumínio (1,8%) como principais componentes. Para as formulações das farinhas cruas foram adotadas combinações distintas dos teores de resíduos, variando de 68,4 a 71% para os *grits*, 26,5 a 28,5% para a lama e 2 a 3% de lodo. Por meio de ensaios de difração de raios X, a autora verificou a presença da fase belita (C₂S) nos cimentos produzidos. A resistência à compressão das argamassas confeccionadas foi de 11,5 MPa aos 28 dias. Não foi realizada a análise individual da influência dos resíduos nas propriedades mecânicas das matrizes confeccionadas.

A produção de cimento belítico de baixo impacto ambiental a partir de resíduos industriais *grits*, rejeitos de mineração de quartzito e escória de aço em teores de 70,0%; 20,7% e 9,3%, respectivamente, também foram analisados por Carvalho *et al.* (2019). Os *grits* apresentaram composição química (CaO = 94,3% e PF = 41,4%) semelhante ao do calcário utilizado (CaO = 91,7% e PF = 40%) no cimento de referência. Foi constatado baixo teor de álcalis (Na₂O + K₂O = 1,8) no cimento produzido com os resíduos. Em relação à resistência à compressão, foram obtidos valores de 1,1 MPa e 2,1 MPa, nas idades de 7 e 28 dias, respectivamente. Aos 180 dias, o valor da resistência convergiu para o mesmo valor de resistência da argamassa de referência (20 MPa). A combinação de diversos resíduos nesta

⁴ A taxa de emissão gasosa foi avaliada após a monitoração dos gases emitidos durante a calcinação das matérias primas em um forno de clínquer, com temperatura entre 1440 e 1500°C.

⁵ A lixiviação foi analisada conforme norma DIN 38414-S4 (1984), consistindo na rotação da amostra por 24 horas. Após a filtragem, a solução foi analisada em relação a parâmetros como pH, condutividade, sulfato, entre outros.

pesquisa limitou a análise do comportamento isolado do *grits* nas propriedades avaliadas.

A incorporação dos resíduos *dregs* e *grits* em adição ou substituição ao clínquer para a produção de cimento foi investigada por Torres *et al.* (2020). Os resíduos apresentaram características químicas (FRX/DRX) e físicas (área superficial Blaine) compatíveis para uso na produção do clínquer. Não foram constatadas atividade pozolânica nos *dregs* (0,87ms/cm) e *grits* (0,31ms/cm) medidas pelo ensaio de condutividade elétrica⁶. Foram analisados os teores de 0; 2; 5; 7,5; 10 e 15%, em relação à massa de cimento. Em termos de resistência à compressão, as matrizes com 10% de resíduos de *dregs* e *grits* apresentaram valores iguais a 27,8 MPa e 29,6 MPa, respectivamente, próximos à de referência (31 MPa).

O uso dos *dregs* e *grits* na produção de clínquer, segundo a literatura, ocorre predominantemente de forma combinada, com outros subprodutos industriais, sendo ainda necessário o aprofundamento das análises dos efeitos isolados da utilização dos *dregs* e *grits* na produção de clínquer, bem como os teores de substituição e a avaliação de outras propriedades físicas e químicas das matrizes.

2.3 APLICAÇÕES EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

Gemelli; Camargo e Brescansin (2001) avaliaram o uso do *dregs* em substituição de 5% do volume de cimento (CP I S-32) na resistência à compressão de argamassa. Antes da aplicação, o resíduo foi submetido a um processo térmico e de separação de partículas como descrito na Tabela 05. Os autores verificaram uma redução de 20% da resistência aos 28 dias em comparação com a argamassa de referência⁷.

Cusma (2015) estudou as propriedades de compósitos a base dos resíduos da produção de cal (RPC), lama de cal, *dregs* e *grits* sem qualquer processo prévio de secagem, hidratação ou moagem. Foram analisadas dezoito combinações com os quatro resíduos em teores variando entre 0 a 45% para os *dregs* e *grits*, 15 a 30% de lama de cal e 10 a 25% de RPC. Dentre todas as combinações estudadas, a resistência à compressão máxima aos 28 dias foi de 10,5 MPa para a composição com 20% de *dregs*, 20% de *grits*, 30% de lama de cal e 30% de RPC. Aos 180

⁶ O ensaio de atividade pozolânica consistiu na medição da variação de condutividade de uma solução saturada de hidróxido de cálcio com e sem a adição dos materiais analisados. Para valores inferiores a 0,40 ms/cm, não há ocorrência de atividade pozolânica; e acima de 1,2 ms/cm boa pozolanicidade (LUXÁN, MADRUGA, SAAVEDRA, 1989).

⁷ Traço em massa: 1: 3: 0,48 (cimento: areia: água) produzidas em conformidade com a ABNT NBR 7215:1996.

dias, houve uma variação na resistência à compressão destes compósitos, o maior valor de resistência à compressão igual a 19,4 MPa foi obtido para o compósito com 30% de *dregs*, 35% de *grits*, 15% de lama de cal e 20% de RPC, indicando a possibilidade de utilização deste para fins de vedação, visto que não foram atendidos os requisitos mínimos normativos de resistência estrutural.

Bello *et al.* (2016) avaliaram a influência da substituição de 10% do volume de cimento por *dregs* na resistência à compressão e microestrutura do concreto aos 28 dias. O concreto produzido com *dregs* apresentou uma resistência à compressão de 32,2 MPa – um aumento de 4% em comparação ao de referência. Por meio do ensaio de DRX, constatou-se que a incorporação dos *dregs* reduziu a intensidade dos picos referentes à portlandita e aumentou a intensidade dos picos de sílica (SiO₂) e carbonato de cálcio (CaCO₃). A transformação da portlandita em carbonato de cálcio contribuiu para a redução da porosidade da matriz.

Martínez-Lage *et al.* (2016) analisaram a viabilidade de produção de concretos e argamassas com resíduos *dregs* e cinzas de biomassa. As argamassas foram fabricadas com a incorporação dos resíduos *dregs*, em substituição ao cimento, em teores de 0, 10, 20 e 30% em relação à massa de cimento do traço de referência. As argamassas com 10% de *dregs* apresentaram resistência à compressão e à flexão similares à de referência. No entanto, para os teores de 20% e 30%, houve um decréscimo na resistência à compressão de 7% e 26%, respectivamente. Em termos de resistência à flexão aos 28 dias, a argamassa de referência apresentou resistência de 8,6 MPa e as com 10%, 20% e 30% de *dregs* valores iguais a 8,5 MPa, 8,0 MPa e 7,0 MPa, respectivamente. Os autores também avaliaram o uso dos *dregs* em substituição ao cimento para produção de concretos. Os concretos com 10% e 20% de *dregs* apresentaram uma redução de 20% e 36% na resistência à compressão em relação ao de referência. Houve também uma diminuição na resistência à tração e no módulo de elasticidade. Nesse último, a redução foi de 8% e 13% com uso de 10% e 20% de *dregs*, respectivamente.

O uso de resíduos *dregs* como adição ou substituição à massa de cimento na produção de concretos foi estudado por Torres *et al.* (2017). Na adição, foram avaliados os teores de 0; 2; 10 e 20%, mantendo-se a relação água/cimento fixa em 0,56, e na substituição os teores de 0; 2; 5; 10 e 20%. Os resultados mostraram que a adição dos *dregs* no concreto promoveu maior ganho de resistência nas primeiras idades (3 e 7 dias) se comparado ao concreto de referência. O teor de 10% de *dregs* propiciou um acréscimo de 5% na resistência à compressão aos 28 dias. No entanto, a adição de 20% propiciou uma redução de 8% em relação ao concreto

de referência. Os autores constataram que os concretos confeccionados com *dregs* em baixos teores apresentaram maior resistência mecânica, devido à otimização do empacotamento das partículas, implicando em um concreto mais compacto, visto que não era esperada uma alteração na porosidade devido à fixação da relação a/c.

Em relação à substituição do cimento pelo resíduo, Torres *et al.* (2017) verificaram uma diminuição na resistência à compressão em todos os teores avaliados. A redução variou de 4% a 30% para os concretos com 2% e 20% *dregs* incorporados, respectivamente. Isso devido ao efeito de diluição, no qual há o acréscimo da relação água/cimento uma vez que a quantidade de água foi mantida constante, diminuindo-se a quantidade de cimento. Somente pelos resultados de resistência à compressão, a utilização do resíduo como adição ou substituição ao cimento não pode ser descartada, visto que também existe a possibilidade de utilizá-lo em aplicações que não requerem elevada resistência à compressão.

Portanto, mesmo apresentando potencial de aplicação na confecção de compósitos cimentícios, devido principalmente aos teores de carbonato de cálcio existentes, os efeitos da incorporação dos resíduos *dregs* e *grits*, como adição ou substituição parcial ao cimento em argamassas e concretos não são unânimes e ainda são pautados na resistência mecânica.

Na maior parte das pesquisas abordadas, a incorporação dos resíduos em substituição ao cimento Portland promoveu uma redução na resistência à compressão em função do aumento do teor de substituição, entretanto, mesmo com a redução ainda é possível obter matrizes que possam apresentar bom desempenho mecânico de acordo com a finalidade requerida.

2.4 CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é um dos materiais mais consumidos no mundo e prevê-se um aumento nos próximos 40 anos em virtude da necessidade de infraestrutura e crescimento populacional (ROADMAP, 2019). Segundo a norma ABNT NBR 16697:2018 este pode ser definido como um “ligante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland, ao qual se adiciona, durante a fabricação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio e adições minerais nos teores estabelecidos nesta norma”.

Os cimentos Portland são classificados em função da sua composição como mostrado na Tabela 6, podendo apresentar classe de resistência distintas e propriedades especiais (RS – resistente a sulfatos e BC – baixo calor de hidratação). De modo geral, o cimento Portland

comum é composto principalmente pelos óxidos CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃, MgO, álcalis e outros elementos acessórios dependendo da matéria prima e combustíveis utilizados (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Dentre os tipos estabelecidos pela ABNT NBR 16697:2018 o cimento Portland de alta resistência inicial (CP V ARI) apresenta menor teor de adições minerais em relação aos demais (até 10%), visto que o cimento Portland comum (CPI) encontra-se praticamente ausente no mercado e tem sido utilizado apenas como referência por suas características e propriedades.

No CP I, é permitida a incorporação de até 5% (em massa) de adições como escória granulada de alto-forno, materiais pozolânicos ou carbonático, enquanto que no CP-V o teor máximo é de 10%, sendo permitida somente a incorporação de materiais carbonáticos. Ainda de acordo com esta norma, o CP V, deve apresentar, resistência à compressão mínima de 14 MPa e 34 MPa nas idades de 1 e 7 dias, respectivamente (ABNT, 2018). A alta resistência inicial possibilitada pela utilização do CP V, está diretamente relacionada à sua composição química bem como às características físicas como a finura do cimento.

Tabela 6: Limites de composição dos cimentos Portland brasileiros (porcentagem em massa)

Designação		Sigla	Classe de resistência	Clinker + sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto forno	Material pozolânico	Material carbonático
Cimento Portland comum	Sem adição	CP I	25, 32 ou 40	95 – 100	0 – 5		
	Com adição	CP I -S		90 – 94	0	0	6 – 10
Cimento Portland composto	Com escória granulada de alto forno	CP II - E		51 – 94	6 – 34	0	0 – 15
	Com material pozolânico	CP II - Z		71 – 94	0	6 – 14	0 – 15
	Com material carbonático	CP II - F		75 – 89	0	0	11 – 25
Cimento Portland de alto forno		CP III		25 – 65	35 – 75	0	0 – 10
Cimento Portland pozolânico		CP IV		45 – 85	0	15 – 50	0 – 10
Cimento Portland de alta resistência inicial		CP V	ARI	90 – 100	0	0	0 – 10
Cimento Portland branco	Estrutural	CPB	25, 32 ou 40	75 – 100	–	–	0 – 25
	Não estrutural	CPB	–	25 – 80	–	–	26 – 50

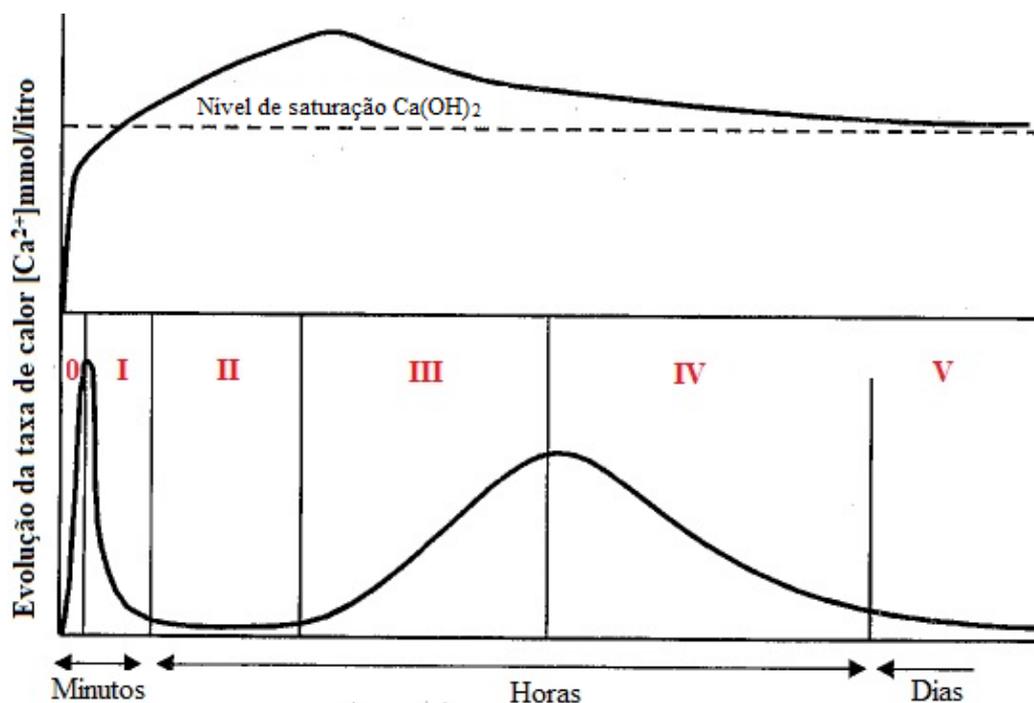
Fonte: NBR 16697 (ABNT, 2018).

2.4.1 Aspectos gerais da hidratação

Por meio da hidratação, o cimento Portland adquire suas características ligantes. Esta se inicia quando suas fases anidras entram em contato com a água, gerando produtos hidratados (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016) que são responsáveis pelas diversas propriedades do cimento Portland, como a resistência mecânica. As principais fases anidras existentes no cimento Portland são: alita (C_3S), belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferro aluminato de cálcio (C_4AF). Os silicatos de cálcio são responsáveis pela formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio [$Ca(OH)_2$], e os aluminatos pela etringita (AFt) e monossulfoaluminato (AFm) (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

A taxa de liberação de calor das reações químicas referentes à hidratação ao longo do tempo pode ser monitorada por meio da calorimetria isotérmica. Trata-se de uma técnica simples que permite verificar as alterações no processo de hidratação, como a quantidade e a velocidade de calor liberada, em função da composição química do material. Na Figura 3 está apresentada uma curva de evolução do calor de hidratação genérica que retrata os estágios existentes no processo de hidratação do cimento Portland em função do nível de saturação de hidróxido de cálcio [$Ca(OH)_2$].

Figura 3: Diferentes estágios do processo de hidratação do cimento Portland retratados por meio da calorimetria isotérmica



Fonte: Adaptado de Gartner *et al.* (2002)

O estágio 0, também conhecido como período inicial, ocorre após o contato inicial das partículas do cimento com a água e, conseqüente molhamento das partículas promovendo um alto nível de liberação de calor. Nesse estágio, ocorre a hidrólise na superfície dos grãos de cimento acarretando em uma rápida dissolução dos íons Ca^{+2} , OH^- e silicatos, além da formação de uma camada de moléculas de H_2O orientadas e de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Com a hidratação do C_3A , ocorre a formação de etringita. Fatores como área superficial específica do C_3S e a densidade de pontos ativos influenciam diretamente na taxa de dissolução dos íons (GARTNER, 2002).

No estágio I, denominado primeiro período de desaceleração, o nível de saturação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é atingido. Devido à grande concentração de cálcio e silicatos ocorre a precipitação de produtos hidratados e o início da formação do gel C-S-H no entorno dos grãos de C_3S . (GARTNER, 2002)

O estágio II, período de indução, é caracterizado por uma fase de hidratação lenta com baixa liberação de calor. Nesta fase, ainda há a dissolução dos íons Ca^{+2} , OH^- e, com o aumento do nível de saturação de Ca^{+2} na solução ocorre a cristalização da portlandita e a alteração na morfologia do C-S-H (tipo 0 e 1) (GARTNER, 2002). Dependendo da concentração de sulfatos existente na solução o tempo de início de pega e as propriedades reológicas da pasta de cimento são afetadas (JOLICOEUR, SIMARD, 1998; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

No estágio III, conhecido como período de aceleração, com nível de saturação máximo de saturação de CH há a intensificação da formação do gel C-S-H e, posterior, rompimento dessa camada, acarretando a nucleação e crescimento dos produtos C-S-H e CH (JOLICOEUR; SIMARD, 1998).

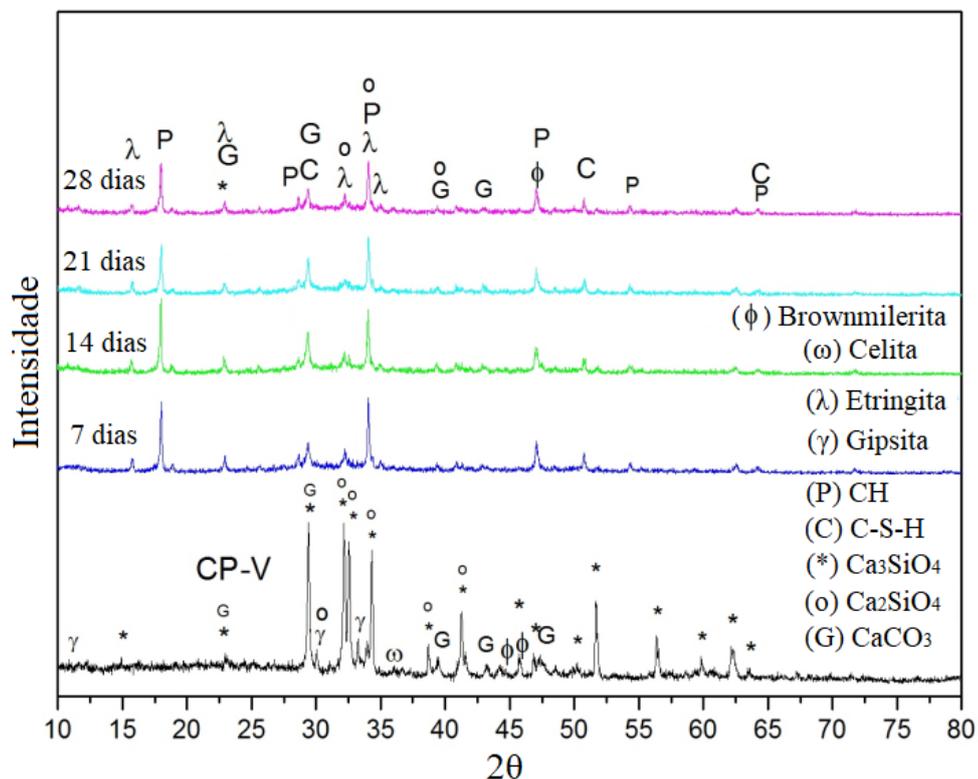
No período de desaceleração, estágio IV, pode ocorrer a densificação do gel C-S-H ocasionando a redução da taxa de hidratação do cimento devido à diminuição da disponibilidade de água e de espaços vazios para o crescimento dos hidratos, bem como o consumo dos íons necessários para a continuidade das reações químicas (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Nesta etapa, ainda há a formação de C-S-H em diferentes morfologias (Tipos I; III e IV) e a distinção entre os produtos formados inicialmente pela solução (C-S-H *outer*) e os posteriores (C-S-H *inner*) (GARTNER *et al.*, 2002)

O estágio V está relacionado ao período de diminuição do teor de sulfatos na solução, inibindo a formação de etringita. A etringita torna-se instável promovendo a formação do monossulfoaluminato (BULLARD *et al.*, 2011). Durante esse estágio, pode ocorrer a

densificação do C-S-H formado anteriormente, uma vez que há menos espaços vazios disponíveis (GARTNER *et al.* 2002).

Os produtos formados no decorrer da hidratação podem ser identificados por meio de difração de raios-x (DRX), técnica que permite a identificação e a quantificação dos compostos cristalinos presentes no material. Na Figura 4 estão apresentados difratogramas de um CP V anidro e uma pasta produzida com relação água/cimento igual a 0,5 nas idades de 7, 14, 21 e 28 dias (ARAÚJO JR. *et al.*, 2016). Os autores identificaram por meio dos difratogramas a presença de silicatos e aluminatos de cálcio (C_3S e C_2S ; C_3A e C_4AF), gipsita e carbonato de cálcio no cimento anidro. Ao longo do tempo, percebe-se a transformação destes compostos nos produtos hidratados etringita, CH e C-S-H.

Figura 4: Difratogramas do CP-V anidro e das pastas com 7, 14, 21 e 28 dias de idade



Fonte: Adaptado de Araújo Jr. *et al* (2016).

Alguns fatores podem alterar a cinética de hidratação do cimento Portland, bem como os produtos hidratados formados. O uso de adições minerais modifica tais características, as propriedades físicas e a microestrutura dos materiais cimentícios devido aos efeitos físicos e/ou químicos que essas exercem.

2.4.2 *Materiais carbonáticos*

As adições carbonáticas, como o *filer* calcário, quando incorporado ao cimento Portland podem propiciar a melhoria de algumas propriedades nas idades iniciais, promovendo o preenchimento dos espaços entre as partículas e acelerar as reações químicas de hidratação (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Segundo Dhandapani *et al.* (2021), os efeitos físicos pela incorporação de *filer* calcário em sistemas cimentícios podem acarretar em três comportamentos distintos: diluição, cisalhamento ou empacotamento das partículas. Na diluição, devido à substituição do cimento por um material inerte, há a formação de menor quantidade de produtos hidratados e, dependendo do teor deste, uma diminuição do desempenho mecânico dos sistemas cimentícios.

A ação de cisalhamento caracteriza-se pelo rompimento das partículas, no qual se eleva a área superficial específica das mesmas, acelerando as reações químicas de hidratação, principalmente nos estágios iniciais. O efeito de empacotamento das partículas promove um melhor preenchimento dos espaços entre os grãos, reduzindo os espaços necessários para a formação dos hidratos e, portanto, reduzindo os vazios existentes. As adições carbonáticas promovem ainda a nucleação heterogênea do C-S-H na superfície do carbonato de cálcio diminuindo o período de indução do cimento e a aceleração da hidratação da alita (C₃S).

Sobre os efeitos químicos, a adição de carbonato de cálcio aumenta a disponibilidade de íons cálcio na solução. Esses reagem com os aluminatos, promovendo a conversão de monossulfoaluminato em hemicarbonatoaluminato que, posteriormente, é transformado em monocarboaluminato (MATSCHEI, LOTHENBACH e GLASSER, 2008; ALMEIDA *et al.*, 2019; BRIKI *et al.*, 2021).

Alguns fatores podem modificar os efeitos relacionados à incorporação do *filer* calcário, como a finura e a composição química. Segundo Briki *et al.* (2021), a finura do calcário influencia diretamente na hidratação do cimento, havendo, nas idades iniciais, a redução do período de indução e o aumento na taxa de aceleração e na formação do C₃S, Oey *et al.* (2013) ainda confirmam que os efeitos são intensificados quanto maior a finura do calcário.

Em termos de composição química, materiais carbonáticos podem conter óxido de magnésio (MgO). Durante a hidratação, inicialmente, o óxido de magnésio irá converter-se em hidróxido de magnésio [Mg(OH)₂] (MEHTA, MONTEIRO, 2008). Alguns estudos apontam que a formação da brucita afeta diretamente a formação da portlandita, diminuindo a velocidade

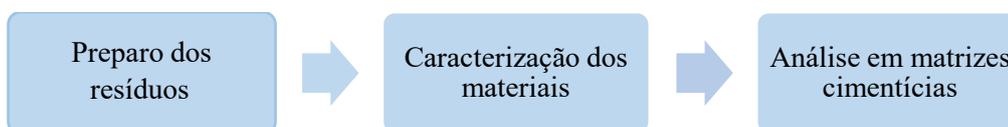
de formação desta (FERNANDEZ *et al.*, 2008; GONÇALVES *et al.*, 2019; ZHENG, XUEHUA, MINGSHU, 1992). Esse fato acarreta no aumento do tempo necessário para que seja alcançada a condição máxima de saturação do Ca(OH)_2 , conseqüentemente aumentando o período de indução e retardando o início da pega, conforme retratado por Zheng, Xuehua e Mingshu (1992). Segundo Bernard *et al.* (2017) o C-S-H pode ser desestabilizado na presença de magnésio na faixa de pH de 7,5 a 12, podendo favorecer a formação de silicato de magnésio hidratado (M-S-H).

Vale ressaltar que a presença de MgO em cimentos da indústria brasileira é limitado a 6,5% em massa (ABNT, 2018). Em teores muito elevados, o MgO pode causar expansão destrutiva em concretos devido a hidratação retardada (GARTNER *et al.*, 2002).

3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A presente pesquisa teve como objetivo avaliar o uso dos resíduos *grits* e *dregs* como adição mineral em substituição parcial ao cimento Portland na produção de matrizes cimentícias. Para verificar o potencial de aplicação destes, o estudo foi realizado em três etapas distintas: (1) preparo dos resíduos; (2) caracterização da areia, do cimento e dos resíduos; (3) estudo em pasta e argamassas, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5: Etapas de desenvolvimento da pesquisa



Fonte: A autora (2021).

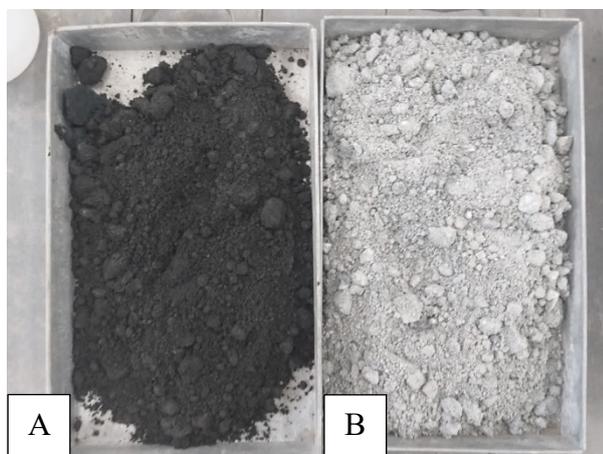
Na primeira etapa, foi desenvolvida a metodologia para redução da granulometria dos resíduos *dregs* e *grits* a fim de se obter partículas inferiores a 75 μm . Após a moagem e separação das partículas, foi feita a caracterização física e química dos materiais utilizados. Posteriormente, foi realizado um estudo em pastas para avaliar a influência do teor de substituição do cimento pelos resíduos *dregs* e *grits* na cinética de hidratação e nos produtos hidratados, por meio de ensaios de calorimetria isotérmica, difração de raios X e termogravimetria (TG/DTG).

O efeito dos diferentes teores nas propriedades físicas foi avaliado em argamassas por meio de ensaios de resistência à compressão, módulo de elasticidade, porosidade e absorção de água por imersão e por capilaridade. Também foi realizada análise das características da microestrutura (MEV).

3.1 PREPARO DOS RESÍDUOS

Os resíduos do processo industrial de obtenção de celulose, *dregs* e *grits*, foram obtidos pela doação da empresa Suzano S.A., unidade localizada na rodovia BR158, Km298 s/n na zona rural do município de Três Lagoas-MS. Na Figura 6 são apresentados, respectivamente, os resíduos *dregs* e *grits*, *in natura*, após chegada no laboratório de materiais da Faculdade de Engenharia Civil/UFU.

Figura 6: Resíduos *in natura* da indústria de celulose utilizados (a) *dregs* e (b) *grits*



Fonte: A autora (2021).

Após o recebimento dos resíduos e a determinação da umidade inicial, estes foram submetidos a secagem, análise granulométrica, moagem, peneiramento e homogeneização, conforme esquematizado na Figura 7.

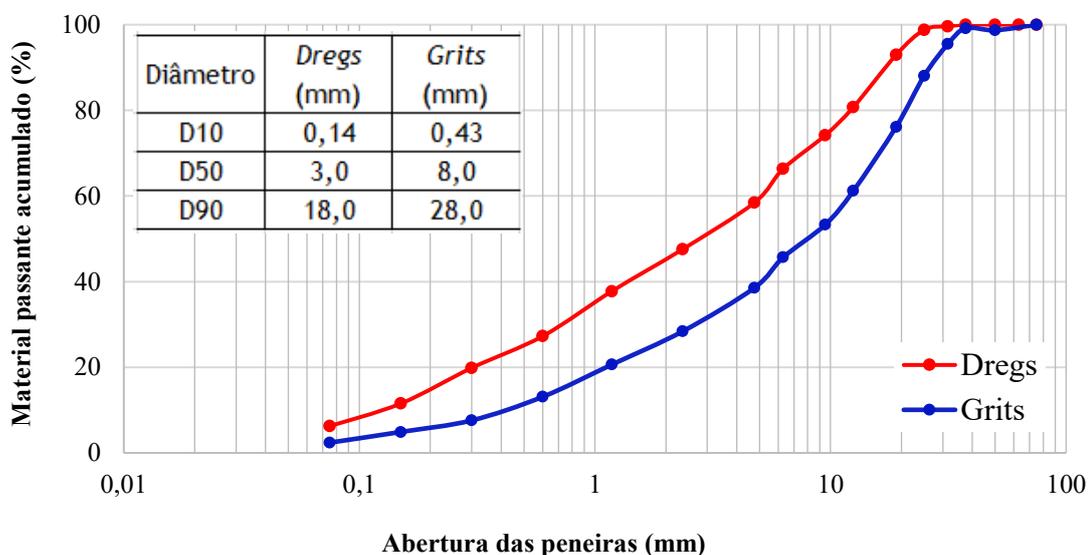
Figura 7: Detalhamento da etapa de preparo dos resíduos



Fonte: A autora (2021).

O teor de umidade inicial foi avaliado por meio da secagem em estufa à 100°C por 24h, em três amostras de cada material; obteve-se o teor de umidade médio de 66,2% para os *dregs* e 5,3% para os *grits*. Rolim (2022) identificou uma umidade média de 64,25% para os *dregs* e 16,13% para os *grits*. Este parâmetro pode apresentar uma variabilidade elevada em função das especificidades de cada fábrica e condições de armazenamento dos resíduos.

Posteriormente à secagem dos resíduos, procedeu-se à realização do ensaio de distribuição granulométrica. Esse foi realizado em conformidade com os procedimentos estabelecidos pela ABNT NBR NM 248: 2003 utilizando-se um agitador mecânico modelo VSM200 da ViaTest. Na Figura 8 apresentam-se as curvas de distribuição granulométrica dos resíduos *in natura*, bem como os parâmetros D10, D50 e D90 para ambos materiais.

Figura 8: Curva granulométrica dos *dregs* e *grits in natura*

Fonte: A autora (2021).

A dimensão máxima característica dos resíduos *dregs* e *grits*, correspondem respectivamente a 25 mm e 31,5mm. Os valores dos diâmetros característicos (D10, D50 e D90) mostram que os *grits* apresentam partículas com dimensões superiores às dos *dregs*, sendo o diâmetro médio do *grits* 2,66 vezes superior ao dos *dregs*.

Para utilização de tais resíduos como adição mineral, é necessário que estes apresentem partículas finas para promover o efeito físico. Sendo assim, tornou-se necessário realizar o processo de moagem e separação das partículas. Nesta pesquisa, adotou-se como critério de tamanho de partículas dos resíduos, o uso de partículas inferiores a 75 μm , conforme estabelecido para o cimento pela ABNT NBR 16697:2018. A seguir, será detalhada a metodologia adotada para redução do tamanho das partículas dos *grits* e *dregs*.

3.1.1 Redução do tamanho das partículas dos *dregs* e *grits*

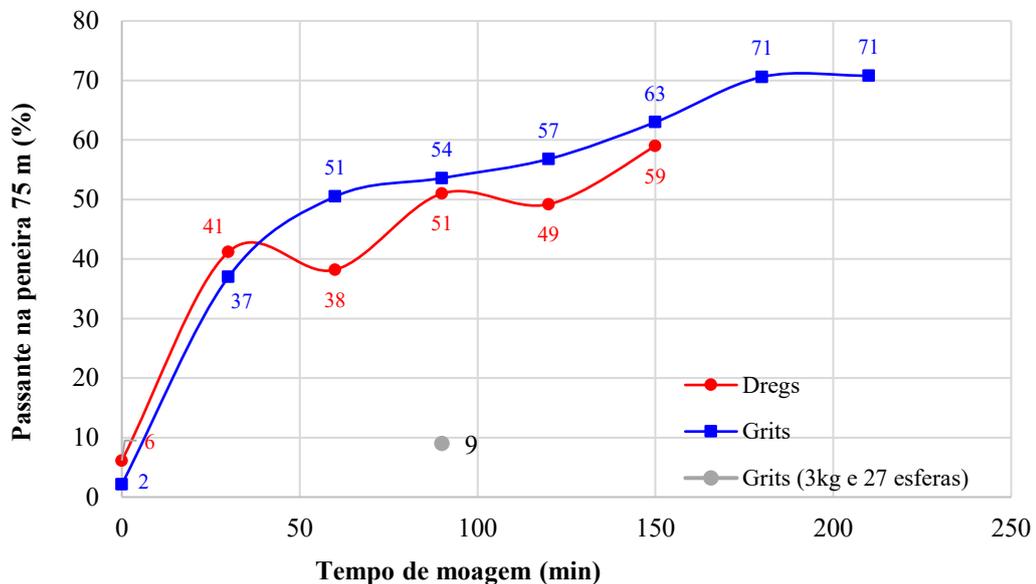
A moagem dos resíduos foi feita em um moinho de abrasão Los Angeles (Contenco modelo C-3021) em conformidade com a ABNT NBR 16974: 2021, com velocidade aproximada de 30 rpm e treze esferas de aço com aproximadamente 48 mm de diâmetro. Foram feitos alguns testes preliminares, alterando-se o tempo de moagem, a massa de material moída em cada ciclo e o número de esferas utilizadas.

Na primeira tentativa, utilizou-se uma massa de 3 kg de *grits* e 27 esferas de aço, porém

somente 9% deste material atingiu a granulometria almejada. A partir disso, adotou-se como parâmetros fixos: a massa da amostra igual a 5 kg e o número de esferas igual a 13; e como variável do método, o tempo de moagem.

O controle da eficiência de moagem para cada tentativa foi realizado por meio do peneiramento manual do material em peneira de abertura igual a 75 μm . Na Figura 9, são apresentadas as condições de moagem a que os resíduos foram submetidos.

Figura 9: Porcentagem passante na peneira de abertura 75 μm x tempo de moagem para os *dregs* e *grits*.



Fonte: A autora (2021).

Nos *grits*, observa-se que a maior quantidade de material passante na peneira de 75 μm ocorreu após 180 minutos de moagem. Aos 210 minutos de moagem, o acréscimo na porcentagem de material passante na peneira foi irrelevante. Para os *dregs*, a opção que apresentou maior eficiência foi a correspondente ao tempo de moagem de 150 minutos. Tempos de moagem superiores não foram testados devido à formação de uma quantidade elevada de “placas”, indicando a aglomeração das partículas de *dregs*.

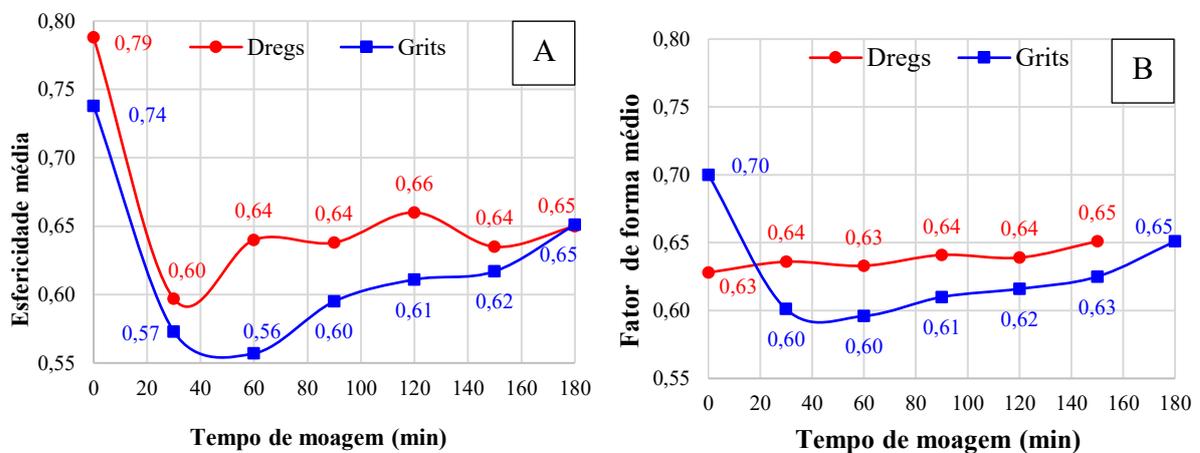
Para validar a metodologia de moagem adotada, foi feita a determinação da esfericidade e forma das partículas dos resíduos por meio de análise de imagem dinâmica. Foi utilizado o equipamento Camsizer® P4 (*Retsch Technology*), localizado no Laboratório Multiusuário em Energias Renováveis (LAMER/UFU), adotando-se o intervalo de detecção de 20 μm à 10 mm, sendo este dividido em trinta classes de tamanhos das partículas.

Nos resíduos *dregs* e *grits in natura*⁸ foi necessário realizar a separação das partículas por meio de um peneiramento manual em peneira de abertura de 2,8 mm devido ao limite superior de detecção do aparelho. Para análise da influência do tempo de moagem na distribuição do tamanho e na forma das partículas, amostras foram retiradas do moinho a cada 30 min.

Na Figura 10 são apresentados os parâmetros físicos determinados por análise dinâmica de imagens para os *dregs* e *grits*, esfericidade e fator de forma médios em diferentes tempos de moagem.

De modo geral, percebe-se que houve uma redução na esfericidade e no fator de forma das partículas ao longo do tempo. Isso se deve ao impacto no qual as partículas são submetidas durante a moagem. Com o acréscimo do tempo, há uma redução do tamanho das partículas, porém com mais arestas e, conseqüentemente, menor esfericidade.

Figura 10: Esfericidade média (A) e fator de forma médio (B) por tempo de moagem, para os *dregs* e *grits*.



Fonte: A autora (2021).

Após a moagem dos resíduos, estes foram peneirados manualmente na peneira de abertura de 75 μ m. Todo o material passante foi homogeneizado, de forma manual, a fim de se reduzir possíveis variabilidades granulométricas e de composição nas amostras. Na Figura 11 são apresentados os resíduos após a moagem e separação das partículas em peneira de 75 μ m.

⁸ Tempo de moagem igual a 0.

Figura 11: Resíduos (a) *grits* e (b) *dregs* após processo de moagem e peneiramento



Fonte: A autora (2021).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO E RESÍDUOS *DREGS* E *GRITS*.

A caracterização química dos resíduos de *dregs* e *grits* constitui-se numa etapa fundamental visto que estes podem apresentar algumas substâncias, impurezas ou contaminantes, oriundos do processo de obtenção que podem afetar ou até mesmo comprometer as propriedades das matrizes cimentícias. Para tal, foram realizados os ensaios de fluorescência de raios X (FRX), perda ao fogo, difração de raios X e Chapelle modificado, sendo esse último para avaliar se os resíduos apresentam atividade pozolânica.

Poucos trabalhos abordam a caracterização física dos resíduos *dregs* e *grits*, conforme mostrado no capítulo 2 (item 2.1), principalmente em termos de distribuição granulométrica e área superficial específica. Esses parâmetros exercem um papel preponderante na ação física das adições minerais. Sendo assim, após a moagem foram realizados ensaios para a determinação da massa específica (ABNT NBR 16605:2017); da superfície específica pelo método BET e distribuição granulométrica dos resíduos. A morfologia das partículas também foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de complementar os resultados obtidos com análise dinâmica de imagens.

A caracterização química e física do cimento foi realizada adotando os mesmos métodos e procedimentos a fim de estabelecer um comparativo com os resíduos.

3.3 ESTUDO EM PASTAS E ARGAMASSAS

Esta etapa foi realizada para avaliar a influência da substituição parcial do cimento pelos

resíduos na cinética de hidratação e produtos hidratados formados nas pastas, bem como nas propriedades físicas e na microestrutura de argamassas. Na Tabela 07 apresenta-se uma síntese das propriedades avaliadas no estudo em pastas e argamassas.

Tabela 7: Descrição dos ensaios a serem realizados no estudo em pasta e argamassa

Estado/material	Pasta	Argamassa
Estado fresco	Calorimetria isotérmica;	Índice de consistência Densidade de massa e índice de vazios;
Estado endurecido (3, 7 e 28 dias)	DRX (somente aos 28 dias); TG.	Resistência à compressão; Módulo de elasticidade dinâmico; Absorção por capilaridade; Absorção de água e índice de vazios; Massa específica; MEV (somente aos 28 dias).

Fonte: A autora (2021).

3.3.1 Definição dos teores de substituição

Os teores de substituição parcial do cimento por *dregs* ou *grits* foram definidos baseando-se no limite de incorporação de material carbonático estabelecido pela ABNT NBR 16697:2018. Nesta, é permitida a adição de até 25% de material carbonático durante a produção de cimento Portland. Na norma europeia EN 197-1, o limite máximo de incorporação é de 35% (ECRA, 2021). Portanto, considerando que o CP V apresenta um teor máximo de 10% de material carbonático (ABNT NBR 16697:2018), o teor de substituição de 0; 5; 10; 20 e 30% do cimento por *dregs* ou *grits* equivale a 10; 15; 20; 30 e 40% de material carbonático presente nas pastas e argamassas produzidas.

3.3.2 Estudo em pasta

As pastas foram produzidas com cimento Portland CPV – ARI (Cauê – Intercement), *dregs* ou *grits* nos teores de substituição supracitados. Para minimizar os efeitos de aglomeração das partículas finas no sistema foi utilizado aditivo superplastificante a base de éter policarboxilato (MasterGlenium 3500, BASF®) com densidade variando de 1,10 a 1,14 g/cm³ segundo informações do fabricante. O teor de aditivo foi definido para a mistura de referência para obtenção de índice de consistência da argamassa igual a 240 ± 10 mm e, posteriormente,

adotado para as demais pastas estudadas.

A relação água/finos foi mantida constante em 0,48 conforme estabelecido pela ABNT NBR 7215:2019. O método de mistura adotado baseou-se no procedimento apresentado por Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016), utilizando um misturador (*mixer Lenoxx turbo 600 W*) em velocidade máxima por um período de cinco minutos.

A influência dos resíduos *dregs* e *grits* na cinética de hidratação foi avaliada pelo ensaio de calorimetria isotérmica. A determinação da quantidade de hidratos formados foi realizada por meio dos ensaios de termogravimetria nas idades de 3, 7 e 28 dias e de difração de raios X aos 28 dias. A paralisação da hidratação das matrizes foi realizada pela mudança de solvente, na qual a água foi substituída por álcool isopropílico. Para esse, as amostras foram previamente secas em estufa por 40°C até constância de massa e, posteriormente, submetidas a três ciclos de imersão em isopropanol: (1) 15 min; (2) 15 min; e (3) 24 h. Foi adotada a proporção (1 g de pasta: 10 mL de álcool isopropílico), conforme proposto por Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016). Após esse processo, as amostras foram secas em estufa a 40°C por 60 min e, em sequência, submetidas a moagem em moinhos de discos oscilantes da marca Herzog. A amostra moída foi peneirada, sendo utilizada para a análise a fração passante na peneira de 75 µm.

3.3.3 *Estudo em argamassa*

Tal como nas pastas, as argamassas foram produzidas utilizando cimento Portland CPV – ARI (Cauê – Intercement), areia natural quartzosa disponível comercialmente no município de Uberlândia-MG, aditivo superplastificante a base de éter policarboxilato e água da rede de abastecimento público.

Foi adotada a proporção 1:3 (cimento: areia) em massa e relação água/finos igual a 0,48 conforme proposto pela ABNT NBR 7215:2019. A incorporação dos *dregs* e *grits* em substituição ao cimento Portland foi feita nos teores de 0; 5; 10; 20 e 30% em massa, para ambos resíduos. O teor de aditivo foi adotado para obtenção de índice de consistência de 240 ± 10 mm na argamassa de referência. O mesmo teor foi adotado para as argamassas com os resíduos a fim de avaliar os efeitos destes no índice de consistência.

As argamassas foram misturadas em misturador de bancada de acordo com o método estabelecido pela ABNT NBR 7215:2019. No estado fresco, foram feitos ensaios para

determinação do índice de consistência – ABNT NBR 13276:2016b; densidade de massa e teor de ar incorporado – ABNT NBR 13278: 2005a.

Para avaliação das argamassas no estado endurecido foram moldados corpos de prova cilíndricos com dimensões de 5 cm x 10 cm (diâmetro x altura) conforme os procedimentos da ABNT NBR 7215:2019. Após a moldagem, os corpos de prova foram armazenados em laboratório mantendo-se a umidade relativa de 100% e temperatura igual a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Após 24 h, foram imersos em água saturada com cal até a data de realização dos ensaios.

Foram realizados ensaios para determinação da resistência à compressão (ABNT NBR 7215:2019), módulo de elasticidade dinâmico (ABNT NBR 7215:2019) e porosidade total medida pela absorção de água e índice de vazios (ABNT NBR 9778: 2005b). Esses ensaios foram realizados nas idades de 3, 7 e 28 dias.

A microestrutura das argamassas foi avaliada aos 28 dias por meio de microscopia eletrônica de varredura utilizando o microscópio Zeiss EVO MA10, em alto vácuo, com a tensão de aceleração dos elétrons de 5 kV, Oxford 51-ADD0048. A análise foi feita em amostras fraturadas metalizadas com ouro (camada com 60 μm de espessura).

Posteriormente, foi determinada a eficiência do uso do cimento nas argamassas produzidas por meio do cálculo do índice de ligante (IL) proposto por Daminelli *et al.*, 2010. Esse indicador mede a quantidade de ligante necessária para obtenção de uma unidade de determinado parâmetro de desempenho – neste trabalho, foi adotado a resistência à compressão das argamassas aos 28 dias.

4 CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO, *DREGS* E *GRITS*

As características químicas e físicas dos resíduos *dregs* e *grits* são influenciadas pela variabilidade química, local e temporal das matérias primas bem como das especificidades fabris inerentes ao processo de obtenção da celulose. Desse modo, é importante estabelecer uma metodologia para a caracterização detalhada dos mesmos para melhor entendimento dos seus efeitos como adição mineral em substituição parcial ao cimento.

Nesse contexto, este capítulo tem como objetivo analisar as características química e física dos *grits* e *dregs*, traçando um comparativo com o cimento utilizado na pesquisa.

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado um cimento Portland de alta resistência inicial CPV – ARI (Cauê – Intercement) composto por clínquer, sulfato de cálcio e material carbonático, em conformidade com a ABNT NBR 16697:2018a. Este foi adotado por apresentar menor teor de adições minerais, um fator de extrema importância para se avaliar o efeito da incorporação dos resíduos.

Após a redução da granulometria, conforme descrito no item 3.1.1, assim como o cimento, os *dregs* e *grits* foram submetidos à ensaios para caracterização química e física, descritos em sequência.

4.1.1 Caracterização química

A identificação dos principais óxidos presentes no cimento Portland e nos resíduos foi feita pelo ensaio de fluorescência de raios X. Amostras em pó foram prensadas por meio de uma prensa hidráulica manual (*Herzog*) e, posteriormente, ensaiadas num espectrômetro de fluorescência de raios X (modelo *S8 Tiger* – marca *Bruker*) no Laboratório Multiusuário em Energias Renováveis (LAMER/UFU). Para complementar a análise, foi determinada a perda ao fogo pelo método direto estabelecido pela ABNT NBR NM 18:2012, adotando-se a temperatura de 1000°C.

A análise termogravimétrica foi feita utilizando termobalança (sistema TA *Instrument* – série *Discovery*, modelo TGA 55) no laboratório de equipamentos multiusuários da UFU – Campus Pontal. Os ensaios foram realizados em atmosfera inerte, com cadinhos de platina, numa taxa de aquecimento de 5°C/min no intervalo de 25°C a 950°C.

As fases cristalinas presentes nos materiais foram detectadas por meio da difração de raios X utilizando-se o equipamento Shimadzu modelo XRD6000, localizado no Laboratório de Compostos Lamelares da Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba, utilizando fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, com voltagem de 30,0 kV, corrente de 30,0 mA, intervalo de varredura de $2\theta = 4$ a 70° , velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. A identificação qualitativa das fases detectadas foi realizada com base nas fichas cristalográficas ICSD (*International Crystal Structure Database*).

4.1.2 *Caracterização física*

A determinação da massa específica foi realizada de acordo com a ABNT NBR 16605:2017 utilizando-se o frasco volumétrico de Le Chatelier e meio dispersor querosene. A área superficial específica dos materiais foi determinada pelo método Brunauer, Emmet e Teller (BET) realizando duas determinações para cada material, utilizando o equipamento modelo ASAP 2020, no laboratório do Grupo de Pesquisa em Processos Catalíticos e Termoquímicos (GPCATT/UFU).

A análise de imagem dinâmica foi realizada com lente de resolução mínima de 0,10mm e intervalo de detecção de 1 a $341\mu\text{m}$ e duração de 180s para cada amostra, por meio do analisador de tamanho e forma de partícula modelo QicPic – Gradis – Vibril da Sympatec, com sistema de dispersão Lixell, localizado no Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência de Materiais (LME) do Departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

4.1.3 *Análise da morfologia e composição das partículas (MEV-EDS)*

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi realizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV/UFU). Inicialmente, para aumentar a condutividade elétrica das amostras foi necessário recobri-las com uma camada de ouro ($60\mu\text{m}$) – esse procedimento foi realizado num equipamento Leica EM SCD050. Após a metalização das amostras, as micrografias foram obtidas por meio do microscópio da marca Zeiss, modelo EVO MA10, em alto vácuo e tensão de aceleração dos elétrons de 5 kV. Depois da captura das imagens, determinaram-se os elementos químicos presentes nas amostras por

meio de um detector de espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS) da marca Oxford modelo 51-ADD004.

4.1.4 Avaliação da atividade pozolânica

A determinação da atividade pozolânica nos *dregs* e *grits* foi feita em conformidade com a ABNT NBR 15895: 2010. O ensaio foi realizado no Laboratório de Química da Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba, utilizando-se uma solução de carbonato de sódio para padronização do ácido clorídrico; e, a homogeneização efetuada em banho maria com agitador modelo *Dubnoff* SL-157, com velocidade de vibração igual à 100 rpm. O valor limite para ocorrência de atividade pozolânica pelo método Chapelle sugerido por Raverdy *apud* Hoppe Filho (2017) é de 436 mg de Ca(OH)₂ por grama da amostra.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.2.1 Caracterização química

Na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de fluorescência de raio-X, perda ao fogo além do equivalente alcalino⁹, para o CP-V, *dregs* e *grits*.

Tabela 8: Composição química do cimento Portland, *dregs* e *grits*

ÓXIDOS	CONCENTRAÇÃO (%)		
	Cimento (CP-V)	<i>Dregs</i>	<i>Grits</i>
CaO	62,22	58,68	84,43
SiO ₂	15,24	7,75	4,95
Na ₂ O	0,51	3,01	4,63
SO ₃	5,22	4,29	2,11
MgO	1,90	15,74	1,23
P ₂ O ₅	0,21	0,45	0,98
Fe ₂ O ₃	2,62	2,18	0,37
SrO	0,18	0,39	0,36
Al ₂ O ₃	3,46	2,53	0,34
K ₂ O	1,03	0,31	0,21
MnO	0,10	3,75	0,20
Outros	0,44	0,92	0,19
Perda ao fogo (%)	6,87	38,13	39,2
Equivalente alcalino em Na ₂ O (%)	1,28	3,22	4,77

Fonte: A autora (2021).

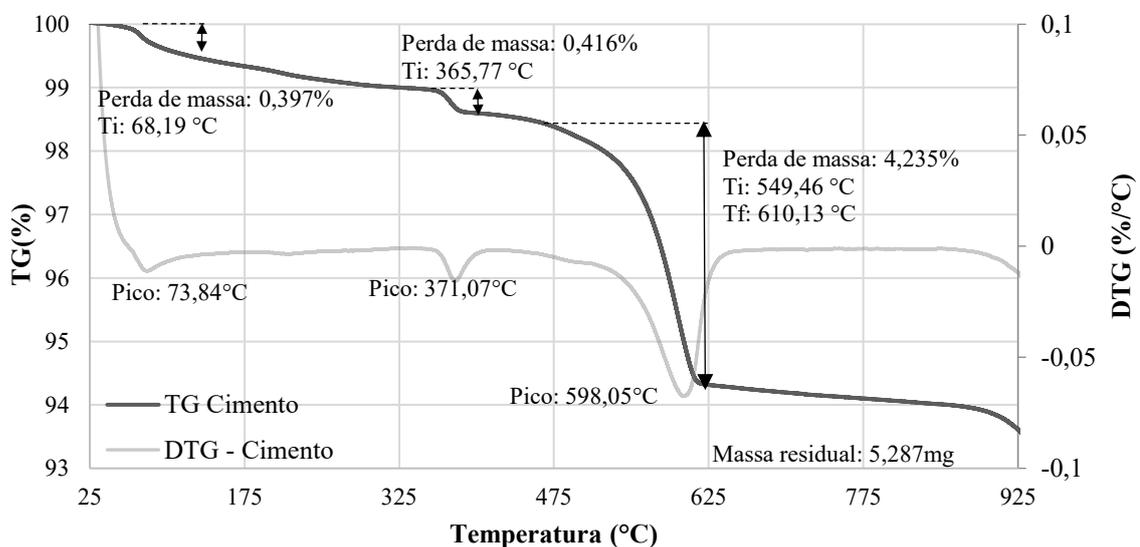
⁹Equivalente alcalino em Na₂O = %Na₂O + 0,658 × %K₂O

O cimento Portland tipo V atende os requisitos de presença de MgO e perda ao fogo (ABNT NBR 16697:2018) em no máximo 6,5% para ambos parâmetros. Nota-se que há compatibilidade da composição química entre os resíduos e o cimento, sendo o principal componente o óxido de cálcio (CaO). Nos *grits*, o teor desse óxido foi de 84,43% e nos *dregs*, 58,68%. Os *dregs* apresentam um teor de óxido de magnésio (15,74%) superior aos *grits* (1,23%), porém abaixo do máximo identificado na literatura para os *dregs* (17,98%) e *grits* (1,98%).

Os teores dos óxidos presentes nos *grits* correspondem aos valores máximos e mínimos observados na literatura (Tabela 3). Para os *dregs*, o teor de Na₂O foi de 3,01%, sendo inferior ao valor mínimo (4,73%) constatado na literatura. O teor de Fe₂O₃ (2,18%) ficou pouco acima do valor máximo encontrado na literatura (1,93%).

Na Figura 12 está apresentada a termogravimetria do cimento Portland. Foram observados picos referentes a perda da água quimicamente combinada (73,84°C), a desidratação da portlandita (371°C) e a decomposição do carbonato de cálcio (598,05°C).

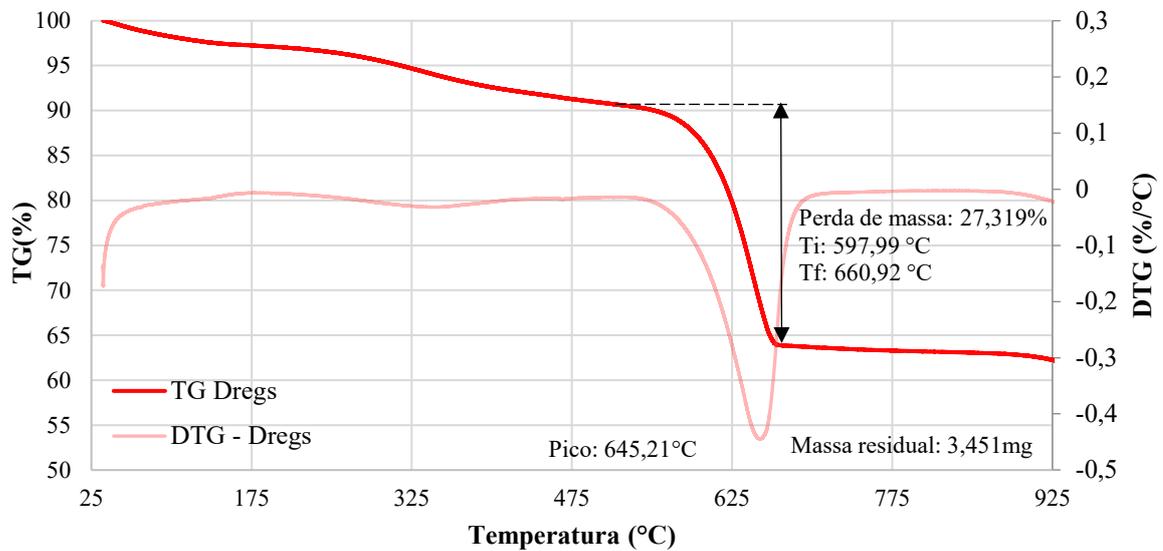
Figura 12: Curva de termogravimetria obtida para o cimento Portland (CP-V)



Fonte: A autora (2021).

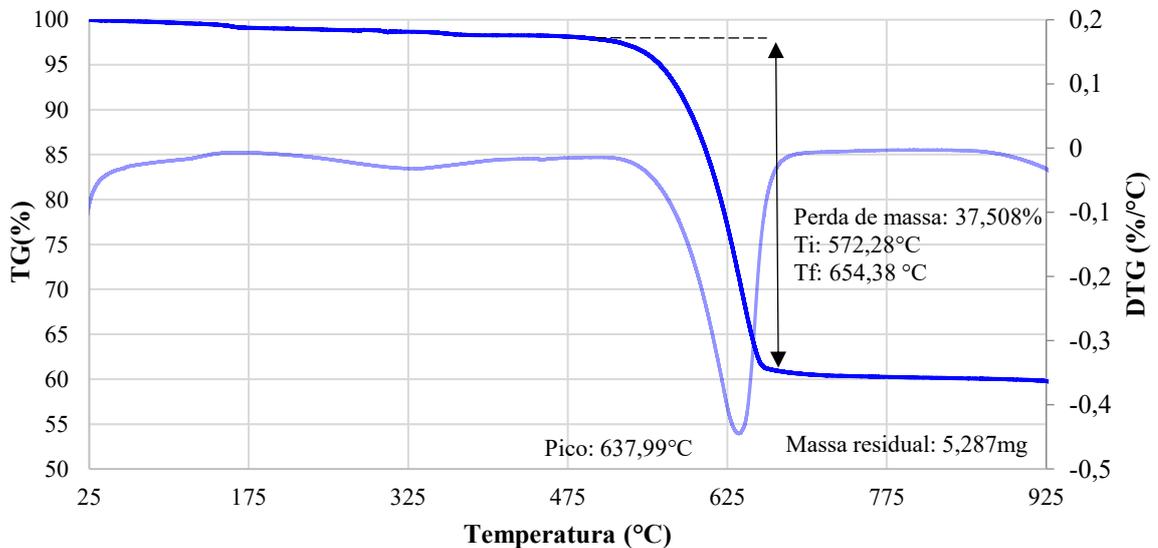
Nos *dregs* e *grits* constatou-se somente o pico referente a perda de massa relacionada à decomposição do carbonato de cálcio nas temperaturas de 638°C e 645°C, respectivamente – conforme apresentado nas Figuras 13 e 14.

Figura 13: Curva de termogravimetria (TG e DTG) obtida para os *dregs*



Fonte: A autora (2021).

Figura 14: Curva de termogravimetria (TG e DTG) obtida para os *grits*



Fonte: A autora (2021).

A partir das relações molares entre o CaCO_3 e o CO_2 e resultados obtidos na termogravimetria foram determinados o teor de carbonato de cálcio¹⁰ existente nos resíduos e no cimento Portland. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

¹⁰ $\% \text{CaCO}_3 = \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} \times \% \text{CO}_2$, sendo a massa molar do CaCO_3 (100,09 g/mol) e CO_2 (44,01 g/mol).

Tabela 9: Teores de CO_2 e CaCO_3 presentes no cimento, *dregs* e *grits* determinados por termogravimetria.

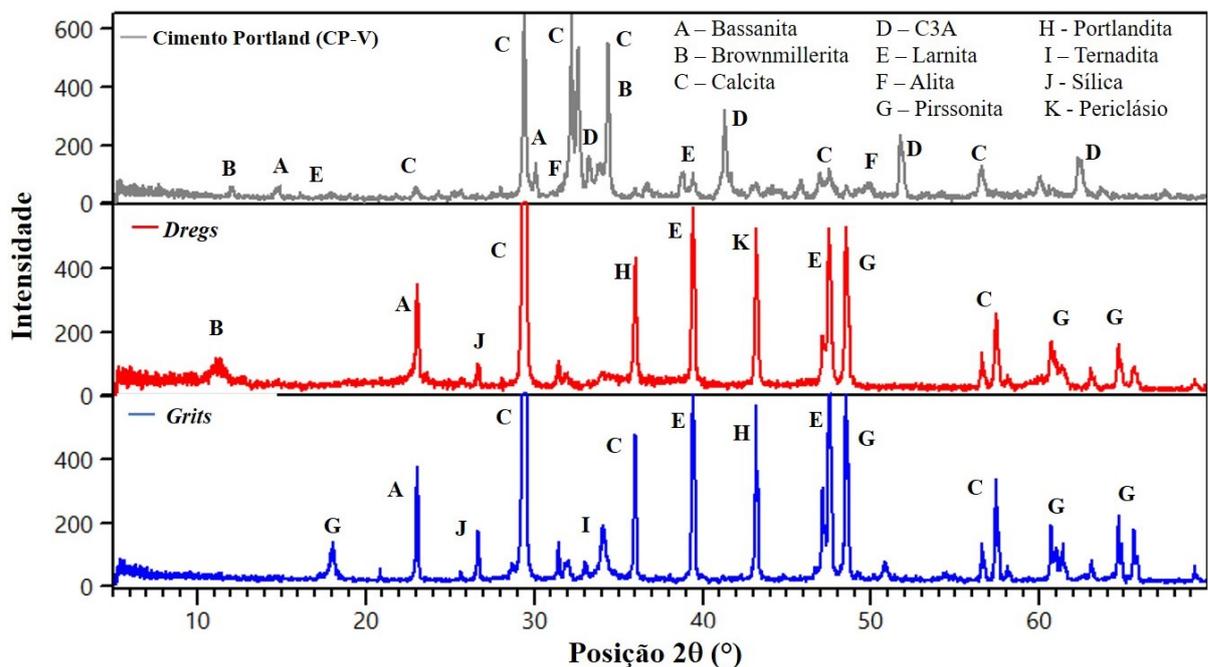
Material	Base de voláteis			Fator de correção	Base de não voláteis		
	CO_2 (%)	CaCO_3 (%)	Massa residual		CO_2 (%)	CaCO_3 (%)	Massa residual (%)
Cimento	4,24	9,63	93,369	1,07	4,54	10,32	100
<i>Dregs</i>	27,32	62,13	61,533	1,63	44,40	100,97	100
<i>Grits</i>	37,51	85,30	59,416	1,68	63,13	143,57	100

Fonte: A autora (2021).

A ABNT NBR 16697:2018 estabelece que o material carbonático a ser utilizado nos cimentos Portland deve possuir um teor mínimo de 75% de CaCO_3 e, no caso do CPV um teor máximo de 10%. Com base nos resultados, observa-se que os *grits* atendem esse requisito da norma, porém os *dregs* apresentam um teor inferior conforme Tabela 9.

Os difratogramas obtidos apresentam os componentes mineralógicos detectados para o cimento Portland e os resíduos conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15: Difratogramas obtidos para o cimento Portland, resíduos *dregs* e *grits*



Fonte: A autora (2021).

Os principais compostos identificados pela DRX vão de encontro aos principais óxidos detectados por FRX, como cálcio, sílica, ferro e alumina, estando em conformidade com os resultados obtidos na literatura. Destaca-se a inexistência de halos amorfos nos *grits* e *dregs*.

Na Tabela 10 são apresentados os compostos identificados por DRX para os *dregs*, *grits* e cimento Portland, bem como as respectivas fichas cristalográficas (ICDD).

Tabela 10: Compostos identificados no cimento Portland e nos resíduos por DRX.

Material	Código (ICDD)	Nome do composto	Nome do mineral	Fórmula química
Cimento Portland	01-005-0586	Carbonato de Cálcio	Calcita	CaCO ₃
	00-0490442	Silicato de cálcio	Alita	Ca ₃ SiO ₅
	00-029-0371	Silicato de cálcio	Larnita	Ca ₂ SiO ₄
	00-038-1429	Aluminato tricálcico (C3A)	-	Ca ₃ Al ₂ O ₆
	01-030-0226	Ferroaluminato tetracálcico	Brownmillerita	Ca ₂ FeAlO ₅
	01-041-0224	Sulfato de cálcio hidratado	Bassanita	CaSO ₄ · 0.5H ₂ O
<i>Dregs</i>	01-005-0586	Carbonato de Cálcio	Calcita	CaCO ₃
	00-029-0371	Silicato de cálcio	Larnita	Ca ₂ SiO ₄
	01-078-1253	Sílica	Quartzo	SiO ₂
	01-030-0226	Ferroaluminato tetracálcico	Brownmillerita	Ca ₂ FeAlO ₅
	00-030-0794	Óxido de magnésio	Periclásio	MgO
	01-072-0038	Sal duplo de carbonato de cálcio e carbonato de sódio dihidratado	Pirssonita	Na ₂ CO ₃ ·CaCO ₃ ·2H ₂ O
00-044-1481	Hidróxido de cálcio	Portlandita	Ca(OH) ₂	
<i>Grits</i>	01-005-0586	Carbonato de cálcio	Calcita	CaCO ₃
	00-029-0371	Silicato de cálcio	Larnita	Ca ₂ SiO ₄
	01-078-1253	Sílica	Quartzo	SiO ₂
	01-072-0038	Sal duplo de carbonato de cálcio e carbonato de sódio dihidratado	Pirssonita	Na ₂ CO ₃ ·CaCO ₃ ·2H ₂ O
	00-037-1465	Sulfato de sódio	Ternadita	Na ₂ SO ₄
	00-044-1481	Hidróxido de cálcio	Portlandita	Ca(OH) ₂
00-041-0224	Sulfato de cálcio hemihidratado	Bassanita	CaSO ₄ · 0.5H ₂ O	

Fonte: A autora (2021).

O carbonato de cálcio (calcita) e o silicato de cálcio (larnita) foram detectados em todos materiais analisados. Para o cimento Portland, os compostos identificados são relacionados à composição principal: C₃S, C₂S, C₄AF, C₃A, CaCO₃ e sulfato de cálcio hemi-hidratado.

Em ambos resíduos, foram detectados o carbonato de cálcio, C₂S, a sílica, a portlandita e a pirssonita (Na₂CO₃·CaCO₃·2H₂O), esta que segundo Martins (2007) é originada pela combinação entre o reagente denominado licor branco (NaOH + Na₂S), usado para separação

das fibras da madeira, e a presença de carbonato de cálcio ou outras fontes de íons cálcio nas soluções utilizadas no processo industrial.

Destaca-se ainda a presença de C_2S nos *dregs* e *grits*, que no processo de hidratação do cimento Portland, contribui para o desenvolvimento das propriedades em idades mais avançadas (GARTNER, 2002; HARRISSON, 2019).

Em uma análise comparativa dos compostos identificados para os *dregs* e *grits*, foi possível observar a presença de periclásio nos *dregs* e de sulfato de cálcio hemihidratado nos *grits*, diferença que pode estar relacionada à composição química destes, aos elevados teores de magnésio, nos *dregs* e de cálcio nos *grits*.

4.2.2 Caracterização física

Os parâmetros físicos determinados para o cimento Portland e os resíduos *dregs* e *grits* são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Massa específica, área superficial específica (BET e difração a laser), fator de forma e diâmetros D10, D50 e D90, determinados para o cimento Portland, *dregs* e *grits*.

PARÂMETRO		CIMENTO	DREGS	GRITS
Massa específica (g/cm ³)		3,08	2,45	2,61
Área superficial específica (BET) (m ² /g)		2,38	20,95	2,44
Análise dinâmica de imagem	Área superficial específica (m ² /g)	0,22	0,14	0,18
	Fator de forma	0,69	0,68	0,69
	D10 (μm)	5,75	8,26	7,0
	D50 (μm)	12,41	21,02	16,03
	D90 (μm)	24,66	60,76	33,53

Fonte: A autora (2022)

Os valores de massa específica apresentados na Tabela 11 são abrangidos pelos estudos encontrados na literatura: os *dregs* 2,21 g/cm³ (ROLIM, 2022) à 2,60g/cm³ (MARTÍNEZ-LAGE *et al.*, 2016) e *grits* 2,49 g/cm³ (ROLIM, 2022) à 2,98g/cm³ (MENDONÇA, 2018). Em relação aos valores médios de massa específica apresentados na Tabela 4, obtidos pelo ensaio de Le Chatelier, os resultados desta pesquisa (Tabela 11) apresentam um coeficiente de variabilidade de 0,05% para os *dregs* e 1,5% para os *grits*, indicando a proximidade destes com os valores apresentados pela literatura.

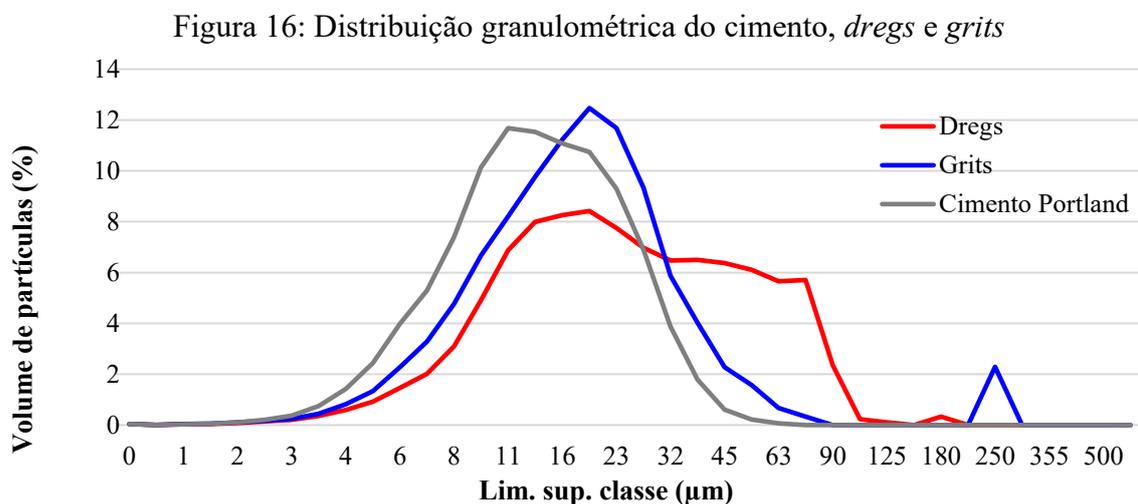
A área superficial específica foi obtida utilizando a análise dinâmica de imagem e o método BET, os quais geram resultados com diferentes ordens de grandeza devido aos

princípios de cada método. O método BET considera a morfologia e a porosidade das partículas (SCRIVENER, SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016) e na análise dinâmica de imagem é feita uma correlação das dimensões das partículas com o diâmetro de uma esfera (ULUSOY, 2019).

Os resultados da análise dinâmica de imagem mostram que o cimento possui área superficial superior à dos resíduos e, conseqüentemente, maior finura. Em termos da área superficial BET, os *dregs* apresentaram área aproximadamente 8x superior à do cimento e dos *grits*. Tal diferença pode ser explicada pelas diferenças na morfologia das partículas - parâmetro que será avaliado posteriormente por meio da microscopia eletrônica de varredura.

Na literatura, pode-se encontrar poucos trabalhos que abordam a área superficial dos *dregs* e *grits*. No entanto, nos dados coletados pode-se constatar uma grande variação nos valores de área superficial BET. Para os *dregs*, verificou-se valores de $6,24\text{m}^2/\text{g}$ (Martínez-Lage *et al.*; 2016), $8,08\text{m}^2/\text{g}$ (KÜÇÜK *et al.*), 12,0 a $21,4\text{m}^2/\text{g}$ para diferentes lotes de resíduos da Suécia (MÄKITALO *et al.*, 2014) e $72,08\text{m}^2/\text{g}$ (SANTOS, 2019). Para os *grits*, foi verificado somente o valor de $2,97\text{m}^2/\text{g}$ (SANTOS, 2019).

As curvas de distribuição granulométrica das partículas do cimento e dos resíduos, obtidas por análise de imagem dinâmica, são apresentadas na Figura 16.



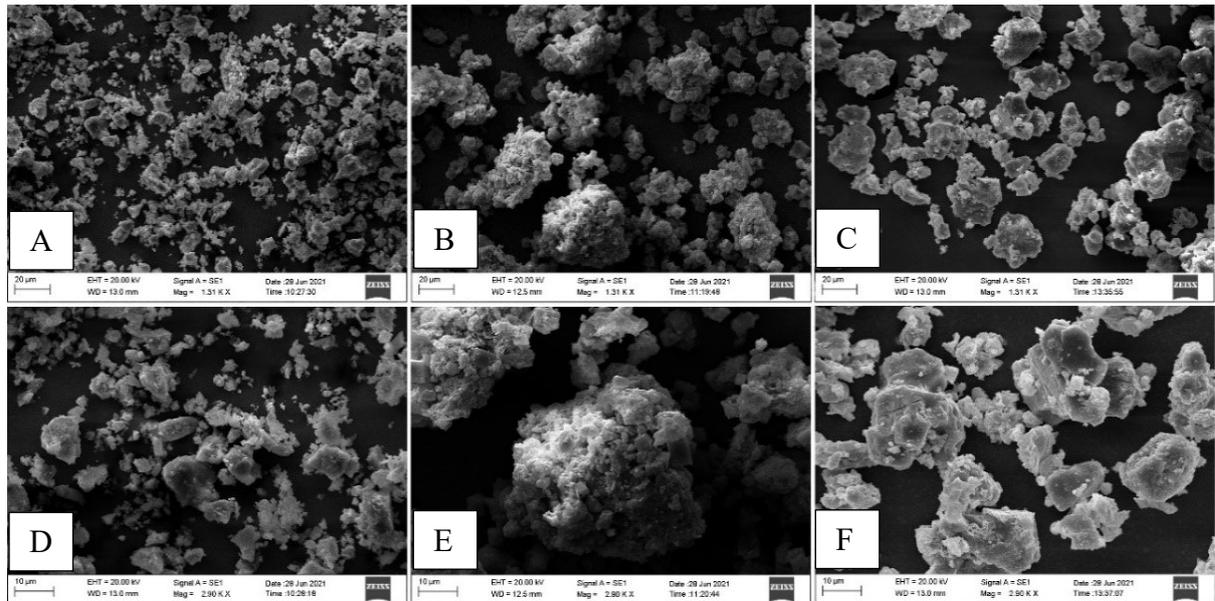
Fonte: A autora (2021).

Nota-se que ambos os resíduos apresentam dimensões superiores à do cimento Portland, e os *grits* possuem diâmetros inferiores aos *dregs*, conforme abordado na Tabela 11. Além disso, cerca de 97% das partículas dos *dregs* e 97,7% dos *grits*, apresentaram diâmetro inferior à $75\ \mu\text{m}$, demonstrando a eficiência do método de moagem adotado.

4.2.3 Análise da morfologia e composição das partículas (MEV-EDS)

Na Figura 17 são apresentadas as microscopias obtidas por varredura eletrônica para o cimento Portland (A e D), *dregs* (B e E) e *grits* (C e F).

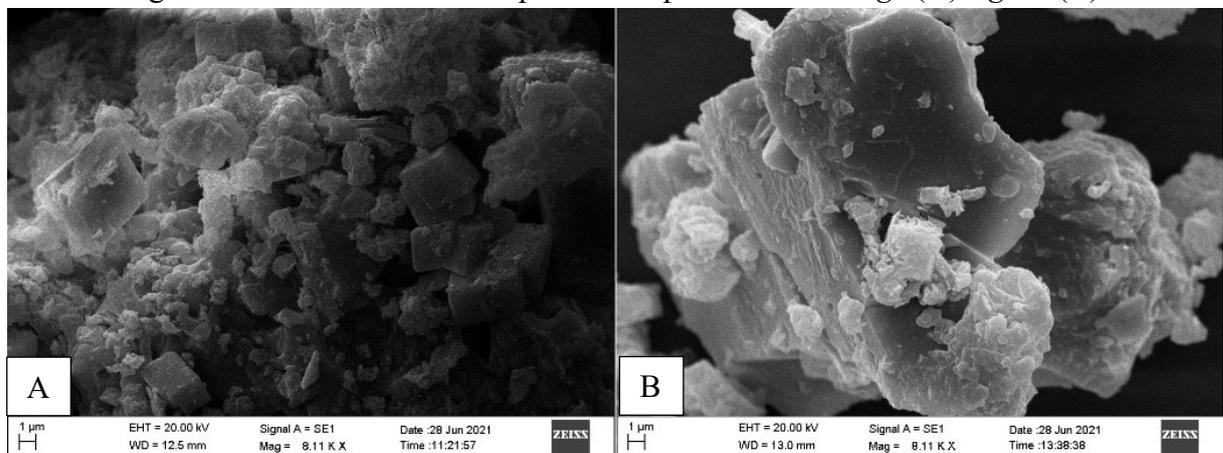
Figura 17: Microscopias obtidas por MEV, cimento (A e D), *dregs* (B e E) e *grits* (C e F)



Legenda: A, B e C - resolução de 20 μ m e magnificação de 1,31 kx; D, E e F - resolução de 10 μ m e magnificação de 2,90 kx
Fonte: A autora (2021).

Em termos de morfologia, as partículas dos resíduos apresentam formato semi arredondado e as do cimento formato semi anguloso. A Figura 18 mostra uma ampliação da Figura 15 (imagens E e F) apresentando a diferença morfológica entre os *dregs* e *grits*.

Figura 18: Detalhamento da superfície de partículas de *dregs* (A) e *grits* (B).

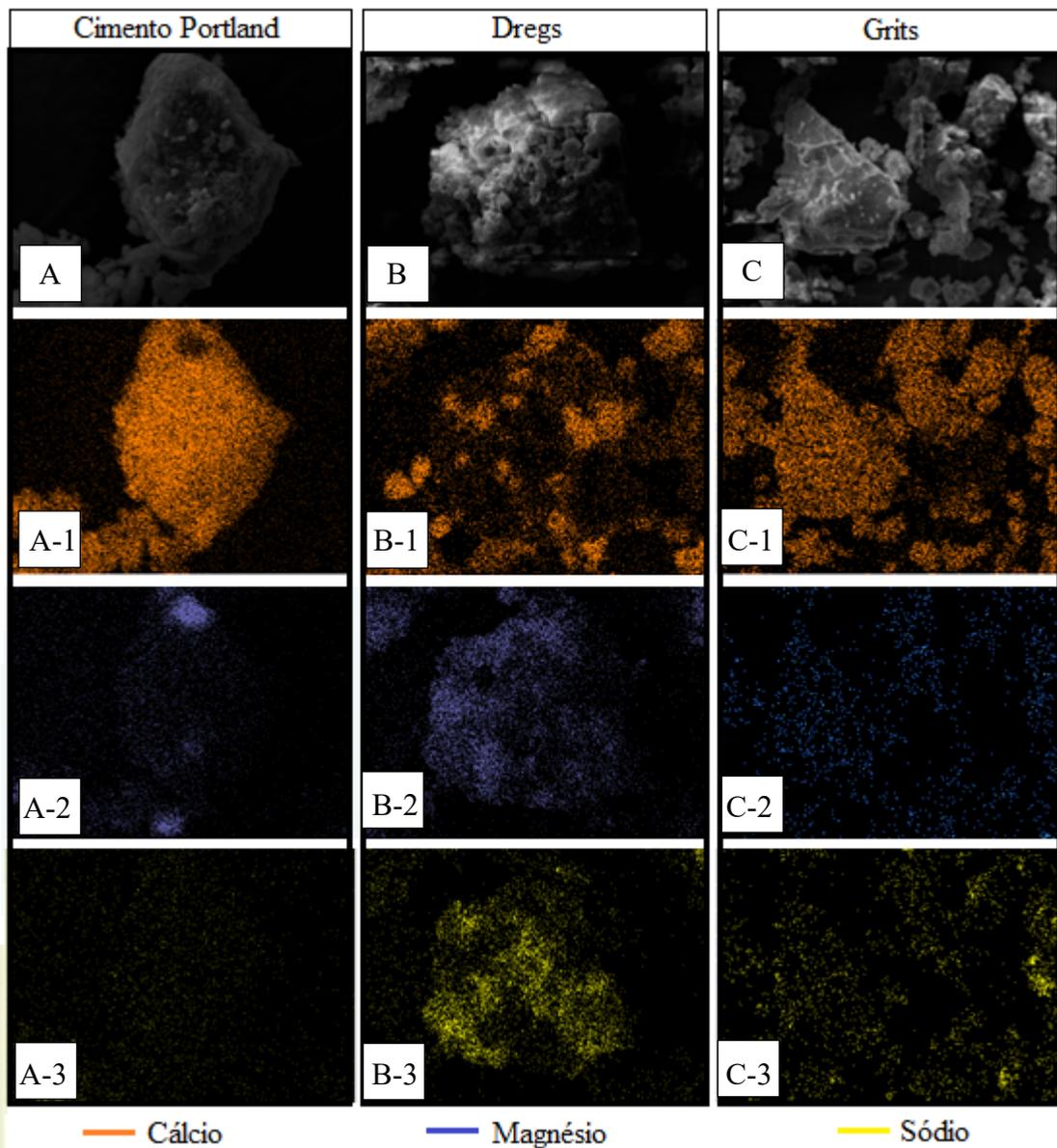


Legenda: A e B - resolução de 1 μ m e magnificação de 8,11 kx.
Fonte: A autora (2021).

Nos *dregs*, a superfície das partículas apresenta mais irregularidades se comparada a dos *grits*, em conformidade com os resultados obtidos para a área superficial específica determinada pelo método BET, a qual considera a porosidade/irregularidade das superfícies das partículas.

Na Figura 19 são apresentados os mapeamentos químicos do cimento Portland (A), *dregs* (B) e *grits* (C), com a identificação do cálcio (laranja), magnésio (azul) e sódio (amarelo).

Figura 19: Mapeamento químico do cimento (A), *dregs* (B) e *grits* (C). Identificação dos elementos cálcio (em laranja), magnésio (em azul) e sódio (em amarelo).



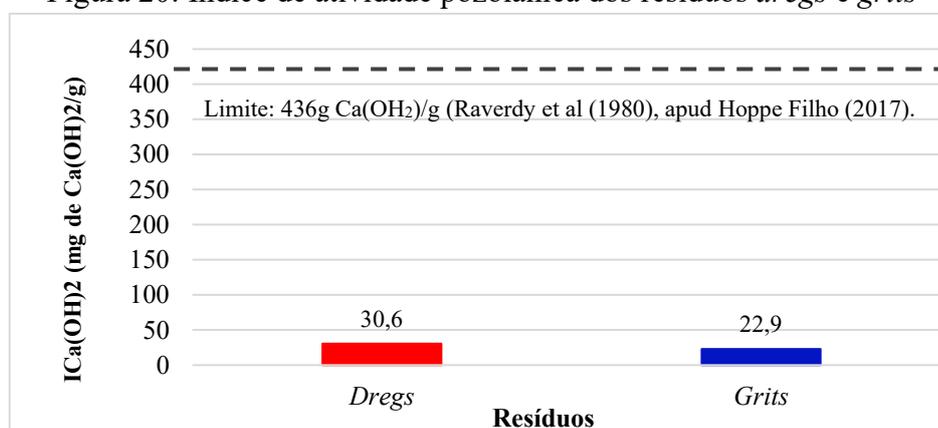
Fonte: A autora (2021).

Na análise química obtida por EDS, destaca-se, em conformidade com os resultados obtidos por FRX, o cálcio (representado em laranja) como o principal elemento existente em todos os materiais. Ainda foram detectados para todos os materiais, os elementos Al, Si, S, K e P, destacando-se ainda o Mg e Na, estes que foram os principais elementos detectados para os resíduos por EDS, estando dentre os principais identificados no ensaio de FRX.

4.2.4 Determinação da atividade pozolânica (Chapelle modificado)

O índice de atividade pozolânica obtido para os *dregs* e *grits* foram, respectivamente 30,6 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ e 22,9 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, conforme retratado na Figura 20.

Figura 20: Índice de atividade pozolânica dos resíduos *dregs* e *grits*



Fonte: A autora (2021).

Os resultados obtidos para ambos resíduos são inferiores à 436 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ (Raverdy *apud* Hoppe Filho, 2017) o que representa a inexistência de atividade pozolânica por parte dos resíduos estudados.

4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Após homogeneização e peneiramento dos resíduos submetidos ao método de moagem aqui descrito, 97,0% das partículas de *dregs* e 97,7% das partículas de *grits* apresentavam diâmetros inferiores à 75 μm , apresentando granulometria adequada para a utilização destes como adições minerais em matrizes cimentícias.

Em termos de caracterização química, pelo ensaio de FRX pode-se constatar o óxido de cálcio como principal composto existente nos resíduos, bem como no cimento Portland adotado.

Destaca-se ainda a significativa presença de óxido de magnésio nos *dregs* (15,74%) detectada por FRX, o que poderá influenciar na hidratação do cimento Portland e no comportamento físico das matrizes cimentícias.

Por meio de relações molares e dos resultados obtidos pela TG, verificou-se que os *grits* apresentaram o maior teor de carbonato de cálcio 85,14%, atendendo requisitos normativos para utilização como material carbonático (>75%).

Em termos de área superficial determinada pelo método BET, pode-se concluir que os resíduos *dregs* apresentaram partículas com maior área superficial se comparado ao cimento Portland (CP-V-ARI) e aos *grits*, devido a maior irregularidade de sua superfície conforme, imagens obtidas por MEV. Esses também apresentaram dimensões superiores às dos *grits* e às do cimento Portland conforme resultados da análise dinâmica de imagem.

5 ESTUDO EM PASTAS

A incorporação dos *dregs* e *grits* podem alterar a cinética de hidratação das pastas e os hidratos formado modificando o comportamento físico, químico e conseqüentemente mecânico das matrizes cimentícias.

Neste contexto, este capítulo tem como objetivo avaliar a influência da substituição parcial do cimento Portland por *dregs* e *grits*, em diferentes teores, na cinética de hidratação e formação dos produtos hidratados. Para isso, foram realizados ensaios de calorimetria isotérmica, termogravimetria aos 3, 7 e 28 dias e difração de raios X aos 28 dias em pastas.

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

As pastas foram confeccionadas com cimento Portland CPV – ARI (marca Cauê – Inter cement), *dregs* e *grits*, em substituição parcial ao cimento em teores de 0, 5, 10, 20 e 30%. A caracterização do cimento e dos resíduos foram apresentadas no capítulo 4. A relação água/finos foi fixada em 0,48 conforme estabelecido pela ABNT NBR 7215:2019.

Para minimizar os efeitos de aglomeração das partículas finas no sistema foi utilizado o aditivo superplastificante MasterGlenium 3500 com base química de éter policarboxilato, com densidade variando de 1,10 a 1,14 g/cm³ (BASF, 2014) e água da rede municipal de abastecimento de Uberlândia-MG. Foi adotado o teor de 0,4% de aditivo em relação à massa de finos (cimento + resíduo) para todas as matrizes estudadas. Esse teor foi definido a partir de estudos prévios com a argamassa de referência.

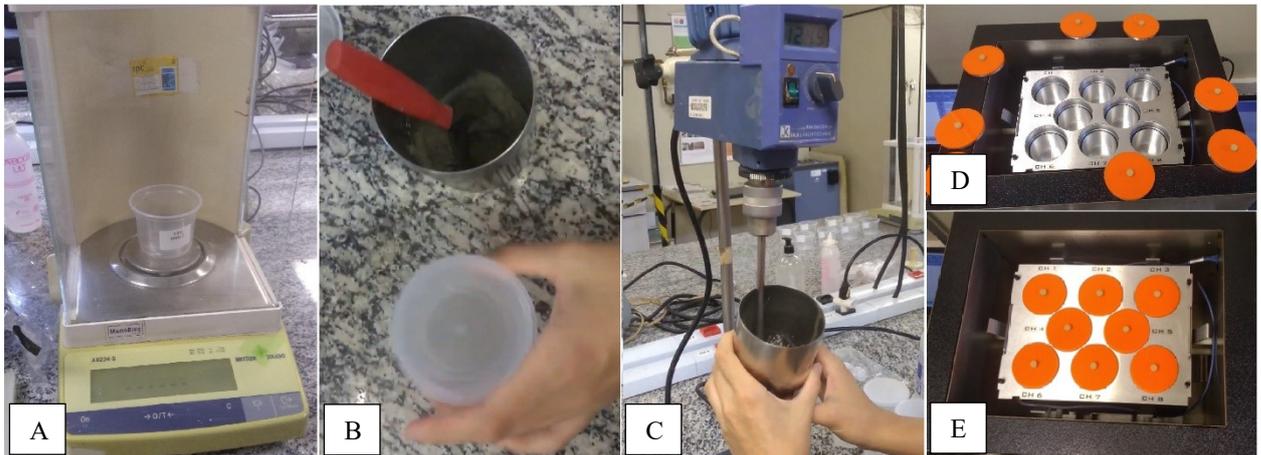
5.1.1 Cinética de hidratação

O ensaio de calorimetria isotérmica visa medir a quantidade de energia térmica liberada por reações químicas em um determinado período de tempo sob temperatura constante. Para as pastas confeccionadas nesta pesquisa, foram avaliados o fluxo e o calor acumulado relacionado ao processo de hidratação do material cimentício à uma temperatura de 23°C por um período de 72 horas.

Na Figura 21 apresentam-se as etapas de preparação das pastas e o equipamento utilizado. Inicialmente, foi feita a pesagem dos materiais (A) e a pré homogeneização de todos os finos. Estes foram incorporados à água e aditivo e depois, misturados manualmente por 30

segundos (B); em seguida, foram misturados em um agitador de hélice (IKAlabortechnik modelo RW20DZM.n) a 1270 rpm por 60 segundos (C); após a mistura, a pasta foi colocada no recipiente e esse colocado no calorímetro isotérmico – Calmetrix (ICAL 800 HPC) (D e E).

Figura 21: Etapas de preparação do ensaio para avaliação da cinética de hidratação das pastas.



Fonte: A autora (2022).

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência de Materiais (LME) do departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

5.1.2 Preparação das amostras para termogravimetria e difração de raios X

As pastas produzidas para realização do ensaio de difração de raios X e termogravimetria, foram misturadas adotando-se o procedimento descrito no item 5.1.1.

Primeiramente, foi determinada a massa de cimento para o traço de referência em função da capacidade do *mixer* (400 g). A partir disso, determinou-se a quantidade de cimento e resíduo para os outros traços, mantendo-se fixa a massa de água (130 g) e aditivo (1,6 g) (Tabela 12).

Tabela 12: Quantidade de cimento e resíduo utilizado para a produção das pastas para análises de DRX e TG; relação água/finos = 0,48 e teor de aditivo 0,4% em relação à massa de finos.

Pasta	Cimento (g)	Dregs (g)	Grits (g)
REF	270,27	-	-
D5	256,76	13,51	-
D10	243,24	27,03	-
D20	216,32	54,05	-
D30	189,19	81,08	-
G5	256,76	-	13,51
G10	243,24	-	27,03
G20	216,32	-	54,05
G30	189,19	-	81,08

Fonte: A autora (2022).

As pastas foram moldadas em recipientes plásticos sendo a cura feita por imersão em água saturada com cal até a data de realização dos ensaios. Para o ensaio de DRX, as amostras foram preparadas após 28 dias e para TG após 3, 7 e 28 dias. A paralisação da hidratação das matrizes foi realizada pela mudança de solvente, na qual a água foi substituída por álcool isopropílico. Para esse, as amostras foram previamente secas em estufa por 40°C até constância de massa e, posteriormente, submetidas a três ciclos de imersão em isopropanol: (1) 15 min; (2) 15 min; e (3) 24 h. Foi adotada a proporção (1 g de pasta: 10 mL de álcool isopropílico) conforme proposto por Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016).

Após o processo de paralisação, as amostras foram secas em estufa a 40°C por 24 horas e, em sequência, submetidas à moagem em moinhos de discos oscilantes da marca Herzog por 30 s. A amostra foi peneirada na peneira de 75 µm, adotando-se para análise a fração passante.

5.1.3 Difração de raios X

As fases cristalinas foram detectadas por meio da difração de raios X, utilizando-se equipamento Shimadzu modelo XRD6000, fonte de radiação CuK α , voltagem de 30,0 kV, corrente de 30,0 mA, intervalo de varredura de $2\theta = 4$ a 70° , velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$, para isto foram realizadas duas determinações para cada pasta. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ/UFU). A identificação qualitativa das fases detectadas foi realizada com base nas fichas cristalográficas ICSD (*International Crystal Structure Database*).

5.1.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

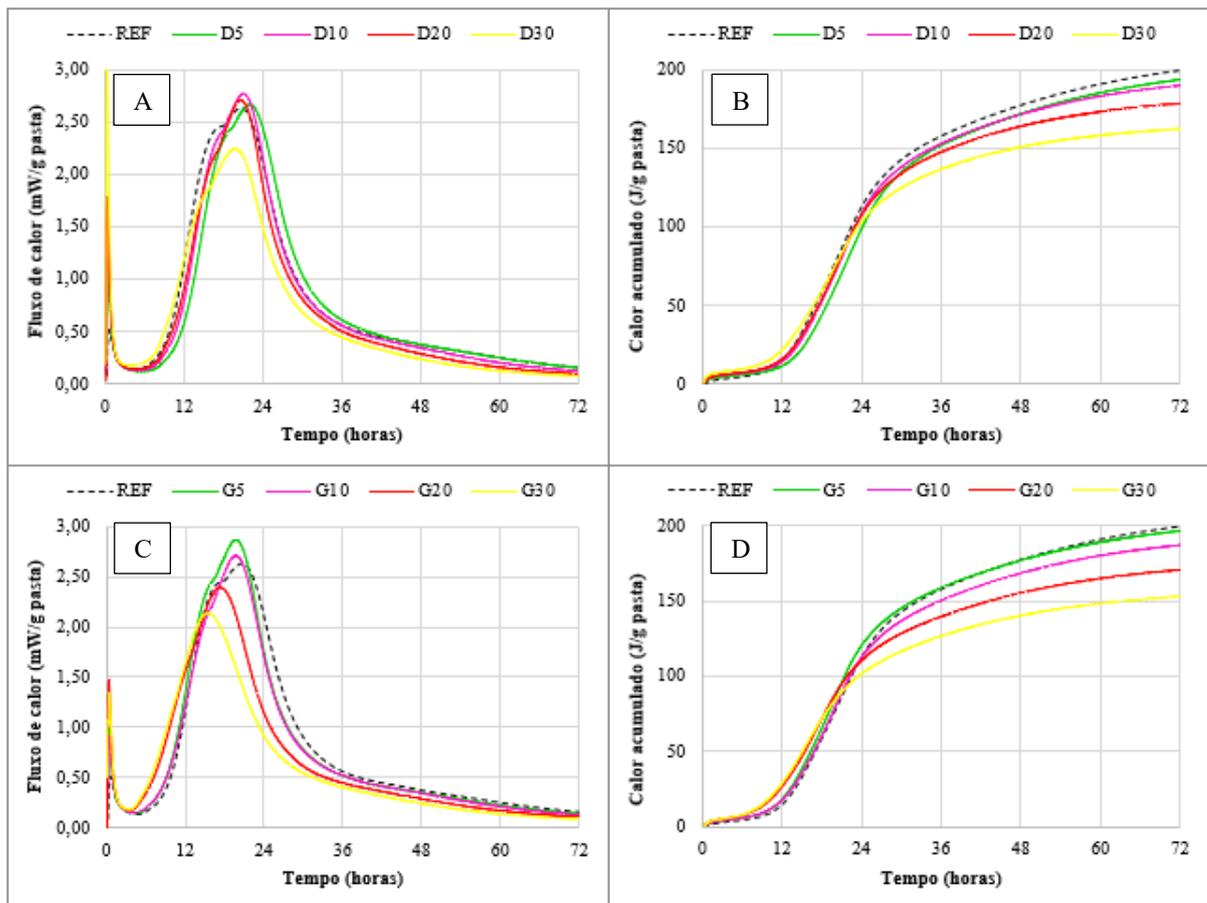
A análise termogravimétrica foi realizada no laboratório de equipamentos multiusuários da UFU - Campus Pontal, utilizando um sistema da TA *instruments*, da série *discovery* modelo TGA- 55 e cadinhos de platina, a análise foi realizada com taxa de aquecimento de 5°C/min de 25°C até 900°C em atmosfera inerte. Os ensaios foram realizados em duas amostras para cada pasta estudada, sendo a massa média de cada amostra igual a aproximadamente 6mg.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 Efeito dos dregs e grits na cinética de hidratação

As curvas de fluxo de calor (A e C) e calor acumulado (B e D) para as matrizes de referência (REF) e com diferentes teores de *grits* e *dregs* são apresentadas na Figura 22.

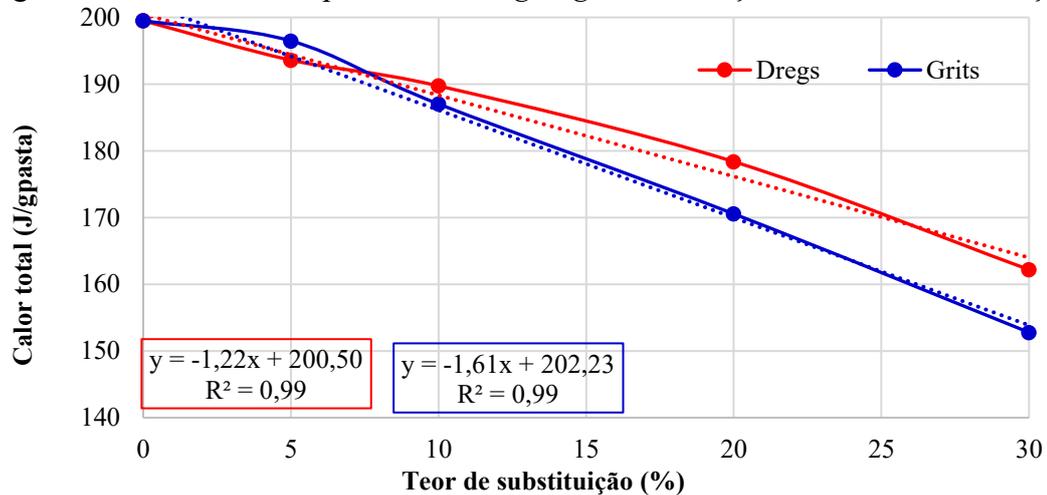
Figura 22: Curvas de fluxo de calor e calor acumulado das matrizes de referência, com *dregs* (A e B) e *grits* (C e D)



Fonte: A autora (2022).

Por meio das curvas apresentadas na Figura 22, obteve-se o calor total de hidratação das pastas estudadas em função do teor de substituição do cimento por ambos resíduos (Figura 23).

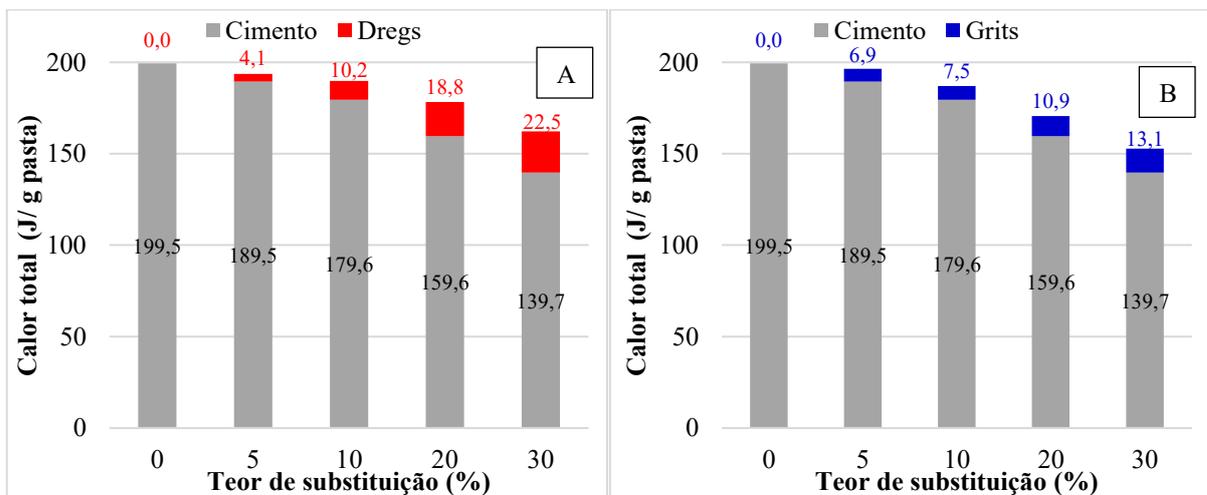
Figura 23: Calor total das pastas com *dregs* e *grits* em função do teor de substituição.



Fonte: A autora (2022).

Pode-se constatar a alta correlação entre o calor total e o teor de substituição para ambos resíduos. A constituição química, a interação dos constituintes das pastas e o efeito de diluição são os principais fatores que podem ter gerado tais modificações. Em termos do calor total acumulado, pode-se perceber a redução deste em função do aumento do teor de substituição do cimento por ambos resíduos. Na Figura 24, destaca-se a influência do teor e tipo de resíduo na contribuição do calor total das pastas estudadas.

Figura 24: Influência do teor e tipo de resíduo, *dregs* (A) ou *grits* (B) no calor total das pastas.

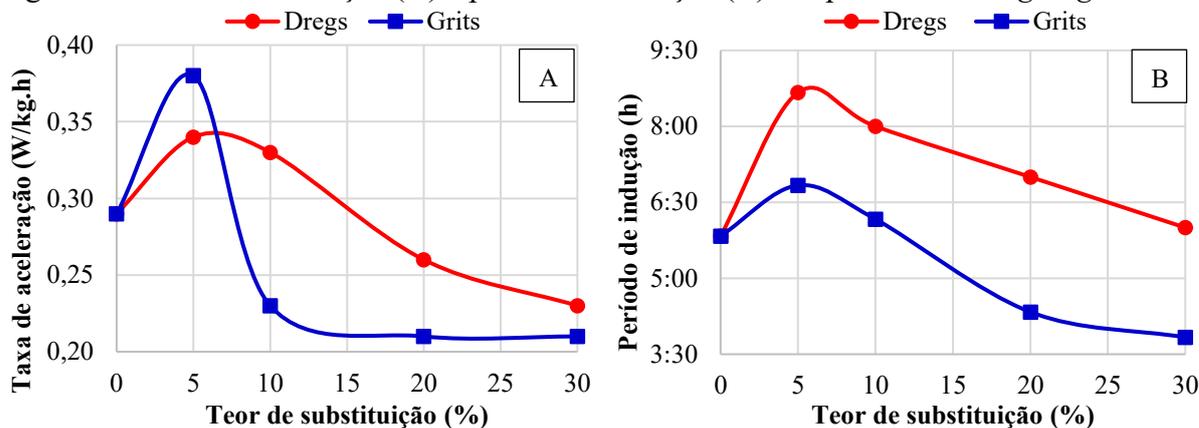


Fonte: A autora (2022).

A contribuição no calor total de hidratação pelos *dregs*, se mostrou superior à dos *grits*, conforme apresentado na Figura 24, possivelmente devido à maior área superficial, aumentando

os pontos de nucleação, promovendo a aceleração das reações de hidratação e liberação de calor (OEY, 2013). Na Figura 25 apresenta-se a taxa de aceleração da hidratação (A) e o período de indução (B) das pastas em função do teor de substituição.

Figura 25: Taxa de aceleração (A) e período de indução (B) das pastas com *dregs* e *grits*.



Fonte: A autora (2022).

Para as pastas D5 e D10 houve o aumento da taxa de aceleração da hidratação, o que pode estar relacionado a elevada área superficial específica (BET) dos *dregs*. Segundo Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016) e Oey (2013), o aumento na área superficial específica implica em uma maior aceleração das reações de hidratação. Entretanto, para maiores teores de substituição, o efeito de diluição possivelmente sobressai.

De modo geral, as pastas produzidas com *dregs* apresentaram aumento no período de indução em relação à referência, algumas hipóteses que podem explicar esse fenômeno estão relacionadas à composição química deste (Tabela 8), com 15,8% de MgO e principalmente a sua granulometria, superior à do cimento Portland (Tabela 11).

A presença de MgO em matrizes cimentícias, conforme destacado no item 2.4, pode afetar a cinética de hidratação devido a formação de $Mg(OH)_2$ e inibição da formação do $Ca(OH)_2$, consequentemente provocando a desaceleração na formação deste sendo necessário um maior tempo para que o maior nível de saturação de $Ca(OH)_2$ seja atingido, aumentando o período de indução em relação à pasta de referência.

Para as pastas com 20% e 30% de *grits*, ocorreu a redução do período de indução em função do aumento no teor de substituição, tal fenômeno, pode ter ocorrido em função da composição química dos *grits*, ricos em cálcio (Tabela 8) e do efeito de diluição.

O elevado teor de cálcio dos resíduos, influencia diretamente no teor de CaO existente nas pastas, que são mais acentuados quanto maior o teor de substituição, visto que os *grits*

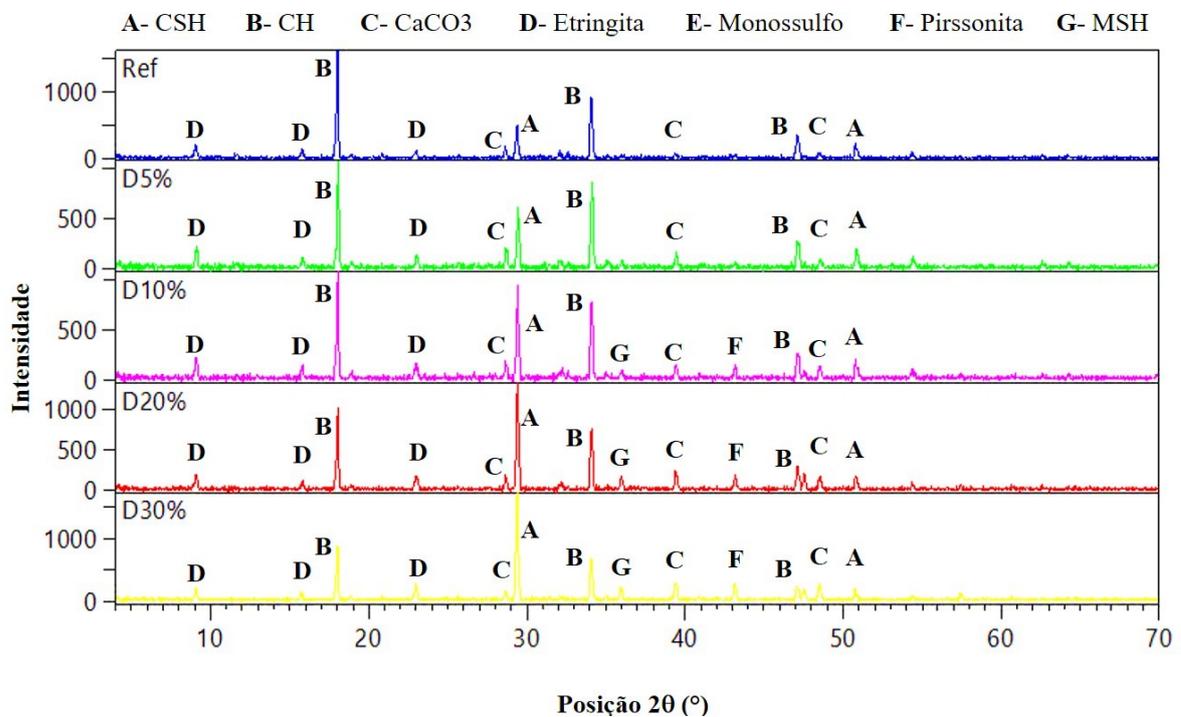
apresentam teor de CaO superior ao do cimento Portland utilizado (Tabela 8). Devido à solubilidade do óxido de cálcio em água, (NIOSH, 2019) é possível pressupor uma maior disponibilidade de cálcio nas pastas com *grits*, implicando na aceleração do consumo inicial de cálcio, atingindo mais rapidamente o ponto de saturação da cal e conseqüentemente reduzindo o período de indução (BERODIER e SCRIVENER, 2014).

Para as pastas com *grits*, exceto para o teor de 5%, a taxa de aceleração diminuiu em função do aumento do teor de resíduo, indicando uma menor reatividade, possivelmente devido ao efeito de diluição que foi intensificado quanto maior o teor de substituição. Para a pasta com 5% de *grits*, possivelmente o teor de substituição não foi suficiente para que o efeito de diluição reduzisse a cinética de hidratação do cimento.

5.2.2 Análise qualitativa dos compostos hidratados formados

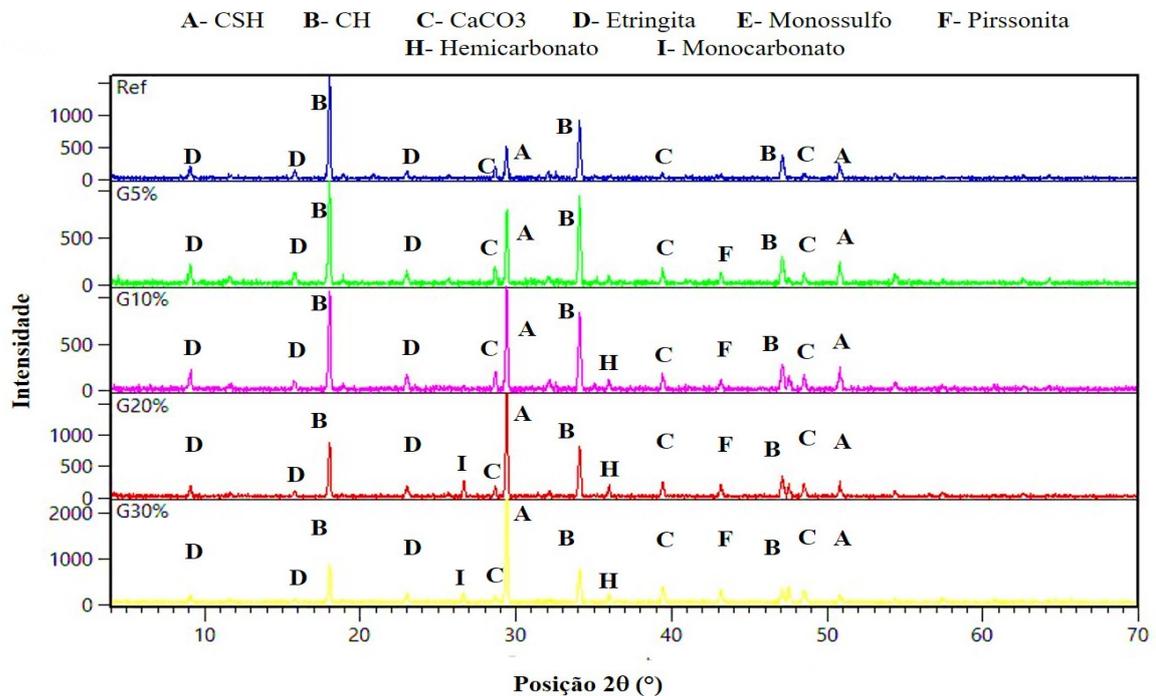
Nas Figuras 26 e 27 são apresentados os difratogramas obtidos para as matrizes com diferentes teores de substituição do cimento por *dregs* e *grits*, respectivamente.

Figura 26: Difratogramas das pastas com 0, 5, 10, 20 e 30% de substituição do CP-V por *dregs*



Fonte: A autora (2022).

Figura 27: Difractogramas das pastas com 0, 5, 10, 20 e 30% de substituição do CP-V por *grits*



Fonte: A autora (2022).

Na Tabela 13 são apresentados os compostos químicos detectados, suas respectivas nomenclaturas, os códigos de identificação cristalográfica (ICDD) e fórmula química.

Tabela 13: Identificação dos compostos detectados nas pastas confeccionadas, com as respectivas nomenclaturas, fórmulas químicas e código de identificação (ICDD)

COMPOSTO	MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA	CÓDIGO (ICDD)
Carbonato de Cálcio	Calcita	CaCO ₃	01-005-0586
Silicato de cálcio hidratado	C-S-H	Ca _{1,5} SiO _{3,5} ·xH ₂	00-033-0306
Hidróxido de cálcio	Portlandita	Ca(OH) ₂	00-044-1481
Trissulfoaluminato de cálcio hidratado	Etringita	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂	00-041-1451
Monossulfoaluminato de cálcio hidratado	-	(Ca ₂ Al(OH) ₆)(S _{0,5} O ₂ H ₂)	01-083-1289
Monocarboaluminato de cálcio hidratado	-	Ca ₈ Al ₄ O ₁₄ CO ₂ ·24H ₂ O	00-036-0129
Hemicarboaluminato de cálcio hidratado	-	Ca ₄ Al ₂ O ₆ CO ₃ ·11H ₂ O	00-041-0219
Sal duplo de carbonato de cálcio e carbonato de sódio di-hidratado	Pirssonita	CaNa ₂ (CO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	01-072-0038
Silicato de magnésio hidratado (M-S-H)	Talco	Mg ₃ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀	01-083-176

Fonte: A autora (2022).

Na Tabela 14 são apresentados os compostos detectados em cada pasta estudada identificados a partir dos difratogramas apresentados nas Figuras 23 e 24.

Tabela 14: Compostos identificados aos 28 dias para cada tipo de pasta confeccionada.

COMPOSTO/MINERAL	PASTAS								
	REF	D5	D10	D20	D30	G5	G10	G20	G30
C-S-H	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Hidróxido de cálcio	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Etringita	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Monossulfoaluminato	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Hemicarboaluminato							x	x	x
Monocarboaluminato								x	x
Carbonato de cálcio	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Pirssonita			x	x	x		x	x	x
M-S-H			x	x	x				

Fonte: A autora (2022).

Em todas as matrizes estudadas foram observados os compostos típicos da hidratação do cimento: silicato de cálcio hidratado (C-S-H); portlandita; etringita; monossulfoaluminato de cálcio hidratado e carbonato de cálcio.

Nas pastas com teores de 10; 20 e 30% de substituição do cimento por *dregs*, foi verificada a presença de pirssonita e silicato de magnésio hidratado (M-S-H). A presença de pirssonita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) também foi detectada em ambos resíduos, *dregs* e *grits*, no estado anidro (Tabela 10). Na pasta com 5% de substituição do cimento pelo *dregs*, durante a hidratação, provavelmente, os íons associados a esse composto se dissociaram e contribuíram para a formação de outros produtos. Nos teores superiores, devido à maior concentração deste, uma parcela remanescente permaneceu na pasta.

Os *dregs* apresentaram maior teor de MgO em comparação ao *grits* e cimento conforme os resultados obtidos na fluorescência de raios X (Tabela 8). Em teores superiores a 5% de *dregs* na mistura, a maior concentração de magnésio pode ter contribuído para a formação do silicato de magnésio hidratado (BERNARD, *et al.*, 2017).

Nas pastas com *grits*, observou-se que houve a formação de hemicarboaluminato de cálcio nas misturas com teores de 10, 20 e 30%; em teores superiores a 10%, notou-se a presença de monocarboaluminato de cálcio hidratado. Isto pode ter ocorrido devido ao teor de carbonato de cálcio presente nas pastas, que aumentava quanto maior o teor de substituição do cimento

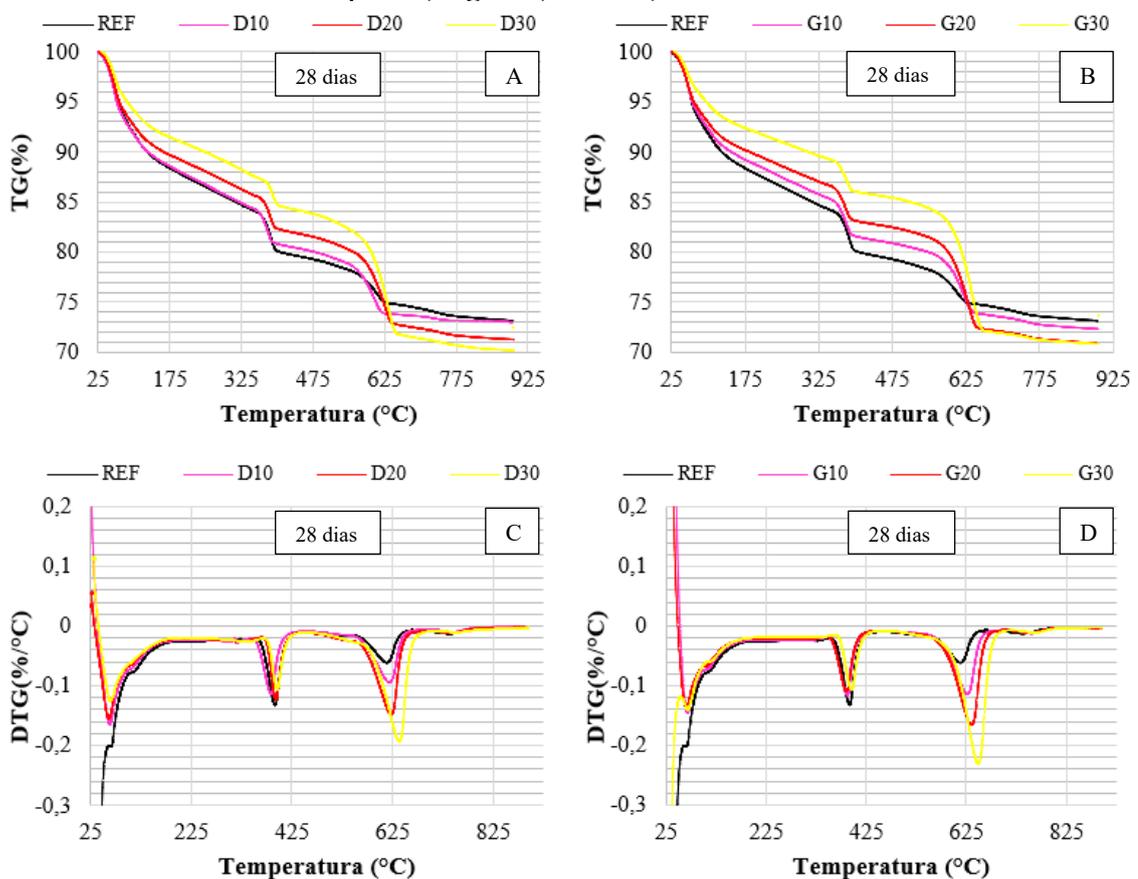
por *grits*. Quanto maior o teor de carbonato de cálcio, maior a formação do hemicarboaluminato e, conseqüentemente, a transformação deste em monocarboaluminato (MATSCHEI, LOTHENBACH e GLASSER, 2006).

Em termos qualitativos, destacam-se como as principais diferenças entre as pastas estudadas, a presença de sulfato de magnésio hidratado (MSH) nas pastas com 10, 20 e 30% de *dregs* e a presença de hemicarboaluminato de cálcio nas misturas com teores de 10, 20 e 30%; em teores superiores a 10%, a presença de monocarboaluminato de cálcio hidratado.

5.2.3 Análise da quantidade de água quimicamente combinada

Na Figura 28 são apresentadas as curvas de perda de massa (TG e DTG) para as pastas com *dregs* e *grits*, respectivamente, na idade de 28 dias. No apêndice A, são apresentadas as curvas de perda de massa (TG e DTG) para as pastas estudadas, nas idades de 3 e 7 dias, bem como as massas residuais e temperaturas de ocorrência dos picos, para todas as pastas e idades.

Figura 28: Curva TG (A e B) e DTG (C e D) das pastas com 0, 5, 10, 20 e 30% de *dregs* (à esquerda) e *grits* (à direita) aos 28 dias



Fonte: A autora (2022).

Nas pastas estudadas foram detectados três picos referentes à perda de massa, ocorrendo nas temperaturas próximas a 60°C, 380°C e 630°C. Esses coincidem com a perda da água quimicamente combinada, que geralmente ocorre em temperatura de até 150°C, a desidratação da portlandita em aproximadamente 460°C e a decomposição do CO₂ de 600°C a 800°C, conforme proposto por Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016).

Com os dados obtidos nas curvas de termogravimetria (Anexo A) corrigidos para a base de não voláteis, quantificou-se os teores de água quimicamente combinada (AQC). A partir das relações molares e da perda de massa dos picos foram determinados os teores de hidróxido de cálcio (CH)¹¹ e CaCO₃ (conforme item 4.2.1). Na Tabela 15 apresentam-se os teores de AQC, CH e CaCO₃ para todas pastas e idades analisadas.

Tabela 15: Perda de massa corrigida para a base de não voláteis das matrizes cimentícias de referência, com *dregs* ou *grits* nas idades de 3, 7 e 28 dias

Pasta	Idade	AQC (%)	Hidróxido de cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa residual (%)	Fator de correção
			H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃		
REF	3	20,75	4,75	19,54	7,00	15,93	100	1,34
	7	21,11	5,04	20,72	7,74	17,61	100	1,36
	28	21,87	5,47	22,48	12,13	27,58	100	1,37
D5	3	21,19	4,79	19,69	13,68	31,11	100	1,36
	7	22,14	5,14	21,13	11,04	25,12	100	1,35
	28*	-	-	-	-	-	-	-
D10	3	19,71	4,35	17,88	15,15	34,44	100	1,36
	7	20,19	4,74	19,49	15,10	34,33	100	1,35
	28	21,57	4,91	20,20	15,52	35,30	100	1,36
D20	3	20,35	4,21	17,30	17,59	40,00	100	1,36
	7	20,84	4,40	18,09	22,91	52,11	100	1,41
	28	21,18	4,49	18,46	23,93	54,42	100	1,40
D30	3	17,47	3,24	13,32	28,52	64,86	100	1,41
	7	16,58	4,70	19,32	28,29	64,33	100	1,38
	28	19,74	4,55	18,71	34,53	78,52	100	1,38
G5	3	19,24	4,29	17,64	13,31	30,26	100	1,35
	7	19,87	4,97	20,42	14,35	32,63	100	1,34
	28*	-	-	-	-	-	-	-
G10	3	16,89	4,94	20,32	16,24	36,93	100	1,37
	7	16,98	5,08	20,89	20,67	47,02	100	1,34
	28	20,44	5,56	22,87	21,18	48,18	100	1,39
G20	3	17,99	4,26	17,50	25,29	57,52	100	1,37
	7	17,34	4,61	18,95	29,26	66,55	100	1,40
	28	18,76	5,22	21,46	30,48	69,32	100	1,41

¹¹ $\%Ca(OH)_2 = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} \times \%H_2O$, sendo a massa molar do Ca(OH)₂ (74,09 g/mol) e H₂O (18,02 g/mol).

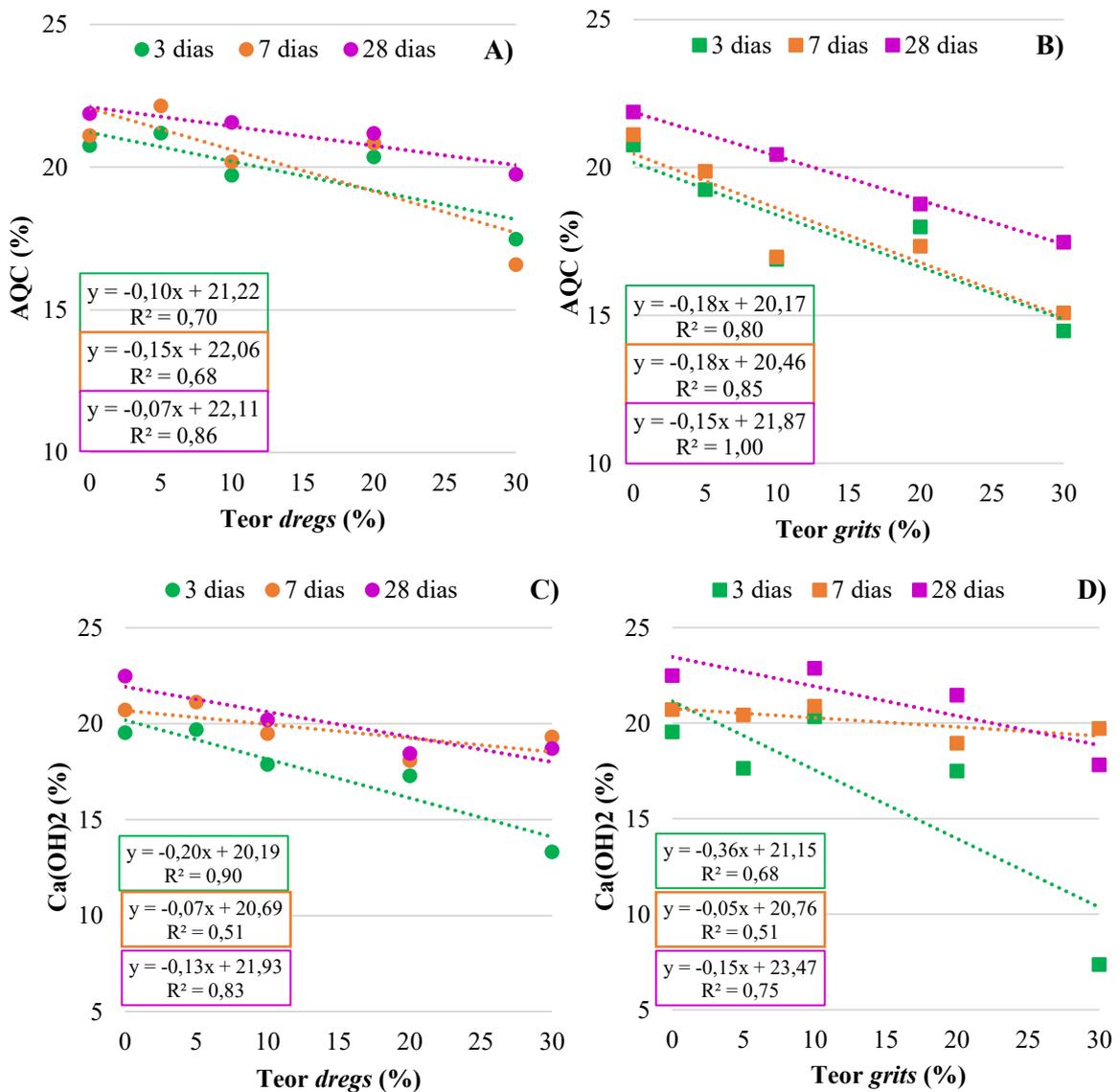
G30	3	14,47	1,79	7,37	35,11	79,84	100	1,38
	7	15,09	4,79	19,71	38,16	86,79	100	1,41
	28	17,47	4,33	17,81	39,73	90,37	100	1,44

*Resultados ainda não obtidos.

Fonte: A autora (2022)

Pode-se confirmar, de modo geral, o aumento do teor de AQC e hidróxido de cálcio (CH) ao longo do tempo, conforme esperado. Porém, houve a redução destes em função do aumento do teor de resíduos, que poderá afetar a resistência mecânica. Essa possível influência será avaliada no capítulo 6. Na Figura 29 apresenta-se a influência do tipo e teor de resíduo na AQC e Ca(OH)_2 nas pastas com *dregs* e *grits* aos 3, 7 e 28 dias.

Figura 29: Influência do tipo e teor de resíduo na AQC e CH nas pastas com 0, 5, 10, 20 e 30% de *dregs* (A e C) e *grits* (B e C) aos 3, 7 e 28 dias



Fonte: A autora (2022).

O elevado coeficiente de correlação demonstra a influência dos resíduos no teor de água quimicamente combinada das pastas, essa que aumenta com a idade devido a formação dos hidratados ao longo do tempo, porém apresenta um decréscimo em função do aumento do teor de incorporação de ambos resíduos. Observa-se uma maior redução para as pastas com *grits*.

O teor de CaCO_3 para todas as pastas foi crescente em termos de idade e de teor de resíduo. O aumento de CaCO_3 em função do aumento do teor de resíduo possivelmente se deve ao elevado teor de cálcio existente nos resíduos, principalmente nos *grits*, conforme detectado por FRX (Tabela 8).

5.3 CONCLUSÕES

A presença dos resíduos afetou a cinética de hidratação das pastas com cimento Portland. Em termos de calor total na hidratação, houve uma redução deste em função do aumento do teor de substituição por ambos resíduos, principalmente pelos *grits*.

No caso dos *dregs*, para os teores de 5 e 10% houve o aumento na taxa de aceleração e uma posterior redução da referida taxa. Para maiores teores de substituição, de modo geral, as pastas produzidas com *dregs* apresentaram aumento no período de indução em relação à referência.

Nas pastas com *grits*, ocorreu a redução no período de indução para todos teores e também da taxa de aceleração, exceto para o teor de 5%, possivelmente devido ao efeito de diluição e da grande presença de cálcio nos *grits*.

Os principais compostos químicos identificados por DRX nas pastas confeccionadas foram CSH, CH, etringita, monossulfoaluminato e carbonato de cálcio. A pirssonita foi verificada nas pastas com 10, 20 e 30% de ambos resíduos; o hemicarboaluminato (G10, G20 e G30) e monocarboaluminato nas pastas confeccionadas com 20 e 30% de *grits*; e o silicato de magnésio hidratado (MSH), nas pastas com 10, 20 e 30% de *dregs*.

As perdas de massa identificadas na análise termogravimétrica foram referentes a perda da água quimicamente combinada, a desidratação da portlandita e a decomposição do CO_2 . Constatou-se que, de modo geral, houve o aumento do teor de AQC +CH para as pastas confeccionadas em função da idade e a diminuição deste em função do aumento do teor de substituição. Esse fator está ligado à resistência mecânica das argamassas parâmetro que será avaliado no próximo capítulo.

6 ESTUDO EM ARGAMASSAS

Essa etapa foi realizada a fim de verificar a influência do uso dos resíduos *dregs* e *grits* em substituição ao cimento Portland nas propriedades das argamassas nos estados fresco e endurecido. Foram produzidos nove tipos de argamassas: uma de referência (REF) com proporção em massa de 1:3 (cimento: areia); e as outras com substituição da massa de cimento em teores de 0; 5; 10; 20 e 30% para ambos resíduos. A relação água/finos e o teor de aditivo superplastificante foram mantidos constantes em todas as argamassas produzidas.

No estado fresco, as argamassas foram avaliadas pelo índice de consistência, massa específica e teor de ar incorporado. No estado endurecido, foram realizados ensaios para determinação da resistência à compressão; módulo de elasticidade dinâmico, absorção de água por imersão e capilaridade. A microestrutura das argamassas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e a eficiência do uso de ligante quantificada pelo índice de ligante proposto por Daminieli *et al.* (2010).

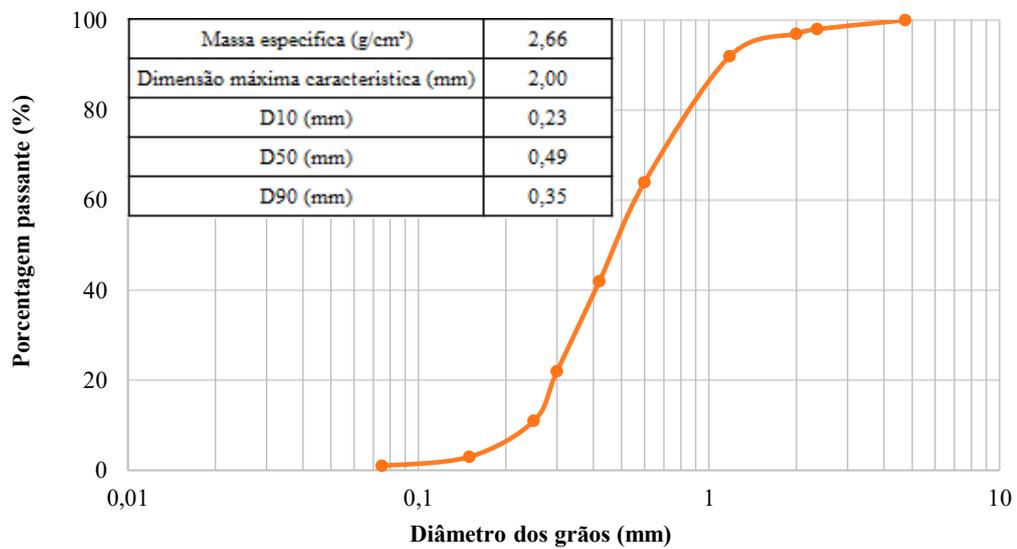
6.1 MATERIAIS E MÉTODOS

As argamassas foram produzidas utilizando cimento Portland CPV – ARI (*Cauê – Intercement*), resíduos *dregs* e *grits*, areia natural, aditivo superplastificante a base de éter policarboxilato e água da rede de abastecimento público. As características físicas e químicas do cimento, *dregs* e *grits* foram apresentadas no capítulo 4.

6.1.1 Agregado miúdo

A areia natural quartzosa fina foi obtida comercialmente no município de Uberlândia – MG. Essa foi caracterizada por ensaio de granulometria (NBR NM 248:2003) e massa específica (ABNT NBR 16916:2021). Na Figura 30 é apresentada a curva granulométrica da areia, obtida por peneiramento mecânico, a massa específica e os parâmetros D10, D50, D90 e dimensão máxima característica

Figura 30: Curva granulométrica da areia utilizada na produção das argamassas



Fonte: A autora (2022).

A massa específica da areia utilizada foi igual a 2,66 g/cm³, a dimensão máxima característica de 2,0 mm e os diâmetros D10, D50 e D90, respectivamente, 0,23 mm, 0,49 mm e 0,35 mm.

6.1.2 Produção das argamassas

Para as argamassas estudadas, foram constantes: a relação água/finos igual a 0,48; a proporção finos:agregado (1:3) e o teor de aditivo superplastificante. Para a definição desse, verificou-se se o teor adotado no estudo em pasta proporcionaria um índice de consistência para argamassa de referência igual 240 ± 10 mm. Esse índice foi obtido para o teor de aditivo de 0,4% em relação à massa de finos. Sendo assim, manteve-se esse teor constante para as demais argamassas.

Na Tabela 16 são apresentadas a massa de material adotada em cada mistura bem como a relação água/cimento, o consumo de cimento (Cc) e os traços em massa para todas as argamassas.

Tabela 16: Proporções, relação água/cimento, consumo de cimento e traço em massa para as argamassas estudadas

Argamassa	Massa (g)			a/c	Cc (kg/m ³)	Traço em massa (cimento:resíduo:areia)
	Cimento	Dregs	Grits			
REF	624	-	-	0,48	635,60	1 : 0 : 3
D5	592,8	31,2	-	0,51	603,82	1 : 0,05 : 3,2
D10	561,6	62,4	-	0,53	572,04	1 : 0,11 : 3,3
D20	499,2	124,8	-	0,60	508,48	1 : 0,25 : 3,8
D30	436,8	187,2	-	0,69	444,92	1 : 0,43 : 4,3
G5	592,8	-	31,2	0,51	603,82	1 : 0,05 : 3,2
G10	561,6	-	62,4	0,53	572,04	1 : 0,11 : 3,3
G20	499,2	-	124,8	0,60	508,48	1 : 0,25 : 3,8
G30	436,8	-	187,2	0,69	444,92	1 : 0,43 : 4,3

Legenda: a/c: relação água/cimento; CC: consumo de cimento.

Fonte: A autora (2022).

As argamassas foram misturadas em misturador de bancada (Pavitest, modelo C3010), de acordo com o método estabelecido pela ABNT NBR 7215:2019. Antes da mistura, foi feita uma homogeneização prévia dos finos e do aditivo com a água. O tempo total de mistura para cada argamassa foi de quatro minutos.

6.1.3 Métodos de ensaio

6.1.3.1 Estado fresco

No estado fresco, as argamassas foram submetidas à ensaios para determinação do índice de consistência – ABNT NBR 13276:2016b; massa específica e teor de ar incorporado – ABNT NBR 13278: 2005a.

6.1.4 Estado endurecido

Para avaliação das argamassas no estado endurecido foram moldados corpos de prova cilíndricos com dimensões de 5 cm x 10 cm (diâmetro x altura) conforme os procedimentos da

ABNT NBR 7215:2019. Após a moldagem, esses foram armazenados em laboratório mantendo-se a umidade relativa de 100% e temperatura igual a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Após 24 h, os corpos de prova foram imersos em água saturada com cal até a data de realização dos ensaios.

6.1.4.1 Absorção de água por capilaridade e imersão, índice de vazios e massa específica

Foram analisados quatro corpos de prova para cada tipo de argamassa estudada e idade de avaliação. Os corpos de prova foram secos em estufa a 40°C até constância de massa.

O ensaio de absorção por imersão e índice de vazios foi realizado conforme os procedimentos da ABNT NBR 9778: 2005b, nas idades de 3, 7 e 28 dias; a determinação da permeabilidade total medida pela absorção de água por capilaridade pelo método preconizado pela ABNT NBR 9779: 2013 aos 28 dias.

Para o ensaio de absorção por capilaridade, aplicou-se uma fina camada de silicone na lateral dos corpos de prova, de modo a evitar a absorção de água pelas laterais, garantindo que a absorção de água ocorresse somente no sentido ascendente. A determinação da massa saturada dos corpos de prova ocorreu nos períodos de 1h, 2h, 3h, 6h, 8h, 24, 48h e 72h.

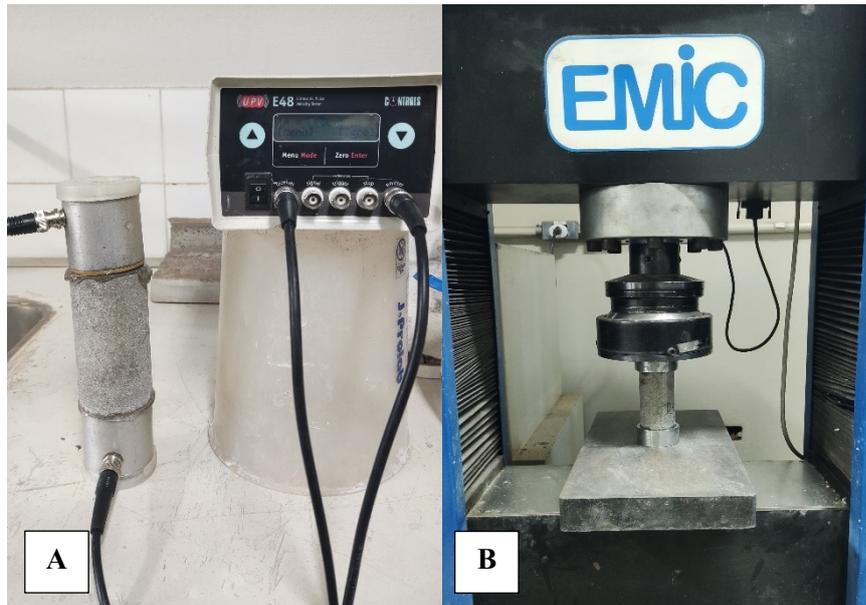
6.1.4.2 Resistência à compressão e módulo de elasticidade dinâmico

As propriedades mecânicas foram avaliadas pelos ensaios de resistência à compressão (ABNT NBR 7215:2019) e módulo de elasticidade dinâmico (ABNT NBR 15630:2019) aos 3, 7 e 28 dias. Para cada tipo de argamassa e idade foram moldados seis corpos de prova, totalizando 162 corpos de prova.

O módulo de elasticidade dinâmico foi verificado com o equipamento de ultrassom (marca *Controls*, modelo 58E-48) com transdutores de 50 mm de diâmetro, frequência de 54 kHz e resolução de $0,01\mu\text{s}$ (Figura 31A). Para a transmissão entre os transdutores e corpos de prova aplicou-se uma camada de gel à base de água nas extremidades dos corpos de prova. O ensaio de resistência à compressão foi realizado com os mesmos corpos de prova.

A determinação da resistência à compressão foi feita na máquina universal de ensaios (EMIC DL60000) disponível no laboratório de Estruturas (FECIV/UFU) (Figura 31B), conforme procedimentos da ABNT NBR 7215:2019. Foi utilizado suporte metálico e almofadas elastoméricas na base e topo dos corpos de prova.

Figura 31: Ensaio de módulo de elasticidade dinâmico (A) e resistência à compressão (B)



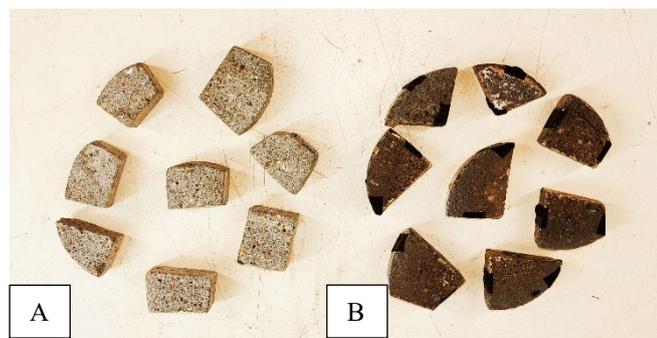
Fonte: A autora (2022).

6.1.4.3 Análise da microestrutura

A microestrutura das argamassas foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura, em microscópio Zeiss EVO MA10, em alto vácuo, com a tensão de aceleração dos elétrons de 5 kV dotado do detector de espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS), Oxford 51-ADD0048.

A análise foi realizada em amostras fraturadas, extraídas da região central dos corpos de prova, submetidas ao processo de paralisação da hidratação aos 28 dias, conforme descrito no item 3.3.2. Para aumentar a condutividade elétrica, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro (60 μm) no equipamento Leica EM SCD050. Na Figura 32 são apresentadas as amostras extraídas dos corpos de prova antes (A) e após o processo de metalização (B).

Figura 32: Amostras antes e após o processo de metalização para ensaio de MEV



Fonte: A autora (2022).

6.1.5 Índice de intensidade de ligante (I_L)

A eficiência do uso do cimento das argamassas produzidas foi determinada por meio do cálculo do índice de intensidade de ligante (I_L) proposto por Daminelli *et al.* 2010 – conforme Equação 1. Este índice permite medir a quantidade de ligante necessária para se obter uma unidade de um determinado parâmetro de desempenho funcional, neste caso, a resistência à compressão das argamassas aos 28 dias.

$$I_L = \frac{C_L}{R_D} \quad (1)$$

em que: I_L : é o índice de intensidade de ligante, em $\text{kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$; C_L : é o consumo total de material ligante, em kg.m^{-3} ; e R_D : requisito de desempenho, em MPa.

6.1.6 Análise estatística

A significância estatística do efeito da idade, teor e tipo de resíduos nas argamassas confeccionadas foi feita pela análise de variância (ANOVA) em múltiplos fatores, com intervalo de confiança de 95%. Para os casos em que se identificou diferença significativa, foi realizado o teste de comparação Duncan, sendo possível obter grupos homogêneos em relação à propriedade analisada, para isto foi utilizado o *software Statistica 10.0*.

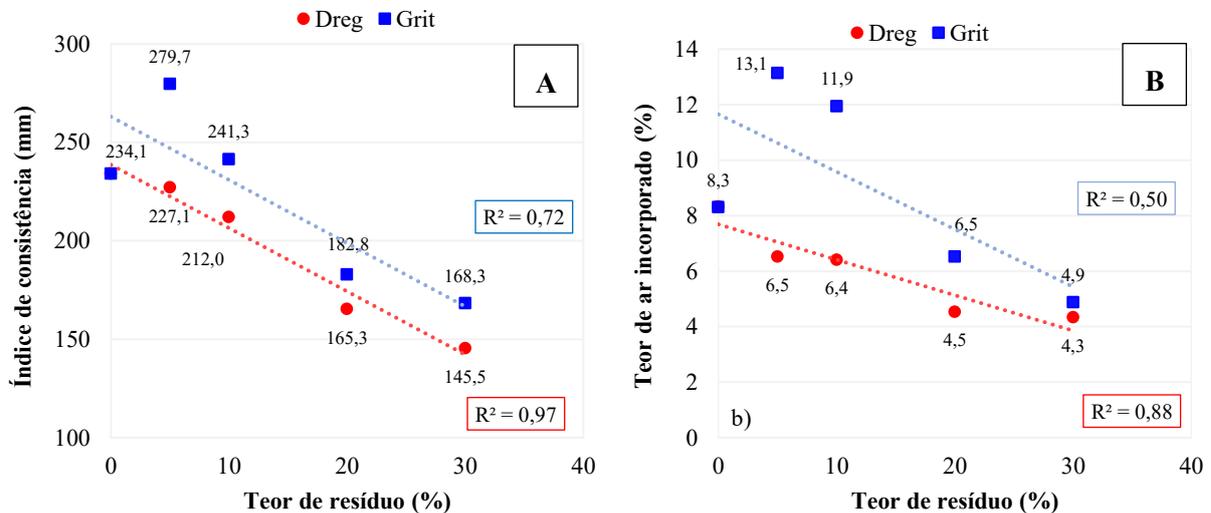
6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.2.1 Propriedades das argamassas no estado fresco

Na Figura 33 apresenta-se o índice de consistência e teor de ar incorporado durante a mistura para as argamassas estudadas.

O uso de resíduos alterou o índice de consistência e o teor de ar incorporado das argamassas em comparação à referência. Nas argamassas com *dregs*, houve a redução do índice de consistência e do teor de ar na medida em que se aumentava o teor de resíduo à mistura. Nas argamassas com 5% e 10% de *grits* observou-se um aumento de 20% e 3% na fluidez em comparação à argamassa de referência, respectivamente. Para os teores de 20% e 30%, houve a redução da fluidez, porém essa ainda foi superior em relação às argamassas com *dregs* nos mesmos teores.

Figura 33: Índice de consistência (A) e teor de ar incorporado (B) das argamassas em função do teor de resíduos *dregs* e *grits*



Fonte: A autora (2022).

Embora apresentem partículas com granulometria superior aos *grits*, os *dregs* possuem maior área superficial, o que tende a impactar diretamente na quantidade de água necessária para molhar a superfície das partículas (GHASEMI, EMBORH e CWIRZEN, 2019).

Uma vez que a relação água/finos e o teor de aditivo superplastificante foram mantidos constante na mistura, o uso de *dregs* propiciou uma redução no índice de consistência das argamassas intensificada com o acréscimo do resíduo.

Nas argamassas G5 e G10, o comportamento diferenciado obtido pode ter sido propiciado pelo efeito de diluição que reduziu a fração reativa da mistura. Nessas misturas, constatou-se que houve o acréscimo do teor de ar que favorece à diminuição da consistência. Para os teores mais elevados, o aumento da área superficial dos grits em relação ao cimento provavelmente acarretou o aumento da consistência.

Em termos de massa específica, segundo Carasek (2010) todas as argamassas produzidas podem ser classificadas como normais, pois apresentaram valores entre 2,00 e 2,20 g/cm³.

6.2.2 Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica.

Na Tabela 17 são apresentados os valores médios de absorção de água por imersão (A), índice de vazios (I_v) e massa específica real (ρ_r) aos 3, 7 e 28 dias para as argamassas estudadas.

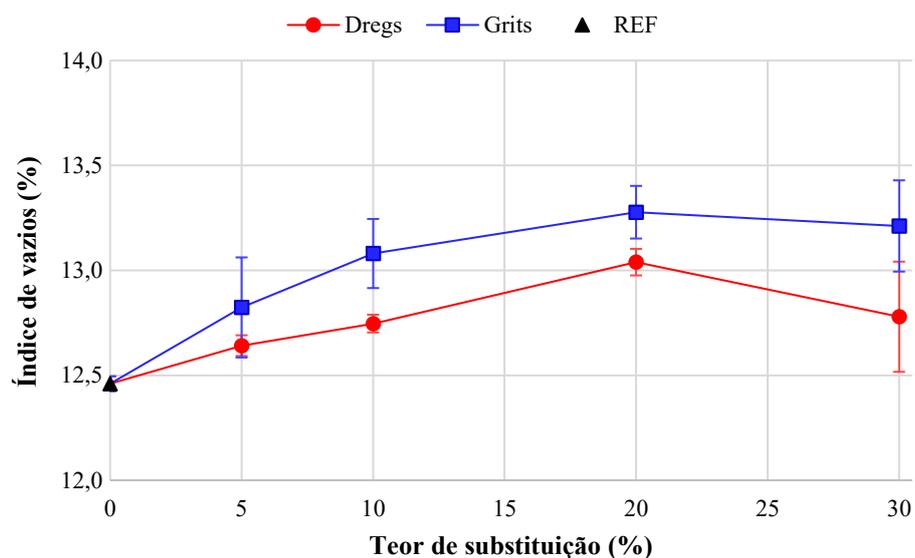
Tabela 17: Valores médios de absorção de água por imersão, índice de vazios e densidade para todas as argamassas confeccionadas, aos 3, 7 e 28 dias.

Idade	3 dias			7 dias			28 dias		
	A (%)	I _v (%)	ρ _r (g/cm ³)	A (%)	I _v (%)	ρ _r (g/cm ³)	A (%)	I _v (%)	ρ _r (g/cm ³)
REF	11,48	12,40	2,18	11,36	12,56	2,27	10,88	12,64	2,31
D5	10,64	12,10	2,29	10,87	12,43	2,33	10,64	12,46	2,36
D10	11,66	13,27	2,31	10,91	12,54	2,33	10,67	12,55	2,37
D20	12,32	15,14	2,35	10,94	12,84	2,38	10,69	13,04	2,41
D30	15,73	18,94	2,49	16,10	19,54	2,51	10,89	12,78	2,35
G5	10,81	13,03	2,35	10,72	12,76	2,38	10,71	12,82	2,36
G10	12,02	13,54	2,30	11,57	13,08	2,17	10,76	13,05	2,40
G20	12,30	14,79	2,41	10,79	12,77	2,42	10,70	13,21	2,44
G30	13,88	16,86	2,38	10,86	13,03	2,39	10,73	13,28	2,39

Fonte: A autora (2022).

De modo geral, a incorporação dos resíduos, promoveu um aumento na porosidade das argamassas em função do aumento no teor de substituição e conseqüentemente na absorção de água por imersão, possivelmente devido a substituição de partículas com menor diâmetro por partículas maiores. Na Figura 34 apresenta-se um comparativo entre o índice de vazios para as argamassas com *dregs* e *grits* aos 28 dias.

Figura 34: Índice de vazios x teor de resíduo para argamassas com *dregs* e *grits* aos 28 dias



Fonte: A autora (2022).

Por meio da Figura 34, pode-se constatar que as argamassas com *grits* apresentaram uma maior absorção se comparada às com *dregs*, e, conseqüentemente uma maior porosidade, fator que pode afetar a resistência mecânica das argamassas.

Na Tabela 18 apresenta-se os resultados da análise de variâncias sobre a influência do tipo e teor de resíduos na absorção de água aos 28 dias.

Tabela 18: Análise da significância do efeito do tipo e teor de resíduo na absorção aos 28 dias.

Efeito	SQ	GL	MQ	F	p
Modelo	1156,700	1	1156,700	245583,9	0,000000
Tipo de resíduo	0,000	1	0,000	0,0	0,965457
Teor de resíduo	0,061	4	0,015	3,2	0,140769
Erro	0,019	4	0,005		

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados; F: parâmetro de Fisher; P: Nível de significância.

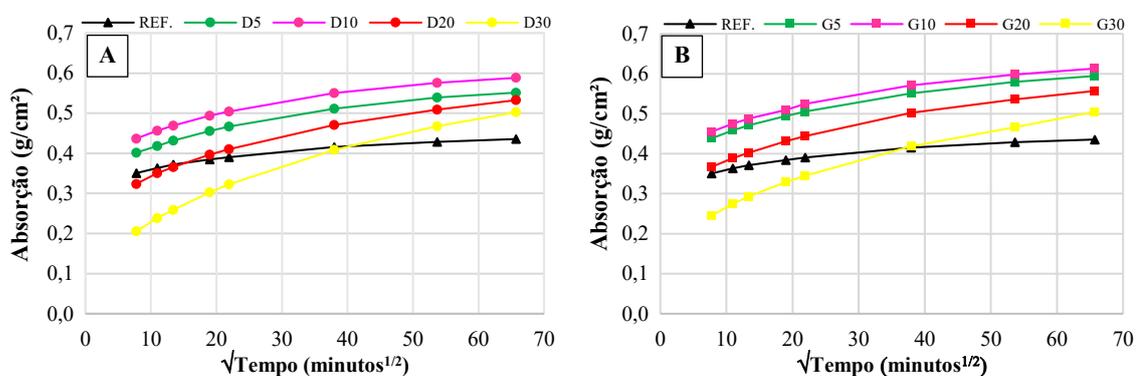
Fonte: A autora (2022).

O tipo e o teor de resíduo não exerceram influência significativa em termos da absorção por imersão aos 28 dias. Em termos de massa específica, foi perceptível, de modo geral, o aumento da mesma em função da idade e do aumento do teor de resíduo.

6.2.3 Absorção de água por capilaridade

Na Figura 35 são apresentados os valores médios de absorção de água por capilaridade para as argamassas confeccionadas com *dregs* (A) e *grits* (B) aos 28 dias.

Figura 35: Valores médios de absorção de água por capilaridade para as argamassas confeccionadas com *dregs* (A) e *grits* (B) aos 28 dias



Fonte: A autora (2022).

De modo geral, a absorção por capilaridade nas argamassas com ambos resíduos foi similar. Em relação ao teor de substituição, houve um aumento da absorção nos teores de 5, 10 e 20% em relação a argamassa de referência, durante o período analisado. As argamassas com 30% de resíduos, apresentaram uma absorção inicial inferior à argamassa de referência, mas posteriormente ultrapassaram este valor.

Para o teor de 30% de substituição por ambos resíduos, a absorção e índice de vazios apresentaram valores inferiores aos das argamassas com outros teores de substituição, o que pode ter ocorrido devido ao efeito de empacotamento das partículas, que possibilita a otimização da distribuição das partículas, reduzindo o índice de vazios e a absorção de água.

Por meio do coeficiente angular das linhas de regressão, pode-se obter os coeficientes de capilaridade, valores relacionados a velocidade da ascensão capilar. Na Tabela 19 são apresentados os coeficientes de capilaridade obtidos para as argamassas aos 28 dias.

Tabela 19: Coeficiente de capilaridade para as argamassas com *dregs* e *grits* aos 28 dias

Argamassa	REF	D5	D10	D20	D30	G5	G10	G20	G30
Coeficiente de capilaridade (g/cm ² .min ^{1/2})	0,0014	0,0026	0,0026	0,0035	0,0049	0,0026	0,0027	0,0032	0,0043

Fonte: A autora (2022).

Pode-se constatar que a substituição do cimento por ambos resíduos proporcionou o aumento na velocidade de ascensão capilar em todas argamassas, atingindo para os teores de 30% de substituição de ambos resíduos, velocidade 3x superior a velocidade da argamassa de referência.

6.2.4 Resistência à compressão e módulo de elasticidade dinâmico

Na Tabela 20 são apresentados os valores médios do módulo de elasticidade dinâmico, bem como os respectivos desvios padrão, além dos resultados médios de resistência à compressão para as argamassas em todas as idades estudadas, de acordo com os critérios estabelecidos pela ABNT NBR 7215:2019.

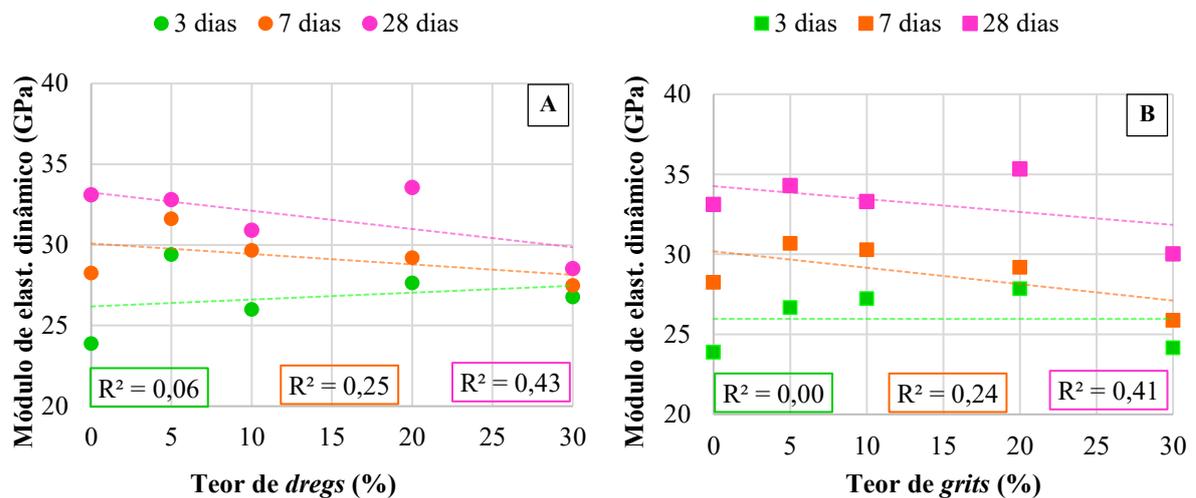
Tabela 20: Resultados médios de resistência à compressão e módulo de elasticidade dinâmico para todas as argamassas, em todas as idades estudadas, bem como os desvios padrão

Argamassa	Módulo de elasticidade dinâmico						Resistência à compressão					
	3 dias		7 dias		28 dias		3 dias		7 dias		28 dias	
	Média (GPa)	DP (GPa)	Média (GPa)	DP (GPa)	Média (GPa)	DP (GPa)	Média (MPa)	DP (MPa)	Média (MPa)	DP (MPa)	Média (MPa)	DP (MPa)
REF	23,9	0,6	28,3	1,8	33,1	0,9	25,7	0,9	35,2	0,6	51,3	0,8
D5	29,4	1,2	31,6	1,2	30,9	0,7	34,0	1,7	38,1	1,9	45,9	0,9
D10	26,0	1,4	29,7	2,1	30,7	0,8	31,9	2,6	35,3	0,7	45,2	1,6
D20	27,6	0,8	29,2	1,3	33,6	1,1	28,5	0,7	29,2	1,2	40,0	0,5
D30	26,8	0,5	27,5	0,8	28,5	1,4	21,0	0,9	23,2	0,7	27,3	0,3
G5	26,7	1,7	30,7	0,8	34,3	2,1	20,5	1,0	31,0	0,9	42,1	1,0
G10	27,2	1,8	29,8	0,7	31,8	3,0	27,8	1,1	28,4	0,5	42,1	1,9
G20	27,9	0,6	29,2	0,7	37,0	1,4	25,2	0,1	23,2	0,4	39,0	1,0
G30	24,2	2,9	25,9	2,9	30,0	0,7	21,3	0,4	23,0	0,8	26,1	0,8

Fonte: A autora (2022).

Na Figura 36 apresenta-se a evolução do módulo de elasticidade dinâmico em função do teor de substituição, 0, 5, 10, 20 e 30% de *dregs* (A, C e E) e *grits* (B, D e F) aos 3, 7 e 28 dias de idade.

Figura 36: Módulo de elasticidade dinâmico para as argamassas com *dregs* (A) e *grits* (B) aos 3, 7 e 28 dias.



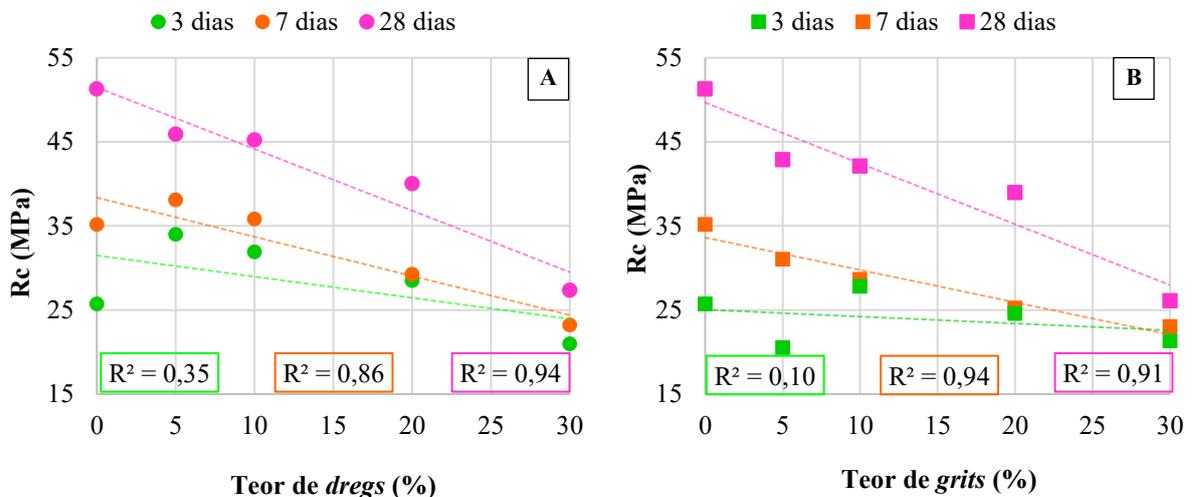
Fonte: A autora (2022).

Pode-se constatar o aumento do módulo em função da idade, comportamento esperado para o módulo e para a resistência devido à formação dos hidratos ao longo do tempo. De modo geral, as argamassas com maior módulo de elasticidade, apresentam maior capacidade de

absorver as deformações e, portanto, maior resistência mecânica. Destaca-se ainda a baixa correlação entre o teor de substituição do cimento por ambos resíduos e o módulo de elasticidade dinâmico para todas as idades.

Os perfis de evolução da resistência à compressão das argamassas desenvolvidas são apresentados na Figura 37.

Figura 37: Resistência à compressão das argamassas confeccionadas com diferentes tores de *dregs* (A) e *grits* (B) aos 3, 7 e 28 dias.



Fonte: A autora (2022).

Como esperado, o aumento no teor de substituição do cimento Portland por ambos resíduos, promoveu, de modo geral, a redução da resistência à compressão. Isso ocorre devido ao efeito de diluição, visto que a relação água/finos se manteve fixa, porém a relação água/cimento reduziu.

Nas argamassas com *dregs*, aos 3 dias, houve um aumento na resistência à compressão para as argamassas D5, D10 e D20, principalmente na argamassa com 5% de *dregs*, que apresentou um aumento de 32% na resistência à compressão em relação ao traço de referência.

Em conformidade com os resultados do ensaio de calorimetria isotérmica (Figura 22) ao qual apresentarem aumento na taxa de aceleração para as pastas com 5 e 10% de *dregs*, ao contrário da pasta com 20% de *dregs*, o menor índice de vazios encontrado para as argamassas D5 e D10 (Figura 34) podem ter influenciado no aumento da resistência. A presença de partículas com dimensões superiores à do cimento pode ter otimizado o processo de empacotamento das partículas e, conseqüentemente, reduzido a porosidade dessas argamassas.

Para as argamassas com *dregs*, aos 28 dias, além do efeito de diluição, a presença do magnésio possivelmente atuou na desaceleração do ganho de resistência, apresentando uma resistência inferior à de referência. Salih, Aldikheeli e Shaalan (2020), retrataram a redução na resistência a compressão de cimentos com MgO por meio de análise estatística de diferentes amostras de cimento, fenômeno também constatado por Gonçalves *et al.* (2019), na produção de argamassas com diferentes teores de MgO.

Bello *et al.* (2016) constataram um aumento da resistência à compressão com a incorporação de 10% de *dregs* em substituição ao cimento Portland na produção de concretos. Os *dregs* analisados pelos autores apresentaram partículas com dimensão máxima característica de 1,19 mm e sem a presença de MgO em sua composição, fatores que como visto ao longo do presente trabalho, interferem na resistência da argamassa.

Martínez Lage *et al.* (2016) observaram que a substituição do cimento por 10% de *dregs* manteve a resistência à compressão similar à da argamassa de referência; para os teores de 20 e 30% de substituição, houve uma redução de 7% e 26% na resistência à compressão aos 28 dias. Na presente pesquisa, para os mesmos teores houve um decréscimo de 22% e 47%.

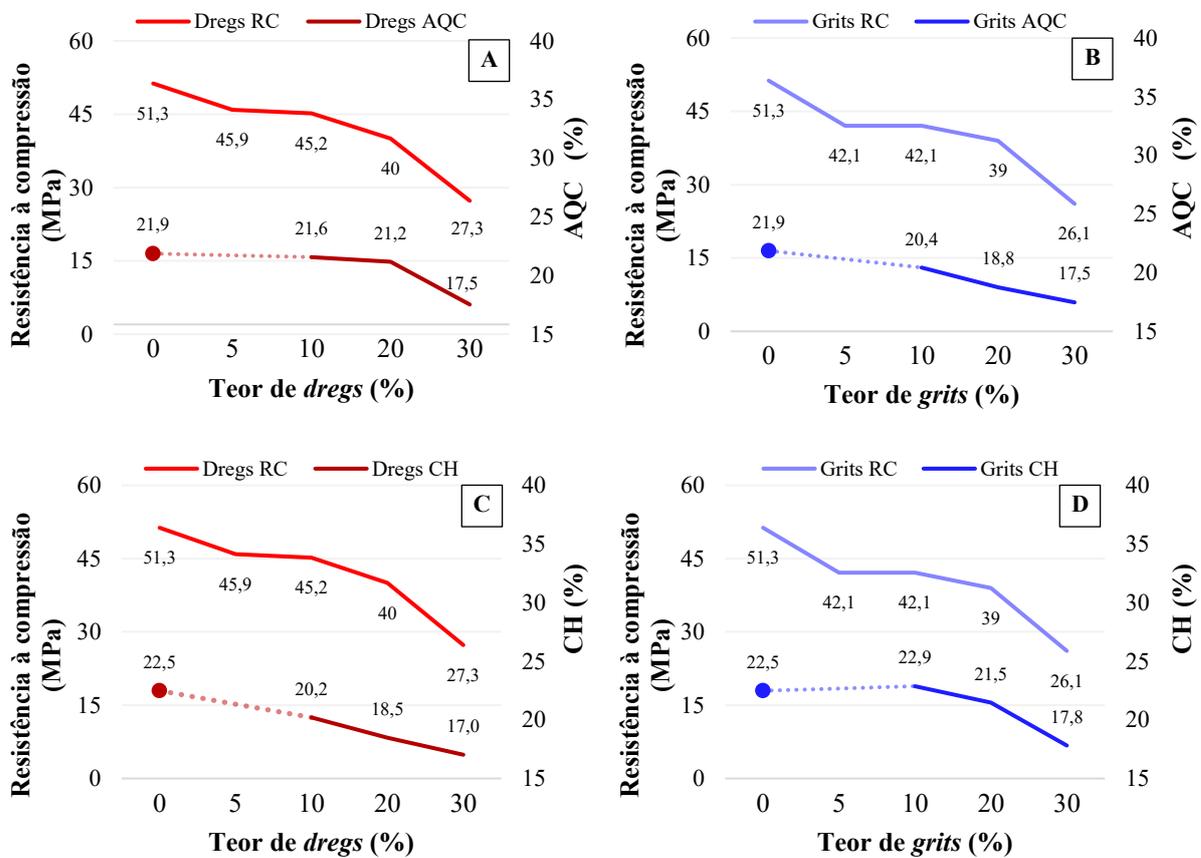
Em relação à substituição do cimento Portland por *grits*, todas argamassas apresentaram resistência à compressão inferior à de referência nas idades analisadas.

Torres *et al.* (2020) avaliaram a substituição parcial de clínquer pelos resíduos *dregs* e *grits* para produção de cimento Portland. Aos 28 dias, a resistência à compressão das matrizes foi inferior à de referência, exceto para os teores de 2,5 e 10% de *grits*, 30,25MPa e 29,6MPa respectivamente, apresentaram resistência similar a matriz de referência (30,95 MPa). Esse comportamento foi diferente dos resultados obtidos nesta pesquisa, ambos os teores (5% e 10%) apresentaram mesmo valor de resistência, com redução de 18% em relação à referência.

A influência do teor dos resíduos, *dregs* e *grits*, no teor de água quimicamente combinada e hidróxido de cálcio determinados no item 5.2.3. e conseqüentemente na resistência à compressão das argamassas estudadas¹² aos 28 dias, é apresentada na Figura 38.

¹² Os teores de AQC e CH para as argamassas confeccionadas com 5% de *dregs* e 5% de *grits* aos 28 dias não foram apresentados, pois os resultados da análise termogravimétrica ainda não foram obtidos.

Figura 38: Resistência à compressão (RC) em função da quantidade de AQC (A e B) e CH (C e D) para as argamassas com diferentes teores de *dregs* e *grits* aos 28 dias



Fonte: A autora (2022).

O comportamento da resistência à compressão e do teor de água quimicamente combinada e hidróxido de cálcio, correspondem de modo geral, ao esperado, havendo a diminuição da resistência, dos teores de AQC e CH em função do teor de substituição do cimento aos 28 dias (Tabela 15 e 20).

Na primeira etapa da análise estatística, foram detectados os fatores que exerceram influência significativa na resistência à compressão (variável dependente). O resultado indicou que as variáveis independentes analisadas (idade, teor e tipo de resíduo) exerceram influência significativa na resistência à compressão (Anexo B), no entanto, para se alinhar com o objetivo desta pesquisa, optou-se pela realização da análise considerando o tipo e teor de resíduo como variáveis independentes, nas argamassas aos 28 dias, conforme apresentado na Tabela 21.

Tabela 21: Análise de variância do efeito do tipo e teor de resíduo e idade na resistência à compressão das argamassas aos 28 dias

Efeito	SQ	GL	MQ	F	p
Constante	68268,26	1	68268,26	52248,22	0,000000
Tipo de resíduo	34,17	1	34,17	26,15	0,000012
Teor de resíduo	2361,16	4	590,29	451,77	0,000000
Tipo x Teor	24,16	4	6,04	4,62	0,004343
Erro	44,42	34	1,31		

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados; F: parâmetro de Fisher; P: Nível de significância.

Fonte: A autora (2022)

Visto que o tipo e o teor de resíduo exercem influência sob a resistência à compressão das argamassas (Anexo B), utilizou-se o teste de Duncan para criação de grupos homogêneos em função das classes de resistência, pode-se constatar a formação de cinco grupos (Tabela 22).

Tabela 22: Grupos de argamassas confeccionadas com *dregs* e *grits* com similaridade estatística em termos da resistência à compressão aos 28 dias

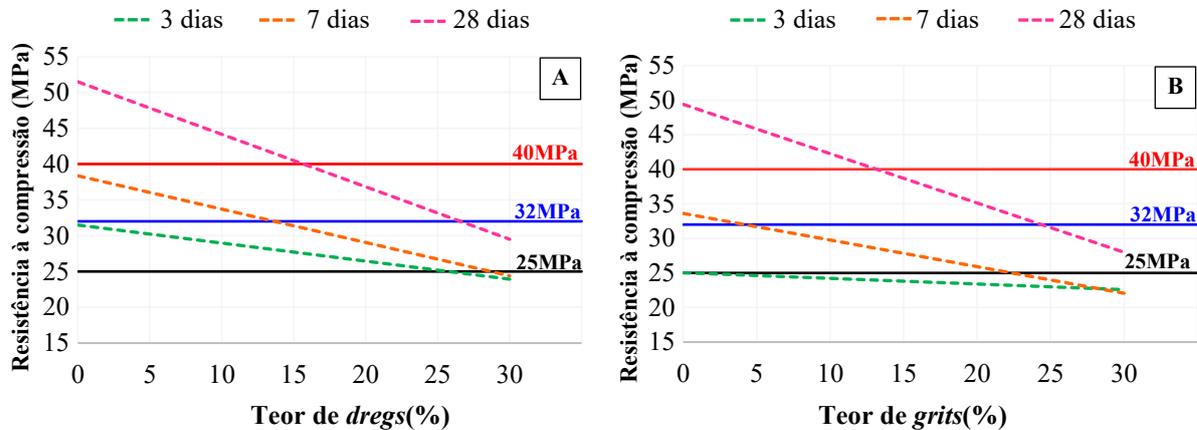
Grupo	Teor de substituição (%)	Tipo de Resíduo	Resistência média (MPa)
1	30	<i>Grits</i>	26,10
	30	<i>Dregs</i>	27,33
2	20	<i>Grits</i>	38,95
	20	<i>Dregs</i>	40,02
3	10	<i>Grits</i>	42,12
	5	<i>Grits</i>	42,13
4	10	<i>Dregs</i>	45,21
	5	<i>Dregs</i>	45,92
5	0	<i>Dregs/Grits</i>	51,29

Fonte: A autora (2022).

Não se constatou diferença estatística em termos de resistência média para os teores de 30% e 20%, com relação ao tipo de resíduo formando dois grupos distintos (1 e 2). Para os teores de 5 e 10%, foram constatadas diferenças estatísticas em termos do tipo de resíduo e não do teor, originando os grupos 3 e 4.

Com os resultados de resistência à compressão das argamassas produzidas, com traço e relação água cimento propostos por norma (ABNT NBR 7215:2019) e com areia não normatizada, foi possível compará-los com as classes de resistência à compressão mínima aos 28 dias dos cimentos disponíveis comercialmente no Brasil (25, 32 e 40 MPa), obtendo-se os teores máximos de substituição do cimento Portland para cada tipo de resíduo (Figura 39), aos quais as resistências determinadas por norma são atingidas.

Figura 39: Classes de resistência à compressão dos cimentos disponíveis no Brasil x resistência das argamassas com 0, 5, 10, 20 e 30% de *dregs* ou *grits*, aos 3, 7 e 28 dias



Fonte: A autora (2022).

Na Tabela 23 são apresentados os teores máximos de incorporação dos resíduos *dregs* e *grits* em substituição parcial do cimento Portland para cada classe de resistência à compressão apresentada pela norma ABNT NBR 16697:2018, obtidos na Figura 38.

Tabela 23: Teor máximo de incorporação dos resíduos *dregs* e *grits*, para argamassas, aos 28 dias, em função da classe de resistência à compressão do cimento Portland.

Classe de resistência (MPa)	Teor máximo de resíduo	
	<i>Dregs</i> (%)	<i>Grits</i> (%)
25	36,1	34,2
32	26,6	24,4
40	15,7	13,2

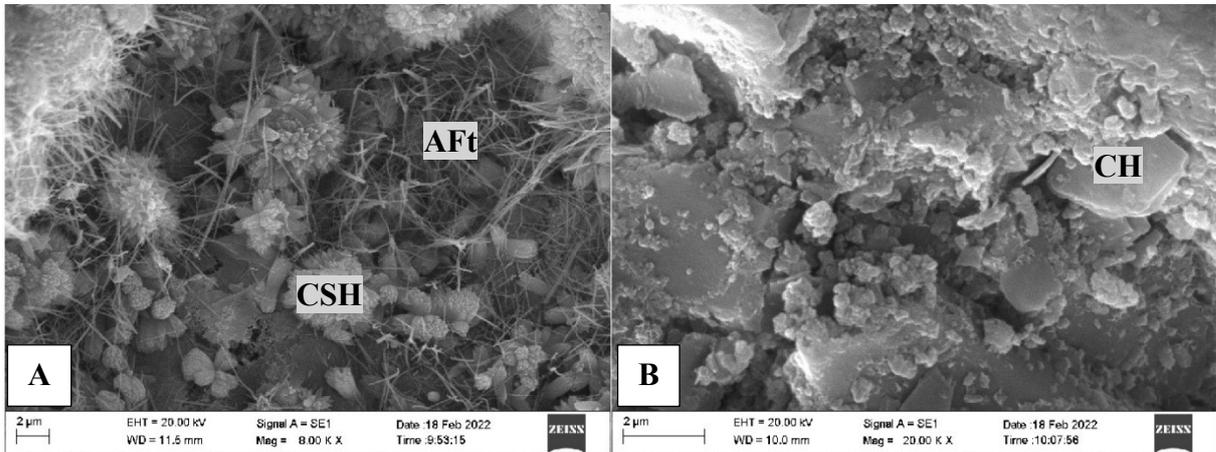
Fonte: A autora (2022).

Pode-se constatar que todas as classes de resistência à compressão podem ser alcançadas com a utilização de *dregs* e *grits* em diferentes teores, possibilitando a substituição do cimento Portland em até 36% de *dregs* ou 34% de *grits* para se obter argamassas com resistência à compressão mínima de 25 MPa aos 28 dias.

6.2.5 Microestrutura

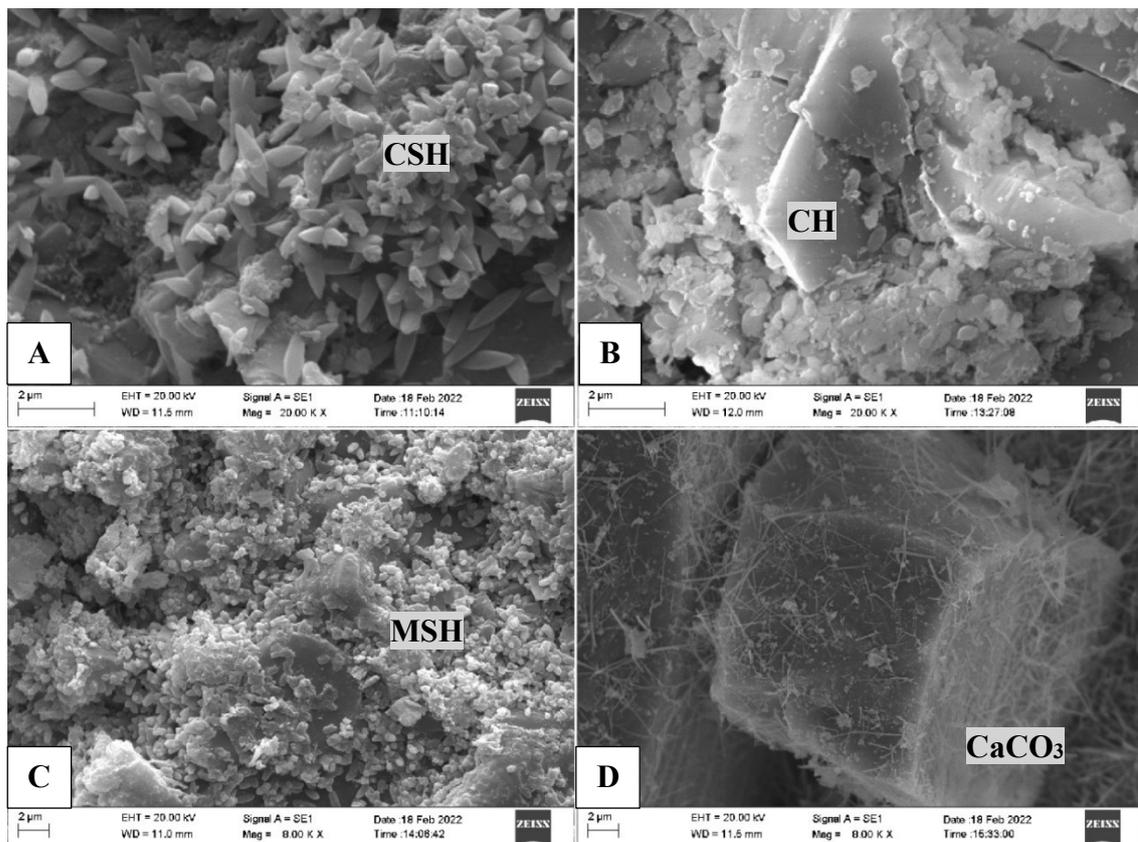
Na Figura 40 apresentam-se as micrografias obtidas para a argamassa de referência com diferentes magnificações. Essas sugerem a formação de produtos hidratados típicos de hidratação do cimento: CSH, CH e etringita (AFt). Na Figura 41 são apresentadas as micrografias obtidas para as argamassas com 5% (A), 10% (B), 20% (C) e 30% (D) de *dregs*.

Figura 40: Micrografia da argamassa de referência com resoluções de 2 μm e magnificação de (A) 8kx e (B) 20kx, respectivamente. Nota-se as fases CSH, CH e etringita



Fonte: A autora (2022).

Figura 41: Micrografias relacionadas às argamassas com 5% (A), 10% (B), 20% (C) e 30% (D) de *dregs* em substituição ao cimento após 28 dias de hidratação (A, B): Resolução de 2 μm e magnificação de 20kx; (C e D): Resolução de 2 μm e magnificação de 8kx

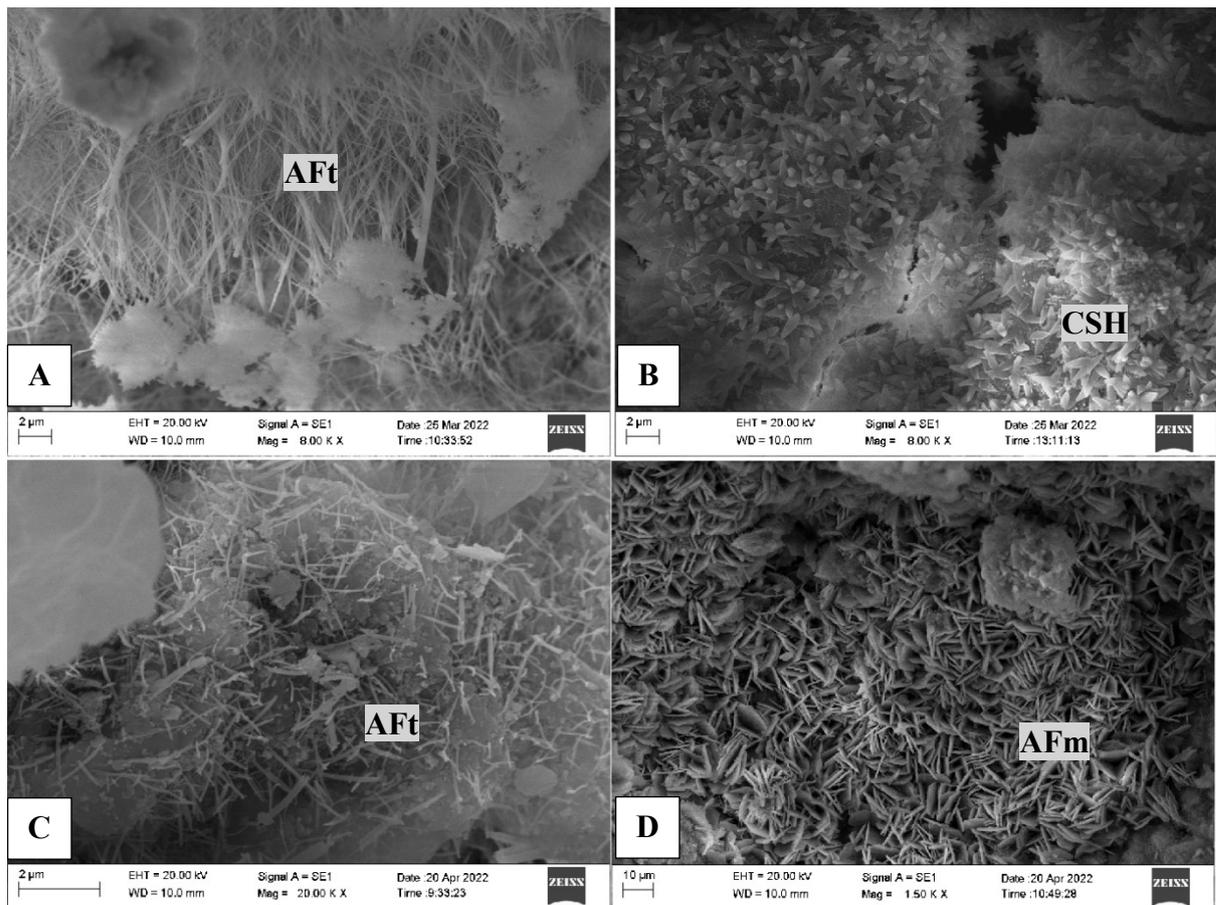


Fonte: A autora (2022).

Por meio da análise das micrografias, pode-se constatar a presença de fases CSH, CH e CaCO_3 nas argamassas confeccionadas com *dregs*, sendo identificado para o teor de 30%, a fase MSH. Segundo Chiang *et al.* (2014), essa fase apresenta morfologia esférica aglomerada. Todas as fases identificadas por MEV foram detectadas no ensaio de DRX (item 5.2.2).

Na Figura 42 apresentam-se as micrografias obtidas para as argamassas com 5% (A), 10% (B), 20% (C) e 30% (D) de *grits*. As micrografias A e B foram obtidas com resolução de 2 μm e magnificação de 8kx, a micrografia C com resolução de 2 μm e magnificação de 20kx e a micrografia D com resolução de 10 μm e magnificação de 1,50kx.

Figura 42: Micrografias relacionadas às argamassas com 5% (A), 10% (B), 20% (C) e 30% (D) de *grits* em substituição ao cimento Portland após 28 dias de hidratação. (A e B): resolução de 2 μm e magnificação de 8kx; (C): resolução de 2 μm e magnificação de 20kx; (D): resolução de 10 μm e magnificação de 1,50kx.



Fonte: A autora (2022).

As fases identificadas nas argamassas com *grits* (Figura 42) correspondem as fases principais da hidratação do cimento Portland, CSH, CH, monossulfoaluminato (AFm) e etringita (AFt), em conformidade com os resultados obtidos pela análise de DRX.

6.2.6 Índice de intensidade de ligante (I_L)

Na Tabela 24 apresenta-se o consumo total de ligante, a resistência à compressão aos 28 dias e o índice de intensidade de ligante para todas as argamassas.

Tabela 24: Índice de intensidade de ligante para as argamassas confeccionadas.

Argamassa	Consumo (kg/m ³)	Resistência (MPa)	IL (kg.m ⁻³ MPa ⁻¹)
REF	635,60	51,3	12,39
D5	603,82	45,9	13,16
D10	572,04	45,2	12,66
D20	508,48	40,0	12,71
D30	444,92	27,3	16,30
G5	603,82	42,1	14,34
G10	572,04	42,1	13,59
G20	508,48	39,0	13,04
G30	444,92	26,1	17,05

Fonte: A autora (2022).

Pode-se constatar o aumento no índice de ligante das argamassas em função do aumento do teor de substituição do cimento Portland por ambos resíduos, principalmente pelos *grits*. O aumento do índice de ligante ocorreu devido à diminuição da resistência à compressão das argamassas. Segundo Daminieli (2010), isso indica que tais argamassas demandariam um maior teor de ligantes para apresentarem o mesmo desempenho mecânico da argamassa de referência, ou seja, possuem menor eficiência.

No entanto, a substituição do cimento Portland pelos resíduos *dregs* e *grits*, permite se obter argamassas com desempenho mecânico que possibilitem aplicações que demandem menor resistência à compressão, o que seria um aspecto favorável do ponto de vista ambiental.

6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

As argamassas confeccionadas com *dregs* apresentaram uma redução no índice de consistência em relação à de referência, sendo intensificada quanto maior o teor de substituição, demandando uma maior quantidade de água para uma determinada consistência. As argamassas com *grits*, apresentaram um aumento no índice de consistência para os teores de 5 e 10%, acarretando no aumento do teor de ar incorporado e redução da massa específica.

O tipo e o teor de resíduo não exerceram influência significativa na absorção por imersão aos 28 dias. Em termos de absorção por capilaridade, por meio do coeficiente de capilaridade foi possível perceber que o tipo de resíduo não promoveu grandes alterações, mas o aumento do teor de substituição promoveu o aumento da capacidade de absorção em todas as argamassas.

No estado endurecido, a presença dos *dregs* propiciou uma redução no módulo de elasticidade dinâmico e na resistência à compressão em relação à argamassa de referência, entretanto, mesmo com esta redução, as argamassas estudadas, atingem as classes de resistência dos cimentos Portland disponíveis comercialmente no Brasil.

A análise estatística, confirmou que tanto o teor, quanto o tipo e a interação tipo de resíduo e teor de resíduo exerceram influência significativa na resistência à compressão. O teste de Duncan mostrou que não houve diferença estatística em termos de resistência média para os teores de 30% e 20% em relação ao tipo de resíduo, mas para os teores de 5 e 10%, o tipo de resíduo foi significativo.

As classes de resistência à compressão apresentadas pela ABNT NBR 16697:2018 podem ser alcançadas com a utilização de *dregs* e *grits* em diferentes teores, possibilitando a substituição do cimento Portland em até 36% de *dregs* ou 34% de *grits* para se obter argamassas com resistência à compressão mínima de 25MPa aos 28 dias.

As micrografias das argamassas foram identificadas as fases CSH, CH, AFt, AFm além do MSH, observado na argamassa com 20% de *dregs* e o CaCO₃, na argamassa com 30% de *dregs*. Esses resultados estão em conformidade com os obtidos no ensaio de DRX (item 5.2.2)

O aumento do índice de intensidade de ligante em função do aumento do teor de substituição do cimento Portland por ambos resíduos, principalmente pelos *grits*, é um indicativo de que as argamassas estudadas demandariam um maior teor de ligantes para apresentarem o mesmo desempenho, se comparado à argamassa de referência.

O presente capítulo apresentou resultados que demonstram potencial técnico para a utilização dos resíduos *dregs* e *grits* como adição mineral. A escolha do tipo e teor de resíduo vai de encontro com as necessidades de cada caso, visto que o tipo e teor influenciam nas propriedades.

7 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o uso dos resíduos *grits* e *dregs* gerados no processo *Kraft* de obtenção de celulose como adição mineral na produção de matrizes cimentícias. Foi feita a moagem em moinho de abrasão Los Angeles, e posteriormente peneiramento na peneira de malha de 75 μ m (ABNT NBR 16697:2018). A maior eficiência e menor consumo energético foi obtida para os tempos de moagem de 150 min. para os *dregs* e 180min. para os *grits*, com 97% e 98% das partículas inferiores a 75 μ m, respectivamente.

Os resíduos foram caracterizados das propriedades químicas e físicas destes, por meio das técnicas de FRX, DRX, TG, MEV além da determinação da massa específica, área superficial específica e dos diâmetros D10, D50 e D90, por meio da técnica de análise dinâmica de imagem.

Pela análise granulométrica, pode-se constatar que o cimento Portland possui diâmetro inferior ao dos *dregs* e *grits*, sendo que 90% das partículas apresentam diâmetro inferior à 61, 34 e 25 μ m para os *dregs*, *grits* e cimento, respectivamente. Em termos de área superficial determinada pelo método BET, os *dregs* apresentaram partículas com maior área superficial se comparado ao cimento Portland (CP-V-ARI) e aos *grits*, devido a maior irregularidade de sua superfície. As dimensões e área superficial dos *dregs* influenciaram diretamente na cinética de hidratação das argamassas confeccionadas com este resíduo.

Pelo ensaio de FRX verificou-se o óxido de cálcio como principal componente existente nos resíduos e no cimento Portland adotado, destacando-se o elevado teor presente nos *grits*, 84% e o teor de magnésio presente nos *dregs*, 15,8%. Por meio de relações molares e dos resultados obtidos pela TG, verificou-se que os *grits* apresentaram teor de carbonato de cálcio igual a 85%, atendendo requisitos normativos para utilização como material carbonático (>75%) (ABNT NBR 16697:2018).

O estudo em pastas mostrou a influência do tipo e teor de resíduo na cinética de hidratação do cimento Portland. A presença dos resíduos afetou a cinética de hidratação das pastas com cimento Portland. O calor total de hidratação foi reduzido em função do aumento do teor de substituição dos resíduos, principalmente pelos *grits*.

No caso dos *dregs*, para todos os teores houve o aumento no período de indução, possivelmente por causa da substituição de partículas mais finas e reativas (cimento) por partículas com dimensões maiores (*dregs*), podendo também ter sido impactado pelo elevado

teor de magnésio existente nos *dregs*. As pastas com 5% e 10% de *dregs* apresentaram maior taxa de aceleração se comparada com a referência, teoricamente devido ao efeito da grande área superficial dos *dregs*.

Para as pastas com *grits*, ocorreu a redução no período de indução nos teores acima de 10% de substituição, possivelmente devido ao efeito de diluição e a presença significativa de cálcio nos *grits*, atingindo mais rapidamente o ponto de saturação da cal e, conseqüentemente, reduzindo o período de indução.

Em termos de taxa de aceleração, houve uma diminuição desta em função do aumento do teor de resíduo, exceto para o teor de 5%, devido ao efeito de diluição. Para a pasta com 5% de *grits*, provavelmente o teor de substituição não foi suficiente para que o efeito de diluição reduzisse a cinética de hidratação do cimento.

Os principais compostos químicos identificados por DRX nas pastas confeccionadas foram CSH, CH, Etringita, monossulfoaluminato e carbonato de cálcio, além da pirssonita para as pastas com 10, 20 e 30% de ambos resíduos, o hemicarboaluminato (G10, G20 e G30) e monocarboaluminato nas pastas confeccionadas com 20 e 30% de *grits* e o sulfato de magnésio hidratado (MSH), nas pastas com 10, 20 e 30% de *dregs*. Alguns destes compostos foram identificados na microscopia eletrônica de varredura sendo eles, o CSH, CH, AFt, AFm além do MSH e CaCO_3 .

As perdas de massa identificadas na análise termogravimétrica para todas argamassas foram referentes a perda da água quimicamente combinada, a desidratação da portlandita e a decomposição do CO_2 . Constatou-se ainda, de modo geral, o aumento do teor de AQC para as argamassas confeccionadas em função da idade e a diminuição deste em função do aumento do teor de substituição, comportamento similar ao da resistência à compressão, visto que os hidratos relacionados à AQC e CH são os principais responsáveis pela resistência mecânica das matrizes.

Por meio de análise estatística, foi constatado que o tipo e o teor de resíduo não exerceram influência significativa sob a absorção por imersão, aos 28 dias, das argamassas confeccionadas. Em termos de absorção por capilaridade, o tipo de resíduo não acarretou em grandes alterações, mas o aumento do teor de substituição promoveu, de modo geral, no aumento da absorção e da velocidade de ascensão capilar.

Para avaliar a influência de tipo e teor de resíduo sob a resistência à compressão das argamassas confeccionadas, realizou-se a análise estatística, detectando-se que tanto o teor,

quanto o tipo e a interação tipo de resíduo e teor de resíduo exerceram influência significativa na resistência à compressão. Dessa forma, pelo teste de Duncan, pode-se constatar que para os teores de 30% e 20%, não se constatou diferença estatística em termos de resistência média, com relação ao teor de resíduo, porém nos teores de 5 e 10%, foram constatadas diferenças estatísticas em termos do tipo de resíduo.

As classes de resistência à compressão apresentadas pela norma ABNT 16697:2018 podem ser alcançadas com a utilização de *dregs* e *grits* em diferentes teores, possibilitando a substituição do cimento Portland em até 36% de *dregs* ou 34% de *grits* para se obter argamassas com resistência à compressão mínima de 25MPa aos 28 dias, possibilitando, em termos de resistência, a utilização destes resíduos como adições minerais.

O aumento do índice de intensidade de ligante em função do aumento do teor de substituição do cimento Portland por ambos resíduos, principalmente pelos *grits*, é um indicativo de que as argamassas estudadas demandariam um maior teor de ligantes para apresentarem o mesmo desempenho, se comparado à argamassa de referência, entretanto, mesmo com a redução da resistência mecânica, pode-se constatar que os resíduos *dregs* e *grits* apresentam grande potencial técnico para uso como adição mineral, em teores distintos. Além de contribuir para a redução na relação clínquer cimento, auxiliando na redução das emissões de gases estufa pelo setor, promovendo maior sustentabilidade no processo de construção.

7.1 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Após a realização da presente pesquisa, foi possível observar a presença de algumas lacunas que ainda necessitam ser estudadas e que são apresentadas como sugestões para a realização de futuras pesquisas, sendo elas:

- Análise da influência do MgO na cinética de hidratação de matrizes cimentícias com *dregs*;
- Análise de diferentes teores de água e aditivo superplastificante no comportamento reológico das argamassas produzidas com *dregs* e *grits*.
- Avaliação da resistência de aderência das argamassas com *dregs* e *grits*;
- Avaliação da durabilidade das argamassas com *dregs* e *grits*.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO DA INDÚSTRIA. **Subsídios para a elaboração de uma estratégia industrial brasileira para economia de baixo carbono**, 2012. Disponível em: https://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/18521/GVces_Nota%20t%C3%A9cnica_cimento.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 13 mai. 2020.
- ALMEIDA, Raquel Duarte de; BRITO, Bruna Luiza Ferreira; ROCHA, Camila Aparecida Abelha; TOLEDO FILHO, Romildo Dias. Efeito da substituição do cimento por fíler calcário na hidratação e propriedades mecânicas de matrizes a base de cimento. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 61., 2019, Fortaleza - CE. **Anais [...]**: IBRACON, 2019. p. 1-14.
- ALVARES, A.N.O.; SANT'ANA ALVARENGA, R.C.S.; FASSONI, D. P.; MOREIRA, M.S.S.; CARVALHO, J.M.F.; REZENDE, A.A.P. Estudo e Avaliação da Adição de Grits em argamassa. *In*: ENCONTRO LATINOAMERICANO DE EDIFICAÇÕES E COMUNIDADES SUSTENTÁVEIS, 21 a 24 out, Curitiba - PR. **Encontro [...]**. Curitiba - PR: Universidade Federal do Paraná, 2013. DOI: 10.12702/978-85-89478-40-3-a042.
- AMORIM, Fausto Rodrigues de. **CO-PROCESSAMENTO DE DREGS EM ARGILA PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA**. 2007. 121 f. () – Programa de Pós Graduação em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos., Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- ANDRADE, Família. **Engenharia no Século XXI – Volume 7**: 2019, 2019. 209 p. DOI: 10.36229/978-85-7042-161-6.
- ARAÚJO JR., Aloízio Geraldo de; DA SILVA, Leandro José; PANZERA, Túlio Hallak; DA SOUZA AZEVEDO, Adriano Galvão; STRECKER, Kurt. Hydration and Dehydration of High Initial Strength Portland Cement Type CP V - ARI. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 106-111, 2016. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.869.106.
- ARCHBOLD, Paul; RUSSELL, Mark; HOEY, Colim. The Potential Use of Ceramic Waste Sludge as a Supplementary Cementitious Material. *In*: CIVIL ENGINEERING RESEARCH, 1., 29 de agosto, Galway, Irlanda. [...], 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13278**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos — Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. 2. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2005^a. 8 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15895**: Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modificado. 1. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. 1. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2017. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. 1. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2018. 16 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. 2. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2005b. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM18**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. 2. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2012. 14 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. 1. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2003. 14 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos — Determinação do índice de consistência. 2. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2016b. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos — Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. 2. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2005c. 13 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR16974**: Agregado graúdo — Ensaio de abrasão Los Angeles. 1. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2021. 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR7215**: Cimento Portland — Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. 2. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2019. 18 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **Guia ABTCP – Fornecedores e Fabricantes**: 2019/2020. São Paulo, 2020. Disponível em: http://www.guiacomprascelulosepapel.org.br/publicador/edicoes_impresas/15.pdf. Acesso em: 10 jun. 2020.

BACARIN, Giovani B.; DOGNANI, Guilherme; DOS SANTOS, Renivaldo J.; MEIRELLES, Maria Genesi; RODRIGUES, Thais Fátima; KLAUCK, Cláudia Regina; RODRIGUES, Marco Antônio Siqueira; JAHNO, Vanusca Dalosto; CABRERA, Flávio C.; JOB, Aldo E. Natural rubber composites with Grits waste from cellulose industry. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 22, n. 4, p. 1126-1139, 2020. PII: 1011. DOI: 10.1007/s10163-020-01011-8.

BADAGHA, Damyanti G.; MODHERA, C. D. Effect of Steel Industry Waste as a Cement Replacement to Produce Sustainable Concrete Considering Strength and Durability. **Practice Periodical on Structural Design and Construction**, v. 24, 2019. DOI: 10.1061/(ASCE)SC.1943-5576.0000423. Disponível em: <https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/%28ASCE%29SC.1943-5576.0000423>. Acesso em: Março 2021.

BASF. **Manual técnico:** Master building solutions., 2014. Disponível em: https://hugepdf.com/download/manual-tecnico-2014_pdf#modals. Acesso em: 21 set. 2020.

BELLO, Roger Hoel; MEZARоба, Giovano; CORREIA, Sivaldo Leite; SCHACKOW, Adilson. Caracterização microestrutural de concretos com e sem resíduo da indústria de papel e celulose em substituição parcial ao Cimento Portland. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA*, 60., 15 a 18 de maio de 2016, Águas de Lindóia. **Anais [...]**, 2016. p. 810-819.

BERNARD, Ellina; LOTHENBACH, Barbara; LE GOFF, Fabien; POCHARD, Isabelle; DAUZÈRES, Alexandre. Effect of magnesium on calcium silicate hydrate (C-S-H). **Cement and Concrete Research**, v. 97, p. 61-72, 2017. PII: S0008884616312091. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.03.012.

BITTENCOURT, Nathalia Leite; BACARIN, Giovani Boaventura; PAIVA, Fabio Friol; DOGNANI, Guilherme; SANTOS, Renivaldo José; JOB, Aldo Eloizo; CABRERA, Flávio Camargo. Natural rubber composites reinforced with Dregs residue from cellulose Kraft industry. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, United States, v. 36, n. 2, p. 102-114, 2019. DOI: 10.1177/1477760619895004.

CAMPOS, Edison da Silva; FOELKEL, Celso. **A evolução tecnológica do setor de celulose e papel no Brasil**. 1ª edição. São Paulo.: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2016. 228 p.

CARASEK, Helena. Argamassas. *In: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais***. 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2010, v. 1. p. 893-943.

CARVALHO, José Maria Franco de; CAMPOS, Paula Anunciação Matias; DEFÁVERI, Keoma; BRIGOLINI, Guilherme Jorge; PEDROTI, Leonardo Gonçalves; PEIXOTO, Ricardo André Fiorotti. Low Environmental Impact Cement Produced Entirely from Industrial and Mining Waste. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 2, p. 4018391, 2019. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002617. Disponível em: <https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29MT.1943-5533.0002617>. Acesso em: 15 ago. 2020.

CASTRO, Fernando; VILARINHO, Candida; TRANCOSO, Delfim; FERREIRA, Paula; NUNES, Fernando; MIRAGAIA, Augusto. Utilisation of pulp and paper industry wastes as raw materials in cement clinker production. **International Journal of Materials Engineering Innovation**, v. 1, n. 1, p. 74, 2009. DOI: 10.1504/IJMATEI.2009.024028.

CHIANG, W.-S.; FERRARO, G.; FRATINI, E.; RIDI, F.; YEH, Y.-Q.; JENG, U-S.; CHEN, S.-H.; BAGLIONI, P. Multiscale structure of calcium- and magnesium-silicate-hydrate gels. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 32, p. 12991. DOI: 10.1039/C4TA02479F.

CHIARANI, Renata Piva; FOIATO, Maiara; CARELLI, Jhulis Marina; LOCKSTEIN, Scheila; ZAMPIERI, Lucas Quiocca. Estudo da influência da utilização de resíduos da produção de celulose em concretos autoadensáveis. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CONCRETO*, 61., 15 a 18 de outubro, Fortaleza - CE. [...]: IBRACON, 2019.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose - Série P+L**. São Paulo, 2008. 50 p.

CUSMA, Daniel Fernandes. **Compósitos à base de Resíduos da Recuperação química da produção de Kraft de celulose**. 2015. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

DAMINELI, B. L.; KEMEID, F. M.; AGUIAR, P. S.; JOHN, V. M. **Measuring the ecoefficiency of cement use**. *Cement and Concrete Composites* 32, 555–562 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.07.009>.

DAMINELI, Bruno Luís; JOHN, Vanderley Moacyr. Developing Low CO₂ Concretes: Is Clinker Replacement Sufficient? The Need of Cement Use Efficiency Improvement. **Key Engineering Materials**, Switzerland, v. 517, p. 342-351, 2012. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.517.342.

DESTEFANI, André Zotelle; SANTOS, M. M.; HOLANDA, José Nilson Franco de. Caracterização e avaliação do resíduo grits da indústria de celulose. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS*, 19., 21 a 25 de novembro, Campos do Jordão. [...]: CBECiMat, 2010. p. 652-659.

DHANDAPANI, Yuvaraj; SANTHANAM, Manu; KALADHARAN, Gopakumar; RAMANATHAN, Sivakumar. Towards ternary binders involving limestone additions — A review. **Cement and Concrete Research**, v. 143, p. 106396, 2021. PII: S0008884621000454. DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106396.

ELEUTÉRIO, Rafael Vidal. **Desenvolvimento de geopolímeros a base de metaculim incorporando resíduos da indústria de papel e celulose**. 2018. 100 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **A indústria de papel e celulose no brasil e no mundo: Panorama geral**, 2022. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper_EPE+IEA_Portugu%C3%AAs_2022_01_25_IBA.pdf.

EUROPEAN CEMENT RESEARCH ACADEMY. **High limestone content in cement: An important step towards decarbonisation**. Fev. 2021, 2021. Disponível em: <https://ecra-online.org/newsletters/high-limestone-content-in-cement-an-important-step-towards-decarbonisation/>. Acesso em: 22 out. 2021.

FARAGE, Rogério Machado Pinto; SILVA, Cláudio Mudadu; PASSOS REZENDE, Ana Augusta; LELIS LEAL DE SOUZA, José João; TEIXEIRA DE MATOS, Antônio; VINHA ZANUNCIO, Antonio José. Intermediate covering of municipal solid waste landfills with alkaline grits, dregs and lime mud by-products of kraft pulp production. **Journal of Cleaner Production**, Netherlands, v. 239, p. 1-8, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.117985.

FERNANDEZ, L.; ALONSO, C.; ANDRADE, C.; HIDALGO, A. The interaction of magnesium in hydration of C3S and CSH formation using ^{29}Si MAS-NMR. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 17, p. 5772-5783, 2008. PII: 2889. DOI: 10.1007/s10853-008-2889-2.

GARCIA, Maria Luz da; SOUSA-COUTINHO, Joana. Grits as a partial cement replacement for concrete. *In: SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE SUSTAINABLE CONSTRUCTION MATERIALS AND TECNOLOGIES*, 28 a 30 jun 2020, Ancona, Italy. **Conferência** [...]: Coventry University and The University of Wisconsin Milwaukee Centre for By-products Utilization, 2010.

GARTNER, E. M.; YOUNG, J. F.; DAMIDOT, D. A.; JAWED. I. Hydration of Portland cement. *In: BENSTED, J.; BARNES, P. Structure and Performance of Cements*. London: Spon Press, 2002. 57-113.

GHASEMI, Y.; EMBORG, M.; CWIRZEN, A. Exploring the relation between the flow of mortar and specific surface area of its constituents. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 492-501. PII: S0950061819307494. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.260.

GEMELLI, Enori; CAMARGO, Nelson Heriberto Almeida; BRESCANSIN, Janaína. Evaluation of paper industry wastes in construction material applications. **Materials Research**, v. 4, n. 4, p. 297-304, 2001. PII: S1516-14392001000400013. DOI: 10.1590/S1516-14392001000400013.

GLOBAL CEMENT AND CONCRETE ASSOCIATION. Concrete Future: **The GCCA 2050 Cement and concrete Industry Roadmap for Net Zero Concrete**. Outubro 2021. Londres, Reino Unido, 2021. Disponível em: <https://gccassociation.org/concretefuture/wp-content/uploads/2021/10/GCCA-Concrete-Future-Roadmap-Document-AW.pdf>. Acesso em: fev 2022

GOMES, Fabiana Aparecida. **Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de Pinus taeda**. 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado em recursos florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

GONÇALVES, Olívia Cristina Ramalhosa. **Valorização de resíduos da indústria de celulose por geopolimerização**. 2014. 155 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro.

GONÇALVES, T.; SILVA, R. V.; BRITO, J. de; FERNÁNDEZ, J. M.; ESQUINAS, A. R. Hydration of Reactive MgO as Partial Cement Replacement and Its Influence on the Macroperformance of Cementitious Mortars. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, p. 1-12, 2019. PII: 9271507. DOI: 10.1155/2019/9271507.

HARRISSON, Arthur Michael. **Constitution and Specification of Portland Cement**, p. 87-155. DOI: 10.1016/B978-0-08-100773-0.00004-6.

HOPPE FILHO, Juarez; GOBBI, Andressa; PEREIRA, Eduardo; QUARCIONI, Valdecir Angelo; MEDEIROS, Marcelo Henrique Farias de. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 3, 2017. PII: S1517-70762017000300422. DOI: 10.1590/s1517-707620170003.0206.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Cenários IBÁ: 1º trimestre de 2022, 2022^a**. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/cenarios/69cenarios.pdf>. Acesso em: 13 jun. 2022.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório Anual 2021, 2022b**. Disponível em: <https://www.iba.org/publicacoes/relatorios>.

IPCC, 2021: CLIMATE CHANGE 2021: THE PHYSICAL SCIENCE BASIS.: Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [...], 2021. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/#outreach>. IPCC. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Climate Change 2022: Impacts, adaptation and vulnerability**. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2022. 3676 p. DOI: 10.1017/9781009157926. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg2/>. Acesso em: 18 mai. 2022.

JOLICOEUR, Carmel; SIMARD, Marc-André. Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, 2-3, p. 87-101, 1998. PII: S0958946597000620. DOI: 10.1016/S0958-9465(97)00062-0.

KÜÇÜK, Mehmet Emin; KINNARINEN, Teemu; TIMONEN, Juha; MULARI, Olli; HÄKKINEN, Antti. Characterisation of Industrial Side Streams and Their Application for the Production of Geopolymer Composites. **Minerals**, v. 11, n. 6, p. 593, 2021. PII: min11060593. DOI: 10.3390/min11060593.

MARCELINO, Thamires Ohana Araújo de Carvalho. **Modelagem e Simulação da etapa de Caustificação do Processo Kraft de Extração de Celulose**. 2019. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

MARTÍNEZ-LAGE, Isabel; VELAY-LIZANCOS, Miriam; VÁZQUEZ-BURGO, Pablo; RIVAS-FERNÁNDEZ, Marcos; VÁZQUEZ-HERRERO, Cristina; RAMÍREZ-RODRÍGUEZ, Antonio; MARTÍN-CANO, Miguel. Concretes and mortars with waste paper industry: Biomass ash and dregs. **Journal of environmental management**, v. 181, p. 863-873, 2016. Journal Article. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.06.052. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716304182>). Acesso em: 23 jun. 2020.

MARTINS, Fernanda Machado; MARTINS, Joaniel Munhoz; FERRACIN, Luiz Carlos; DA CUNHA, Carlos Jorge. Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. **Journal of hazardous materials**, v. 147, 1-2, p. 610-617, 2007. Journal Article. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.057.

MATSCHER, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 551-558. PII: S0008884606002614. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.10.013.

MÄKITALO, Maria; MAURICE, Christian; JIA, Yu; ÖHLANDER, Björn. Characterization of Green Liquor Dregs, Potentially Useful for Prevention of the Formation of Acid Rock Drainage. **Minerals**, v. 4, n. 2, p. 330-344, 2014. PII: min4020330. DOI: 10.3390/min4020330.

MATOS, Ana Mafalda; SOUSA-COUTINHO, Joana. ASR and sulphate performance of mortar containing industrial waste. **Structural Concrete**, v. 17, n. 1, p. 84-95, 2016. DOI: 10.1002/suco.201400095.

MEDEIROS, Marcelo Henrique Farias de; SOUZA, Diego Jesus; HOPPE FILHO, Juarez; ADORNO, Cleber S.; QUARCIONI, Valdecir Angelo; PEREIRA, Eduardo. Resíduo de cerâmica vermelha e filler calcário em composto de cimento Portland: efeito no ataque por sulfatos e na reação álcali-sílica. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 2, p. 282-300, 2016. DOI: 10.1590/S1517-707620160002.0028. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-7076scricv000200282&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 10 jun. 2020.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, Paulo Jose Melaragno; HELENE, Paulo R. L.; PAULON, Vladimir Antonio. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. 1. ed. São Paulo: Ibracon, 2008. xxviii, 674 p +.

MELLER, Joana Gomes. **Obtenção de clínquer de baixa energia a partir de resíduos da indústria de papel e celulose**. 2017. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

MENDES, Beatryz Cardoso; ALVARENGA, Rita de Cássia Silva Sant’Ana; FASSONI, Délio Porto; PEDROTI, Leonardo Gonçalves; J.C.L. RIBEIRO, José Carlos Lopes. Produção de clínquer belítico a partir de resíduos das indústrias de celulose e granito. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60., 15 a 18 de maio de 2016, Águas de Lindóia. **Anais [...]**, 2016. p. 769-778.

MENDONÇA, Arlan do Carmo. **Incorporação do resíduo grits na produção de argamassa para uso na construção civil**. 2018. 148 f. Dissertação (Magister Scientiae) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 2018.

MODOLO, Regina Célia Espinosa. **Valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil**. 2006. 119 f. Dissertação (Mestre em Gestão Ambiental e Valorização de Resíduos) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Aveiro, Aveiro. Portugal.

MOURA, Alexandre Amado de. **Argamassa com substituição parcial do cimento por resíduos industriais**. 2018. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) –

Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

MYMRIN, Vsévolod; CUSMA, Daniel F.; NAGALLI, André; PICHORIM, Andréia; CATAI, Rodrigo E.; PAWLOWSKY, Urivald. New compositions of the materials from cellulose industry wastes. **Clean Technologies and Environmental Policy**, Germany, v. 18, p. 2007-2017, 2016. DOI: 10.1007/s10098-016-1129-8.

MYMRIN, Vsevolod; PEDROSO, Cleber L.; PEDROSO, Daniela E.; AVANCI, Monica A.; MEYER, Stephanie A.S.; ROLIM, Paulo H.B.; ARGENTA, Marco A.; PONTE, Maria J.J.; GONÇALVES, Alexandre J. Efficient application of cellulose pulp and paper production wastes to produce sustainable construction materials. **Construction and Building Materials**, v. 263, p. 120604, 2020. PII: S095006182032609X. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120604.

NOVAIS, Rui M.; CARVALHEIRAS, João; SENFF, Luciano; SEABRA, Maria P.; PULLAR, Robert C.; LABRINCHA, João A. In-depth investigation of the long-term strength and leaching behaviour of inorganic polymer mortars containing green liquor dregs. **Journal of Cleaner Production**, Netherlands, v. 220, p. 630-641, 2019. PII: S0959652619305694. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.02.170.

NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). Pocket guide to chemical hazards. 2019. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/npgd0093.htm>. Acesso em: Setembro 2022.

NYANTAKYI, Emmanuel Kwesi; OBIRI-YEBOAH, Abena; MOHAMMED, Ghadafi Abdullahi; DOMFEH, Martin Kyereh; OBENG-AHENKORA, Nana Kwame. Partial Replacement of Cement with Glass Bottle Waste Powder in Concrete for Sustainable Waste Management: A Case Study of Kumasi Metropolitan Assembly, Ashanti Region, Ghana. **Journal of Civil Engineering Research**, v. 10, p. 29-38, 2020. DOI: 10.5923/j.jce.20201002.01.

OEY, Tandré; KUMAR, Aditya; BULLARD, Jeffrey W.; NEITHALATH, Narayanan; SANT, Gaurav. The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Surface Area on Cementitious Reaction Rates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 6, p. 1978-1990. Scherer, G. (Editor). DOI: 10.1111/jace.12264.

OLIVEIRA, Leandro. **Avaliação da utilização de resíduos grits da indústria de papel e celulose na produção de ligantes álcali ativado**. 2022. 126 f. Dissertação (), Universidade Federal de Uberlândia. UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, Uberlândia - MG. DOI: 10.14393/ufu.di.2022.253. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/35168>.

OLIVEIRA, Kamilla Almeida; NAZÁRIO, Bruna Inácio; OLIVEIRA, Antonio Pedro Novaes de; HOTZA, Dachamir; RAUPP-PEREIRA, Fabiano. Industrial Wastes as Alternative Mineral Addition in Portland Cement and as Aggregate in Coating Mortars. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 358-364, 2017. PII: S1516-14392017000800358. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2016-1139.

PEDROSO, Cleber Luis. **Compósitos à base de rejeito do minério de ferro, resíduo de concreto, resíduos da produção de celulose e resíduo da produção da cal.** 2020. 147 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná., Curitiba - PR.

POYKIO, Risto; DAHL, Olli; NURMESNIEMI, Hannu; WATKINS, Gary. Chemical fractionation of NPEs in slaker grits for environmental risks assessment. **Journal of Environmental and Occupational Science**, v. 4, n. 1, p. 22, 2015. DOI: 10.5455/jeos.20150114041516.

QUINA, Margarida J.; PINHEIRO, Carolina T. Inorganic Waste Generated in Kraft Pulp Mills: The Transition from Landfill to Industrial Applications. **Applied Sciences**, v. 10, n. 7, p. 2317, 2020. PII: app10072317. DOI: 10.3390/app10072317.

ROLIM, Paulo Henrique Borba. **Compósitos para a construção civil com base em resíduos industriais dos processos de mineração de ferro, papel e celulose, entulhos e produção de cal.** 2022. 145 f. Tese (Doutorado em engenharia civil), Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Curitiba - PR.

RIBEIRO, Alcidio Pinheiro. **Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos.** 2010. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

RODRIGUES, L. R.; FRANCISCO, M. A. C. O.; SAGRILLO, Viviana Possamai Della; LOUZADA, Delsivia Machado; ENTRINGER, José Marcos Stelzer. Caracterização de resíduos sólidos da indústria de celulose tipo kraft visando sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22., 06 a 10 de novembro, Natal - RN. [...]: CBECiMat, 2010. p. 751-760.

SAELI, Manfredi; SENFF, Luciano; TOBALDI, David M.; SEABRA, Maria Paula; LABRINCHA, João A. Novel biomass fly ash-based geopolymeric mortars using lime slaker grits as aggregate for applications in construction: Influence of granulometry and binder/aggregate ratio. **Construction and Building Materials**, v. 227, p. 116643-116652, 2019. PII: S0950061819320537. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.08.024.

SANTOS, Verônica Ribeiro dos; CABRELON, Marcelo Dezena; TRICHÊS, Eliandra de Sousa; QUINTEIRO, Eduardo. Green liquor dregs and slaker grits residues characterization of a pulp and paper mill for future application on ceramic products. **Journal of Cleaner Production**, Netherlands, v. 240, p. 1-7, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118220.

SCRIVENER, Karen; SNELLINGS, Ruben; LOTHENBACH, Barbara. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials.** 1st. Boca Raton: CRC Press, 2016. 540p.

SELIG, Ernest T.; RONER, Carl J. Effects of Particle Characteristics on the behavior of Granular Material. **TRANSPORTATION RESEARCH RECORD**, v. 2987/1131, p. 1-6, 1987.

SEYYEDALIPOUR, Seyyedeh Fatemeh; KEBRIA, Daryosh Yousefi; MALIDARREH, Nima Ranjbar; NOROUZNEJAD, Ghasem. Study of Utilization of Pulp and Paper Industry Wastes in Production of Concrete. **Journal of Engineering Research and Applications**, v. 4, p. 115-122, 2014. Disponível em: http://ijera.com/papers/Vol4_issue1/Version%203/S4103115122.pdf. Acesso em: 21 ago. 2020.

SILVA JÚNIOR, Walter Sidronio da. **Estudo para a utilização de resíduo da fabricação de papel na construção rodoviária**. 2010. 210 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Transportes, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). **ROADMAP tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050**. Rio de Janeiro: SNIC, 2019. 64 p. Disponível em: <http://snic.org.br/noticias-ver.php?id=28>. Acesso em: 24 mar. 2020.

SIQUEIRA, F. B.; HOLANDA, J. N. F. Reuse of grits waste for the production of soil—cement bricks. **Journal of environmental management**, v. 131, p. 1-6, 2013. Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.09.040.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO. **Relatório setorial - Balanço 2021: Vendas de cimento crescem 6,6% em 2021**. dez 2021, 2022. Disponível em: <https://snic.org.br/assets/pdf/resultados-preliminares/1641934762.pdf>. Acesso em: março 2022.

TORRES, Caio Moreira Miquelino Eleto. **Incorporação de dregs e grits de fábricas de polpas celulósica Kraft ao clínquer para a produção de cimento Portland**. 2016. 108 f. Dissertação (Magister Scientiae) – Programa de Pós Graduação em Ciência Ambiental, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 2016.

TORRES, Caio Moreira Miquelino Eleto; SILVA, Claudio Mudadu; PEDROTI, Leonardo Gonçalves; FERNANDES, Wellington Emilio Hilarino; BALLOTIN, Fabiane Carvalho; ZANUNCIO, Antonio José Vinha. Dregs and grits from kraft pulp mills incorporated to Portland cement clinker. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, Japan, v. 22, n. 3, p. 851-861, 2020. PII: 983. DOI: 10.1007/s10163-020-00983-x.

TORRES, Samanta O. A.; CARVALHO, José Maria Franco de; ALVARENGA, RITA DE CÁSSIA S. S.; PEDROTI, Leonardo Gonçalves; BRIGOLINI, Guilherme Jorge; PEIXOTO, Ricardo André Fiorotti. Utilização de finos de dregs na produção de concretos. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 59., Outubro - Novembro de 2017, Bento Gonçalves - RS. **Anais [...]**: IBRACON, 2017. p. 1-13.

ULUSOY, Ugur. Quantifying of particle shape differences of differently milled barite using a novel technique: Dynamic image analysis. **Materialia**, v. 8, p. 100434, 2019. PII: S2589152919302303. DOI: 10.1016/j.mtla.2019.100434.

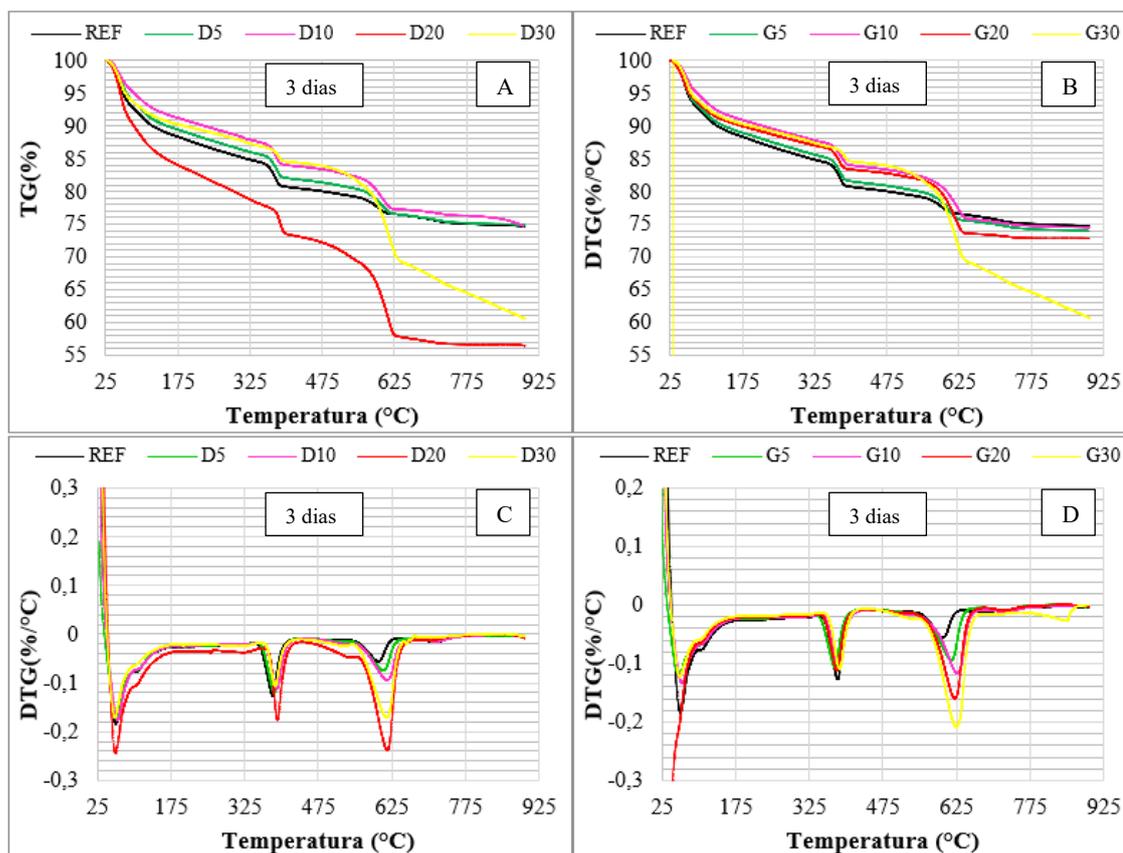
WOLFF, Eliane. **O uso do lodo de estação de tratamento de água e resíduos da indústria de celulose (dregs, grits e lama de cal) na produção de cerâmica vermelha.** 2008. 188 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

ZANELLA, Bruno Pavanelli; TRANNIN, ISABEL CRISTINA DE BARROS. Recycling residues from the pulp and paper industries in the civil construction. **Electronic Journal of Geotechnical Engineering (EGJE)**, United States, v. 20.3, p. 1115-1128, 2015. Acesso em: 13 jul. 2020.

ZHENG, Liu; XUEHUA, Cui; MINGSHU, Tang. Hydration and setting time of MgO-type expansive cement. **Cement and Concrete Research**. China, v. 22, p. 1-5, 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90129-J](https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90129-J).

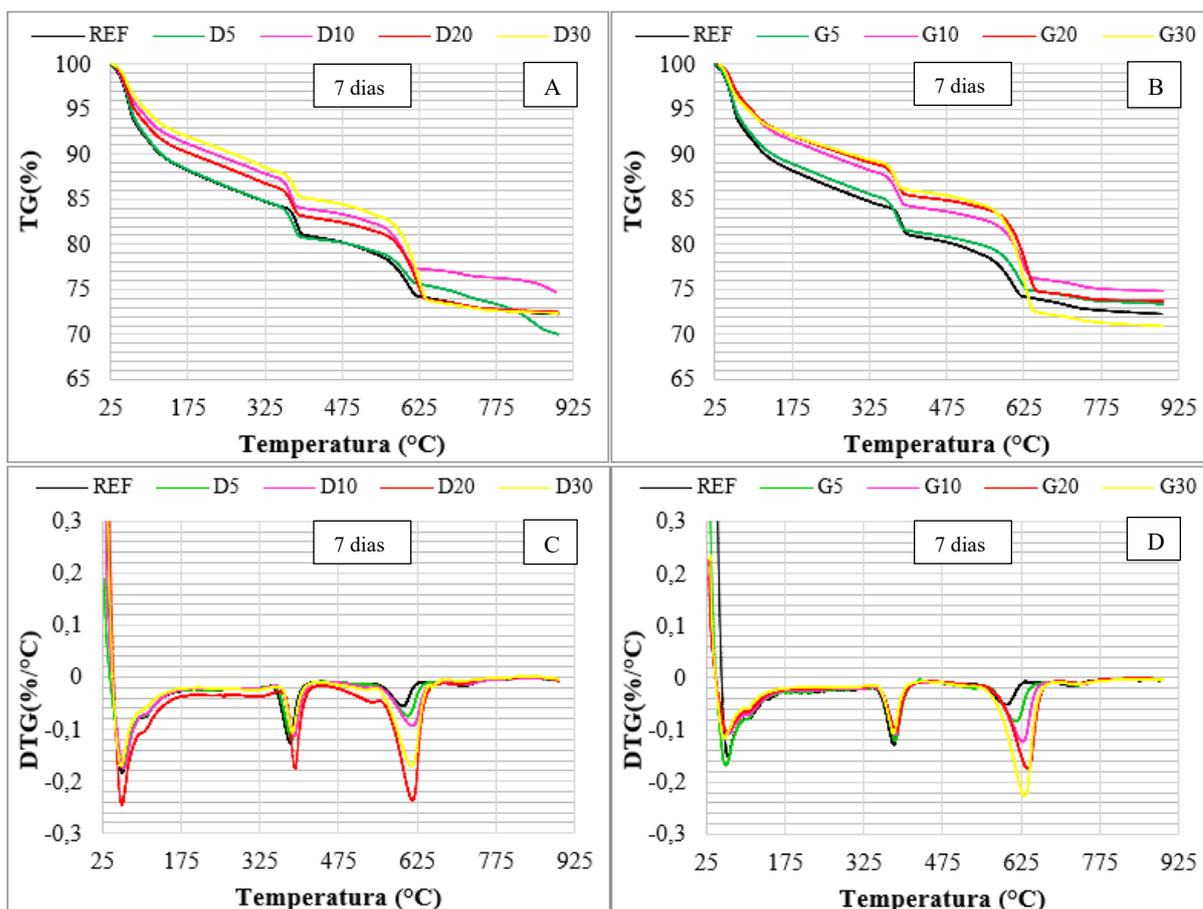
APÊNDICE A

Figura A.1: Curva termogravimétrica TG (A e B) e DTG (C e D) das pastas com *dregs* (à esquerda) e *grits* (à direita) aos 3 dias



Fonte: A autora (2022).

Figura A.2: Curva termogravimétrica TG (A e B) e DTG (C e D) das pastas com *dregs* (à esquerda) e *grits* (à direita) aos 7 dias



Fonte: A autora (2022).

Tabela A.1: Temperatura dos picos e massa residual das amostras para todas pastas e idades

Pasta	Idade	Temperatura (°C)			Massa residual (mg)
		Pico 01	Pico 02	Pico 03	
REF	3	61,05	380,79	594,05	3,944
	7	61,75	388,63	610,82	3,586
	28	62,07	384,57	617,09	4,698
D5	3	60,47	384,04	604,47	4,157
	7	61,33	391,80	619,20	3,486
	28*	-	-	-	-
D10	3	62,04	388,81	619,27	4,271
	7	67,05	383,07	610,71	3,626
	28	61,23	377,45	608,56	4,438
D20	3	62,62	389,90	614,97	4,427
	7	54,43	387,29	618,61	4,548
	28	61,13	389,60	625,20	450,90
D30	3	58,05	383,99	615,55	3,049
	7	57,03	382,87	625,76	4,563

	28	61,77	394,59	636,36	4,295
G5	3	64,10	384,91	613,23	3,984
	7	59,50	380,58	621,26	4,365
	28*	-	-	-	-
	3	62,02	384,31	626,63	4,686
G10	7	62,72	381,22	628,86	5,509
	28	62,74	387,34	623,87	4,654
	3	55,21	378,82	620,46	3,312
G20	7	63,91	384,68	635,06	5,468
	28	64,40	380,45	630,75	4,458
	3	60,78	385,34	620,91	2,958
G30	7	52,63	380,34	616,68	2,610
	28	57,25	386,22	636,71	5,468

Fonte: A autora (2022).

APÊNDICE B

Tabela B.1: Análise de variância do efeito do tipo, teor de resíduo e idade na resistência à compressão das argamassas estudadas.

Efeito	SQ	GL	MQ	F	p
Modelo	135463,10	1	135463,10	101902,60	0,000000
Tipo de resíduo	356,90	1	356,90	268,50	0,000000
Teor de resíduo	2727,00	4	681,80	512,90	0,000000
Idade	5046,10	2	2523,00	1898,00	0,000000
Tipo de resíduo x Teor	282,90	4	70,70	53,20	0,000000
Tipo de resíduo x Idade	39,10	2	19,60	14,70	0,000002
Teor x Idade	959,60	8	119,90	90,20	0,000000
Tipo de resíduo x Teor x Idade	104,10	8	13,00	9,80	0,000000
Erro	150,2	113	1,3		

Fonte: A autora (2022).

Tabela B.2: Teste de Duncan para as argamassas com *dregs* e *grits* aos 28 dias.

Resíduo	Teor (%)	Resistência média da classe (MPa)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		51,290	45,916	45,211	40,021	27,332	51,290	42,128	42,116	38,950	26,105
<i>Dregs</i>	0		0,000062	0,000054	0,000022	0,000018	1,000000	0,000032	0,000027	0,000019	0,000017
<i>Dregs</i>	5	0,000062		0,386016	0,000032	0,000022	0,000120	0,000114	0,000119	0,000027	0,000019
<i>Dregs</i>	10	0,000054	0,386016		0,000054	0,000027	0,000062	0,000066	0,000746	0,000032	0,000022
<i>Dregs</i>	20	0,000022	0,000032	0,000054		0,000062	0,000027	0,017041	0,013533	0,191019	0,000054
<i>Dregs</i>	30	0,000018	0,000022	0,000027	0,000062		0,000019	0,000032	0,000054	0,000120	0,135665
<i>Grits</i>	0	1,000000	0,000120	0,000062	0,000027	0,000019		0,000054	0,000032	0,000022	0,000018
<i>Grits</i>	5	0,000032	0,000114	0,000066	0,017041	0,000032	0,000054		0,987660	0,000697	0,000027
<i>Grits</i>	10	0,000027	0,000119	0,000746	0,013533	0,000054	0,000032	0,987660		0,000595	0,000032
<i>Grits</i>	20	0,000019	0,000027	0,000032	0,191019	0,000120	0,000022	0,000697	0,000595		0,000062
<i>Grits</i>	30	0,000017	0,000019	0,000022	0,000054	0,135665	0,000018	0,000027	0,000032	0,000062	

Fonte: A autora (2022).