



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



**CECILIA PRADO DE OLIVEIRA**

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DREGS DA INDÚSTRIA DE  
PAPEL E CELULOSE PARA A PRODUÇÃO DE LIGANTES  
ÁLCALI-ATIVADOS**

Uberlândia, 2023

**CECILIA PRADO DE OLIVEIRA**

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DREGS DA INDÚSTRIA DE  
PAPEL E CELULOSE PARA A PRODUÇÃO DE LIGANTES  
ÁLCALI-ATIVADOS**

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

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Leila Aparecida de Castro Motta

Uberlândia, 2023

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

O48  
2023 Oliveira, Cecília Prado de, 1995-  
UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DREGS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E  
CELULOSE PARA A PRODUÇÃO DE LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS  
[recurso eletrônico] / Cecília Prado de Oliveira. -  
2023.

Orientadora: Leila Aparecida de Castro Motta.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de  
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Civil.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.242>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

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

CDU: 624

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



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Civil				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 292, PPGEC				
Data:	18 de agosto de 2023	Hora de início:	14h 30min	Hora de encerramento:	16h 10min
Matrícula do Discente:	12112ECV008				
Nome do Discente:	Cecília Prado de Oliveira				
Título do Trabalho:	Utilização de resíduos dregs da indústria de papel e celulose para a produção de ligantes álcali-ativados				
Área de concentração:	Construção Civil, Estruturas e Geotecnia				
Linha de pesquisa:	Construção Civil				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Inovação em materiais de construção civil				

Reuniu-se, em sessão pública por webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, assim composta pelos Professores Doutores: Cleber Marcos Ribeiro Dias - UFBA, Eliane Betânia Carvalho Costa - UFU e Leila Aparecida de Castro Motta, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Leila Aparecida de Castro Motta, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da 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 **Leila Aparecida de Castro Motta, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/08/2023, às 16:16, 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 **Eliane Betânia Carvalho Costa, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/08/2023, às 16:18, 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 **Cleber Marcos Ribeiro Dias, Usuário Externo**, em 22/08/2023, às 10:06, 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](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4687716** e o código CRC **1A793475**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por guiar minha vida e me conceder incontáveis graças, inclusive a oportunidade de realizar mais este sonho.

A minha família e amigos pelo apoio e compreensão. Especialmente, agradeço a minha mãe por toda ajuda, pela disponibilidade a cada mensagem que eu enviava perguntando “esse parágrafo está bom?” e por sempre estar ao meu lado de tantas maneiras.

A minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Leila Aparecida de Castro Motta, pela parceria e incentivo, por todas as ideias e conselhos, e pela sabedoria ao me orientar em momentos de tomada de decisão.

Aos técnicos da FECIV, especialmente Cristiane Pires, Bruno de Oliveira Lázaro e Wanderly Geraldo da Silva, pela ajuda, contribuições e amizade ao longo dos ensaios.

Ao Laboratório Multiusuário em Energias Renováveis (LAMER-FEQUI/UFU) e ao técnico Rafael Heilbuth pela análise de fluorescência de raios-X. Ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ-IQ/UFU) e ao técnico Roni Marcos dos Santos pelos ensaios de termogravimetria e difração de raios-X. Ao Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT-CM/UFU) e à Gabriela e Rafael pela espectroscopia por infravermelho.

À Universidade Federal de Ouro Preto, sobretudo à equipe do Laboratório de Materiais de Construção Civil (LCM2/UFOP) e à Vanessa Pereira Santana pela realização do ensaio de granulometria a laser.

À empresa Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda pela doação do metacaulim utilizado na produção dos ligantes.

À Suzano S.A. por fornecer os resíduos dregs usados na pesquisa.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eliane Betânia Carvalho Costa e ao Prof. Dr. Cleber Marcos Ribeiro Dias pelas contribuições na banca de qualificação, que foram fundamentais para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos demais professores que fizeram parte da minha trajetória acadêmica, em especial aos docentes da FECIV/UFU e da Universidade Federal de Catalão, que contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico e profissional nessa etapa.

Ao Leandro Danilo Oliveira, à Yasmine Simões de Oliveira, ao Rondinele Alberto dos Reis Ferreira e a todas as outras pessoas que compartilharam seus conhecimentos, esclareceram dúvidas e contribuíram para esta pesquisa.

À Prefeitura Municipal de Uberlândia e ao Departamento Municipal de Água e Esgoto por possibilitar as adequações necessárias na minha jornada de trabalho para a realização deste mestrado, e aos colegas de trabalho pelas trocas de horário, apoio e incentivo.

A todos, muito obrigada! Este trabalho não seria possível sem cada um de vocês.

## RESUMO

A indústria do papel e celulose destaca-se por sua produção mundial. Entretanto, estima-se que são gerados cerca de 88 kg de resíduos sólidos por tonelada de papel produzida. Desse total, 4 a 20 kg por tonelada referem-se aos resíduos dregs, provenientes da etapa de recuperação química do processo de polpação *Kraft*. Diante disso, este trabalho avalia a produção de ligantes álcali-ativados à base de metacaulim e dregs. Os resíduos foram tratados termicamente para a obtenção de óxido de cálcio reativo, responsável pela redução da porosidade em materiais álcali-ativados. Por meio de análises térmicas e estatísticas, determinou-se que o tratamento térmico a 915 °C por 2 h permite a descarbonatação completa dos dregs. Os resíduos calcinados nas condições estabelecidas foram caracterizados por meio das técnicas de termogravimetria, fluorescência de raios-X, difração de raios-X e granulometria a laser. Os resultados da caracterização sugerem a eficácia do tratamento térmico quanto à formação de CaO e diminuição da perda ao fogo. As propriedades dos ligantes álcali-ativados produzidos com os dregs tratados termicamente foram investigadas a partir de um planejamento composto central, que considerou as variáveis independentes referentes a: razão mássica entre ativadores e precursores nas misturas; tempo de cura das amostras; e porcentagem de substituição do metacaulim pelos dregs tratados. As pastas foram submetidas a ensaios de mini abatimento, compressão, propagação da onda ultrassônica, determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear) e espectroscopia por infravermelho. A partir da análise de superfícies de resposta, observou-se que o acréscimo da relação ativadores/precursores e da porcentagem de dregs tratados na mistura acarreta o aumento do espalhamento e a diminuição da resistência à compressão e módulo de elasticidade dinâmico. Entretanto, destaca-se que todas as pastas apresentaram resistências à compressão superiores a 20 MPa aos 3 dias e 25 MPa aos 7 dias. Além disso, as perdas de resistência associadas ao incremento da porcentagem de dregs entre 4,05 e 15,95% para razões ativador/precursor de 0,54 e 0,66 ficaram entre 1,16 e 3,33 MPa. Desse modo, demonstra-se a viabilidade técnica da incorporação de resíduos dregs na produção de ligantes álcali-ativados, desde que associada a formulações adequadas.

**Palavras-chave:** Ligantes álcali-ativados – Dregs – Resíduos – Tratamento térmico – Geopolímero

## ABSTRACT

The pulp and paper industry stands out for its worldwide production. However, roughly 88 kg of solid waste are generated per ton of paper produced, from which 4 to 20 kg are green liquor dregs derived from the chemical recovery cycle in the kraft pulping process. The present study evaluates the use of green liquor dregs to produce metakaolin-based alkali-activated binders. The residues were thermally treated to obtain reactive calcium oxide, which is known for its porosity-reducing effects in alkali-activated materials. It was determined by thermal and statistical analysis that calcination at 915 °C for 2 h causes decarbonation of calcite in the residues. Green liquor dregs calcined at these conditions were characterized by thermogravimetry analysis, X-ray fluorescence, X-ray diffraction and laser granulometry. The results suggest that thermal treatment was efficient in terms of CaO formation and loss on ignition reduction. The evaluation of binders produced with thermally treated green liquor dregs was based on a central composite design that considered three variables: the mass ratio of activator/precursor; curing time; and metakaolin substitution percentage for thermally treated dregs. Tests of mini-slump, compression, ultrasonic wave transmission, determination of length change and infrared spectroscopy were conducted. By response surface methodology, it was determined that increasing activator/precursor ratio and percentage of dregs causes an increase in the spread of pastes and a decrease in its compressive strength and dynamic modulus of elasticity. However, it is noteworthy that the compressive strength of all mixtures was superior to 20 MPa at 3 days and 25 MPa at 7 days. Also, the decrease in strength ranged between 1.16 and 3.33 MPa when increasing GLD percentage from 4,05 to 15,95% in mixtures with activator/precursor mass ratio of 0.54 and 0.66. These factors indicate that using green liquor dregs to produce alkali-activated binders is feasible, if associated with proper formulations.

**Keywords:** Alkali-activated binders – Dregs – Solid waste – Thermal treatment – Geopolymer

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação das estruturas tridimensionais dos sialatos .....	17
Figura 2. Fábrica Delle (Bélgica).....	19
Figura 3. Global Change Institute (Austrália).....	20
Figura 4. Ativação alcalina.....	21
Figura 5. Extensão da reação em função do tempo para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0$ (círculos pretos), 3,0 (círculos cinza) e 4,0 (círculos brancos).....	22
Figura 6. Extensão da reação para ativadores com potássio (círculos brancos), sódio (círculos pretos) e mistura de sódio e potássio (círculos cinza).....	23
Figura 7. Difratoograma do metacaulim (a) e ligante álcali-ativado à base de metacaulim (b) com picos cristalinos atribuídos a impurezas: muscovita (M) e quartzo (Q) .....	24
Figura 8. Microestrutura de materiais álcali-ativados à base de metacaulim (a) e cinzas volantes (b). ..	25
Figura 9. Resistência à compressão para concretos produzidos com ligantes álcali-ativados .....	26
Figura 10. Microestrutura de ligantes álcali-ativados (a) sem adição de CaO; (b) com 1% de CaO; e (c) com 3% de CaO .....	28
Figura 11. Dissolução de Al (a) e Si (b) em soluções de 10 M de NaOH e KOH após 24h.....	30
Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura de ligantes álcali-ativados para diferentes tempos de cura: (a) 1 h (b) 4 h (c) 48 h e (d) 72 h.....	33
Figura 13. Resistência à compressão de ligantes álcali-ativados com metacaulim ao longo do tempo para razão sólidos/líquidos 0,4 (SL04), 0,6 (SL06), 0,8 (SL08) e 1,0 (SL10) .....	35
Figura 14. Retração de ligantes álcali-ativados com diferentes porcentagens de óxido de magnésio ..	37
Figura 15 . Microscopia eletrônica de varredura de dregs (pó seco).....	40
Figura 16. Evolução das publicações sobre o tema.....	43
Figura 17. Espalhamento de ligantes álcali-ativados com diferentes porcentagens de dregs .....	45
Figura 18. Resistência e absorção de água de ligantes álcali-ativados com dregs .....	45
Figura 19. Resistências obtidas por Eleutério (2018) para ligantes álcali-ativados com incorporação de resíduos da indústria de papel e celulose.....	48
Figura 20. Etapas da pesquisa .....	50
Figura 21. Distribuição granulométrica do metacaulim.....	53
Figura 22. Difratoograma do metacaulim usado na pesquisa .....	54
Figura 23. Hidróxido de sódio.....	55
Figura 24. Difratoograma dos dregs sem tratamento .....	57
Figura 25. Análise termogravimétrica (TGA) dos resíduos dregs sem tratamento .....	58
Figura 26. Dregs antes (a) e depois (b) da moagem e peneiramento .....	59
Figura 27. Planejamento dos ensaios de caracterização dos dregs calcinados.....	61
Figura 28. Solução ativadora final .....	66
Figura 29. Corpos de prova moldados com os ligantes álcali-ativados .....	67
Figura 30. Molde utilizado no ensaio de mini abatimento .....	68
Figura 31. Disposição dos corpos de prova nos ensaios de compressão.....	69
Figura 32. Leitura de comprimento para determinação da variação dimensional.....	71
Figura 33. Comparação entre valores preditos e observados para o modelo estatístico referente ao tratamento térmico dos dregs .....	74
Figura 34. Projeção da superfície de resposta para o tratamento térmico dos dregs.....	75
Figura 35. Difratoograma dos dregs após tratamento térmico .....	77
Figura 36. Comparação entre as análises termogravimétricas dos dregs antes e após tratamento térmico .....	79
Figura 37. Distribuição granulométrica dos dregs após moagem, peneiramento e tratamento térmico ..	80
Figura 38. Superfície de resposta para o espalhamento dos ligantes .....	84
Figura 39. Superfícies de resposta para a resistência à compressão dos ligantes.....	87

Figura 40. Superfícies de resposta para o módulo de elasticidade dinâmico dos ligantes .....	90
Figura 41. Corpos de prova utilizados no ensaio de variação dimensional.....	92
Figura 42. Variação dimensional dos ligantes álcali-ativados .....	93
Figura 43. Espectros FTIR dos ligantes álcali-ativados.....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 . Produtos das reações .....	23
Tabela 2. Solubilidade do hidróxido de sódio (g NaOH/100 g H <sub>2</sub> O).....	29
Tabela 3. Densidade de soluções aquosas de silicato de sódio .....	31
Tabela 4. Razões ótimas para ligantes álcali-ativados à base de metacaulim .....	32
Tabela 5. Composição química na base de voláteis de resíduos dregs segundo diversos autores .....	39
Tabela 6. Resultados obtidos no mapeamento das referências bibliográficas sobre o tema da dissertação .....	42
Tabela 7. Classificação das referências bibliográficas quanto ao tipo de pesquisa.....	43
Tabela 8. Periódicos com publicações sobre o tema .....	44
Tabela 9. Formulações usadas por Novais et al. (2019).....	46
Tabela 10. Formulações usadas por Eleutério (2018) para a produção de ligantes álcali-ativados .....	47
Tabela 11. Porcentagens de resíduos usadas por Saeli et al. (2020) para a produção de ligantes álcali-ativados .....	48
Tabela 12. Composição química do metacaulim na base de voláteis.....	52
Tabela 13. Fases minerais do metacaulim usado na pesquisa, identificadas por DRX .....	54
Tabela 14. Especificações técnicas do silicato de sódio .....	55
Tabela 15. Composição dos resíduos dregs sem tratamento .....	56
Tabela 16. Fases minerais dos dregs usados na pesquisa, identificadas por DRX.....	57
Tabela 17. Matriz de planejamento experimental para o tratamento térmico dos resíduos .....	60
Tabela 18. Faixa experimental das variáveis de estudo .....	64
Tabela 19. Matriz do Planejamento Composto Central .....	65
Tabela 20. Resultados do tratamento térmico dos dregs para o planejamento fatorial 2 <sup>k</sup> .....	73
Tabela 21. Composição química dos dregs antes e após tratamento térmico .....	76
Tabela 22. Fases identificadas por Difração de Raios-X dos dregs calcinados .....	78
Tabela 23. Comparação dos diâmetros característicos do metacaulim e dregs antes e após redução da granulometria e calcinação .....	80
Tabela 24. Razões molares de óxidos nos ligantes álcali-ativados produzidos .....	81
Tabela 25. Espalhamento médio dos ligantes produzidos.....	83
Tabela 26. Resistência à compressão dos ligantes produzidos.....	85
Tabela 27. Resistência à compressão de ligantes álcali-ativados à base de metacaulim, ativados em solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio, segundo diferentes autores.....	86
Tabela 28. Módulo de elasticidade dinâmico dos ligantes produzidos .....	89
Tabela 29. Bandas identificadas nos espectros de FTIR.....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\alpha$	- Distância a partir do centro do planejamento até os pontos axiais
<i>ABNT</i>	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
$AF_m$	- Monossulfoaluminato de cálcio
$AF_t$	- Trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita
<i>C-A-S-H</i>	- Sílico aluminato de cálcio hidratado
<i>C-S-H</i>	- Silicato de cálcio hidratado
<i>D10</i>	- Diâmetro equivalente característico abaixo do qual se situam 10% do volume da amostra
<i>D50</i>	- Diâmetro equivalente característico abaixo do qual se situam 50% do volume da amostra
<i>D90</i>	- Diâmetro equivalente característico abaixo do qual se situam 90% do volume da amostra
<i>DRX</i>	- Difração de Raios-X
<i>DTG</i>	- Termogravimetria Derivada
<i>EFC</i>	- <i>Earth Friendly Concrete</i>
<i>ESP.</i>	- Espalhamento
<i>FRX</i>	- Fluorescência de Raios-X
<i>FTIR</i>	- Infravermelho por Transformada de Fourier
<i>ICDD</i>	- <i>International Centre for Diffraction Data</i>
$k$	- Número de fatores ou variáveis independentes
<i>LabMat</i>	- Laboratório de Materiais de Construção Civil
<i>LabSan</i>	- Laboratório de Saneamento
<i>LAFOT-CM</i>	- Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais
<i>LAMER</i>	- Laboratório Multiusuário em Energias Renováveis
<i>LAMIQ</i>	- Laboratório Multiusuário do Instituto de Química
<i>LMC2</i>	- Laboratório de Materiais de Construção Civil
<i>M.E.</i>	- Módulo de elasticidade dinâmico
<i>N-A-S-H</i>	- Sílico aluminato de sódio hidratado
<i>NBR</i>	- Norma Brasileira
<i>NM</i>	- Norma MERCOSUL
<i>P.M.</i>	- Perda de massa
<i>R.C.</i>	- Resistência à compressão

*TFT-LCD* - *Thin Film Transistor Liquid Crystal Display*

*TGA* - *Análise Termogravimétrica*

*UFOP* - *Universidade Federal de Ouro Preto*

*UFU* - *Universidade Federal de Uberlândia*

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>3</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>10</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1 OBJETIVOS .....	15
1.1.1 <i>Objetivos específicos.....</i>	15
1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....	15
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
2.1 LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS .....	17
2.1.1 <i>Reações envolvidas na ativação alcalina.....</i>	20
2.1.2 <i>Fontes de aluminossilicato.....</i>	24
2.1.3 <i>Ativadores .....</i>	29
2.1.4 <i>Fatores que influenciam as propriedades dos ligantes álcali-ativados.....</i>	31
2.1.5 <i>Efeitos do óxido de magnésio na retração de ligantes álcali-ativados.....</i>	35
2.2 DREGS.....	38
2.2.1 <i>Tratamento térmico dos dregs.....</i>	41
2.3 LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS COM INCORPORAÇÃO DE DREGS .....	42
2.3.1 <i>Mapeamento de referências bibliográficas sobre ligantes álcali-ativados com incorporação de dregs.....</i>	42
2.3.2 <i>Análise dos textos científicos encontrados por meio do mapeamento da literatura.....</i>	44
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>50</b>
3.1 MATERIAIS .....	51
3.1.1 <i>Metacaulim.....</i>	51
3.1.2 <i>Silicato de sódio e Hidróxido de sódio.....</i>	55
3.1.3 <i>Dregs: características do material anteriormente ao tratamento térmico .....</i>	56
3.2 PREPARO E TRATAMENTO TÉRMICO DOS DREGS .....	59
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS DREGS TRATADOS TERMICAMENTE .....	61
3.3 PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL .....	62
3.3.1 <i>Elaboração da matriz do Planejamento Composto Central .....</i>	63
3.4 PRODUÇÃO E CURA DOS LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS.....	66
3.5 MINI ABATIMENTO .....	68
3.6 ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO.....	69
3.6.1 <i>Ensaio de compressão .....</i>	69

3.6.2 Propagação da onda ultrassônica .....	69
3.6.3 Determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear) .....	70
3.7 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	71
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>73</b>
4.1 TRATAMENTO TÉRMICO DOS DREGS .....	73
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS DREGS TRATADOS TERMICAMENTE .....	75
4.3 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS LIGANTES ÁLCALI-AATIVADOS PRODUZIDOS COM OS DREGS TRATADOS TERMICAMENTE.....	81
4.3.1 Razões molares de óxidos .....	81
4.3.2 Mini abatimento .....	83
4.3.3 Resistência à compressão.....	85
4.3.4 Módulo de elasticidade dinâmico .....	88
4.3.5 Determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear) .....	91
4.3.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	94
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>97</b>
5.1 SUGESTÃO PARA ESTUDOS FUTUROS .....	98
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>100</b>

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O setor do papel e celulose é uma das maiores indústrias do mundo, com produção mundial média de 55 kg de papel e papelão por pessoa ao ano (HAILE et al., 2021). Em 2020, foram produzidos 21 milhões de toneladas de celulose e 10,2 milhões de toneladas de papel no Brasil (EPE e IEA, 2022). Nesse contexto, estima-se que são gerados cerca de 88 kg de resíduos sólidos por tonelada de papel produzida (ZHANG et al., 2020; HAILE et al., 2021).

Os dregs, cuja principal fase mineral é a calcita (MARTÍNEZ-LAGE et al., 2016; JIA et al., 2019), são resíduos sólidos provenientes da sedimentação de componentes inorgânicos durante a etapa de recuperação química no processo de polpação *Kraft* (EK, GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2009). A cada tonelada de celulose produzida, são gerados entre 4 e 20 kg de dregs (NURMESNIEMI et al., 2005). Embora haja estudos acerca do seu reaproveitamento (MÄKELÄ et al., 2007; MIRANDA et al., 2011; MARTÍNEZ-LAGE et al., 2016; MODOLO et al., 2010), a alta alcalinidade desses resíduos limita as possibilidades de reciclagem, de forma que a maior parte dos dregs é descartada em aterros (NOVAIS et al., 2019; IBÁ, 2022). Dessa forma, tem-se elevados custos financeiros para o descarte, além da possível contaminação do solo e lençóis freáticos (SAIKIA, KATO e KOJIMA, 2006).

Os ligantes álcali-ativados são obtidos a partir da reação entre uma fonte de aluminossilicato e uma solução ativadora alcalina, que origina um material com desempenho semelhante ao cimento *Portland* (PROVIS e BERNAL, 2014; DUXSON et al., 2007). Esses ligantes podem apresentar elevada resistência mecânica e durabilidade, além de propriedades como estabilidade dimensional, resistência ao fogo e aderência a agregados e superfícies metálicas (JUENGER et al., 2011; WILLIAMS, 2015; DUXSON et al., 2007; VAN DEVENTER et al., 2010). Porém, as diferentes matérias-primas usadas, o teor de cálcio, a dosagem e as condições de cura têm grande influência no desempenho do material, de modo que é essencial que sejam estudadas formulações adequadas às aplicações desejadas (PROVIS e BERNAL, 2014).

A combinação de precursores com diferentes teores de cálcio na produção de ligantes álcali-ativados gera um sistema complexo, no qual há a formação de géis hidratados, que promovem a redução na porosidade e o aumento da resistência mecânica (PROVIS et al., 2012; YIP e VAN DEVENTER, 2003). Dessa forma, os sistemas mistos e os materiais álcali-ativados com adição de cálcio despertam um crescente interesse por parte da comunidade científica (GARCIA-LODEIRO, PALOMO e FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015).

O uso de dregs para a produção de materiais álcali-ativados foi pouco investigado. De modo geral, há relatos da produção experimental de ligantes álcali-ativados com adição de dregs e outros resíduos da indústria do papel e celulose, mas não há estudos acerca da influência isolada dos dregs nesse tipo de material (NOVAIS et al., 2018; NOVAIS et al., 2019; SAELI et al., 2020; ELEUTÉRIO, 2018; LA SCALIA et al., 2021). Nesse contexto, alguns autores obtiveram o aumento da resistência mecânica e diminuição da porosidade, em decorrência do efeito fíler ocasionado pela presença dos resíduos na mistura (NOVAIS et al., 2018; NOVAIS et al., 2019; SAELI et al., 2020). Entretanto, não há registros acerca da realização de tratamentos térmicos ou químicos para a utilização de dregs como fonte de cálcio reativo na obtenção dos ligantes.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa é produzir, caracterizar e otimizar ligantes álcali-ativados à base de metacaulim e resíduos dregs, provenientes da indústria de papel e celulose.

### *1.1.1 Objetivos específicos*

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Determinar as condições ideais para o tratamento térmico dos dregs a serem usados na produção dos ligantes;
- Caracterizar os resíduos tratados termicamente, de modo a determinar a eficiência do tratamento e investigar as características do material calcinado;
- Avaliar as propriedades de diferentes misturas álcali-ativadas produzidas com os dregs tratados termicamente;
- Utilizar o Delineamento Composto Central e a Metodologia de Superfície de Resposta para análise e otimização das formulações.

## 1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho é constituído por sete capítulos, organizados da seguinte maneira:

- Capítulo 1 – Introduz e contextualiza o tema da pesquisa. Apresenta os objetivos e a organização do trabalho.
- Capítulo 2 – Apresenta a revisão bibliográfica, com definições relacionadas ao tema da dissertação, análise de pesquisas relevantes e mapeamento de referências sobre ligantes álcali-ativados com incorporação de dregs.
- Capítulo 3 – Define o planejamento experimental e as variáveis de estudo. Descreve os materiais, a instrumentação e os procedimentos empregados nesta pesquisa.
- Capítulo 4 – Relata e discute os resultados alcançados. Compara os dados obtidos com informações disponíveis na literatura.
- Capítulo 5 – Aponta as conclusões de forma sucinta.
- Capítulo 6 – Lista as Referências Bibliográficas.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS

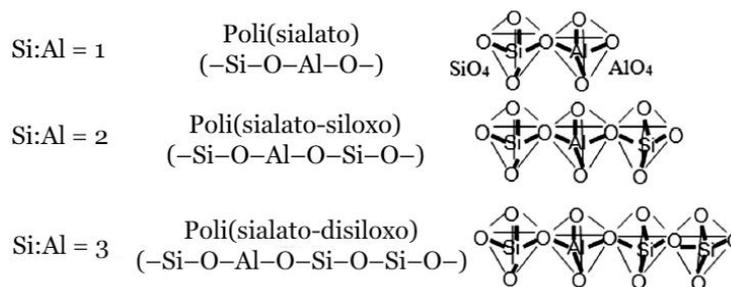
Os materiais álcali-ativados são obtidos a partir da reação entre um precursor rico em aluminossilicato e um ativador alcalino, que origina uma cadeia tridimensional de moléculas minerais unidas por ligações covalentes. O termo geopolímero é usado para designar ligantes álcali-ativados com baixo teor de cálcio, devido à sua estrutura similar aos polímeros termorrígidos (PROVIS e BERNAL, 2014; DAVIDOVITS, 2017; JUENGER et al., 2011).

Os precursores devem ser materiais pulverulentos, que contenham alumina e sílica em sua estrutura amorfa, sendo os mais utilizados o metacaulim, a escória de alto forno e a cinza volante (MATOS, 2018). Os ativadores alcalinos podem ser hidróxidos ou silicatos. Os mais comuns são o hidróxido de sódio e silicatos contendo sódio ou potássio como cátion alcalino (PROVIS e BERNAL, 2014).

Os geopolímeros têm estrutura amorfa ou semicristalina, formada por uma rede de sialatos (Si–O–Al), que contém tetraedros negativos  $[AlO_4]^{5-}$  e  $[SiO_4]^{4-}$  ligados alternadamente, compartilhando oxigênios, e íons metálicos alcalinos, como  $Na^+$  e  $K^+$ , que equilibram a carga (WANG, ALREFAEI e DAI, 2019; DAVIDOVITS, 1991). Por sua vez, os materiais álcali-ativados com alto teor de cálcio podem apresentar ainda o cátion  $Ca^{2+}$  em sua estrutura (GARCIA-LODEIRO, PALOMO e FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015).

Davidovits (1991) propôs a classificação da estrutura dos geopolímeros em três categorias, conforme a Figura 1, a depender da razão entre silício e alumínio na matriz: o poli(sialato), o poli(sialato-siloxo) e o poli(sialato-disiloxo).

Figura 1. Classificação das estruturas tridimensionais dos sialatos



Fonte: Yun-Ming et al., 2016, tradução nossa.

As ligações covalentes estáveis que compõem os materiais álcali-ativados estão associadas à durabilidade, alta resistência mecânica e estabilidade térmica. Além disso, esses materiais se destacam pelo desempenho semelhante aos ligantes tradicionais, com redução na emissão de CO<sub>2</sub> e gasto energético (JUENGER et al., 2011; WILLIAMS, 2015).

Porém, ressalte-se que os ligantes álcali-ativados podem apresentar diferentes propriedades, de acordo com os precursores e ativadores utilizados, o que torna difícil estabelecer uma lista de características para esses materiais. Diante disso, é essencial que a sua formulação seja definida conforme a aplicação e desempenho desejados (PROVIS, 2014).

Dessa forma, é possível obter níveis adequados de resistência mecânica e durabilidade, resistência a ácidos, estabilidade dimensional, aderência a agregados e superfícies metálicas, resistência ao fogo e efetiva passivação de armaduras de aço (PROVIS e BERNAL, 2014; DUXSON et al., 2007; VAN DEVENTER et al., 2010).

Por outro lado, a eflorescência é um problema comum em ligantes álcali-ativados devido à presença de álcalis livres, que migram para a superfície e reagem com o CO<sub>2</sub> presente na atmosfera, levando ao depósito de sais. Dessa forma, é necessário que as misturas sejam formuladas de modo a minimizar esse fenômeno (NOVAIS et al., 2018). Além disso, a durabilidade é altamente dependente das condições de cura e consequente refinamento da microestrutura (JUENGER et al., 2011).

Há registros acerca da ativação alcalina de fontes de aluminossilicato para obtenção de materiais aglomerantes desde 1908, ano em que Hans K $\ddot{u}$ hl patenteou sua matriz à base de escória de alto forno (K $\ddot{U}$ HL, 1908). Em 1940, Arthur Oscar Purdon estudou a produção de ligantes de rápido endurecimento a partir da mistura de escória e hidróxido de sódio. Esse produto foi industrializado com o nome de “Le Purdociment”, e foi usado na construção de edificações na Bélgica entre os anos de 1952 e 1959 (BUCHWALD et al., 2015).

A Figura 2 mostra a fábrica Delle, na região de Bruxelas, construída em 1957 com o uso de Le Purdociment. Buchwald et al. (2015) estudaram amostras extraídas dessa construção e identificaram a vulnerabilidade do material à carbonatação e consequente despassivação das armaduras, processo que ocorre também nas estruturas de concreto armado. Por outro lado, os autores apontaram que resistência mecânica se manteve superior à resistência de projeto ao longo dos anos.

Figura 2. Fábrica Delle (Bélgica)



Fonte: Buchwald et al., 2015.

Entre 1950 e 1969, Victor Glukhovsky estudou a formação de sílico aluminato de sódio hidratado (N-A-S-H) por meio da reação entre metais alcalinos e argilas minerais. A partir disso, desenvolveu ligantes álcali-ativados que denominou “solo-cimentos”. Esse material foi usado na fabricação de lajes e blocos pré-moldados, dormentes, tubulações e canais de drenagem na Ucrânia. Ademais, Glukhovsky fez uma importante contribuição ao identificar a presença de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e sílico aluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H) após a solidificação das pastas (DAVIDOVITS, 2008; PROVIS e BERNAL, 2014; VAN DEVENTER, 2010).

Em 1972, Joseph Davidovits fundou a empresa de pesquisa Cordi S.A., que posteriormente foi chamada de Cordi-Géopolymère, com o objetivo de estudar materiais não inflamáveis, após vários incêndios em edificações na França. Em 1975, os pesquisadores obtiveram resultados promissores para a mistura entre metacaulim e álcali-silicatos solúveis. O material obtido foi patenteado como geopolímero e aplicado na construção civil, em painéis resistentes ao fogo, compostos por um núcleo de madeira revestido com geopolímero (DAVIDOVITS, 2017).

Posteriormente, a empresa Lone Star comercializou o Pyrament<sup>®</sup> Blended Cement (PBC), composto por cimento comum e geopolímero. Esse produto ficou conhecido por alcançar altas resistências em pouco tempo, sendo considerado o material ideal para pontes, rodovias e aplicações industriais (MALONE, RANDALL JR. e KIRKPATRICK, 1985). Ademais, tem-se o registro da aplicação de geopolímeros na indústria aeronáutica desde 1982, e para o manejo de resíduos tóxicos ou radioativos desde 1987 (DAVIDOVITS, 2008).

Atualmente, os materiais álcali-ativados são produzidos em diversos países e comercializados em menor escala, se comparados à tradicional indústria do cimento *Portland* (JUENGER et al., 2011). Porém, a crescente preocupação com o aquecimento global e a evolução do mercado de créditos de carbono tendem a favorecer o aumento do interesse por

ligantes alternativos. Na Austrália, ligantes álcali-ativados baseados na combinação de escória e cinza volante como precursores são comercializados com o nome E-Crete™ ou EFC (*Earth Friendly Concrete*) (BLIGH e GLASBY, 2013; VAN DEVENTER et al., 2010).

A Figura 3 mostra o Global Change Institute (GCI) da Universidade de Queensland, composto por três andares suspensos construídos com painéis pré-moldados de EFC. Durante as fases de projeto e construção, o material foi submetido a testes que revelaram propriedades como: baixa retração, resistência à flexão 30% superior ao concreto comum e baixa liberação de calor durante o processo de endurecimento (BLIGH e GLASBY, 2013).

Figura 3. Global Change Institute (Austrália)



Fonte: ArchDaily, 2013.

### 2.1.1 Reações envolvidas na ativação alcalina

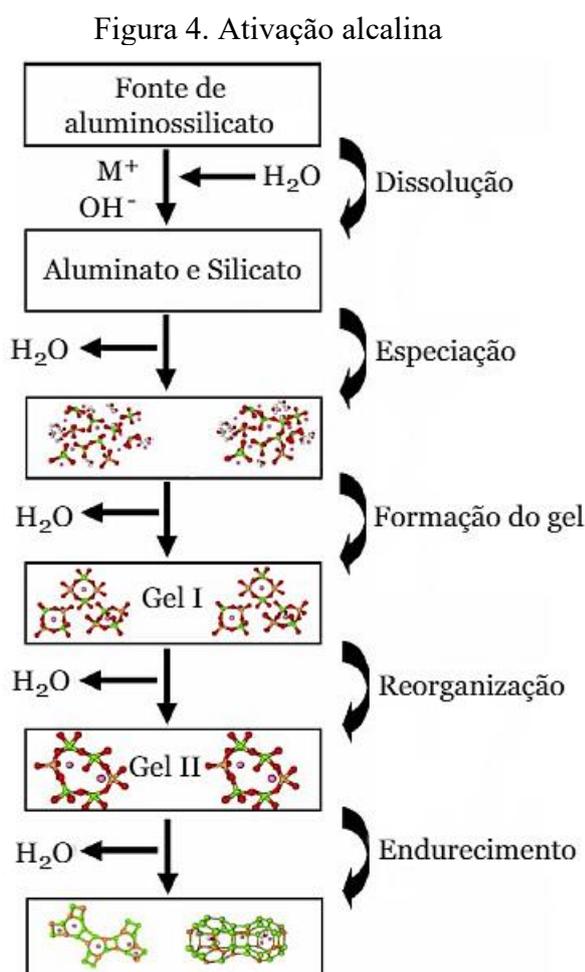
As reações envolvidas na obtenção dos materiais álcali-ativados dependerão dos constituintes da mistura (YUN-MING et al., 2016). Nesse contexto, Garcia-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez (2016) propõem a classificação do padrão de ativação alcalina de acordo com o teor de cálcio do sistema.

O modelo proposto para os sistemas  $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , com alto teor de cálcio, pressupõe que o cátion alcalino age como catalizador nas fases iniciais de hidratação, sendo posteriormente incorporado na estrutura. O principal produto formado é o gel C-A-S-H, com razão C/S inferior ao cimento comum.

Por outro lado, nos sistemas  $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , com baixo teor de cálcio, há a formação de silanol ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ), sialato ( $-\text{Si}-\text{O}^-$ ) e ânions  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , a partir da quebra das ligações Si-O-Si e Si-O-Al pelos íons hidróxidos do ativador. Posteriormente, a presença de

espécies iônicas favorece a polimerização das estruturas. O principal produto formado é o hidrato  $(M_n-(SiO_2)-(AlO_2)_n \cdot wH_2O)$ , conhecido como gel N-A-S-H (GARCÍA-LODEIRO, PALOMO e FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2016).

De modo geral, a ativação alcalina é comumente descrita segundo as seguintes fases: nucleação ou dissolução do precursor em meio alcalino; difusão dos íons e coagulação em pequenas estruturas; formação do gel; e reorganização da microestrutura. Esses processos são representados na Figura 4 (YUN-MING et al., 2016; DUXSON et al., 2007).

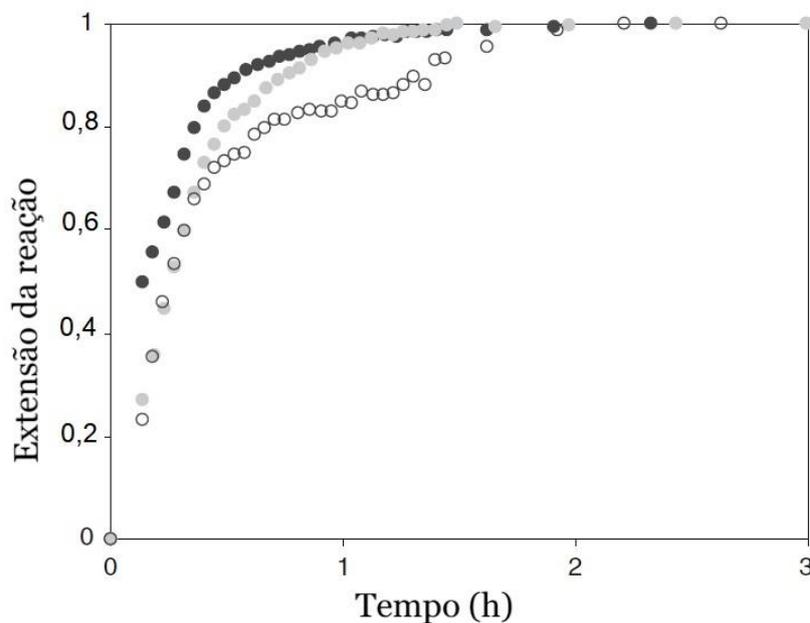


Fonte: Duxson et al., 2007, tradução nossa.

A dissolução dos monômeros de silicatos e aluminatos presentes no ativador ocorre por meio de hidrólise, gerando uma solução supersaturada. A seguir, a coagulação das estruturas é catalisada pelos íons  $OH^-$ , e a presença de partículas da fase inicial de solidificação leva à precipitação dos produtos. A água age como um meio para as reações e permanece nos poros do gel após o endurecimento (BUCHWALD, ZELLMAN e KAPS, 2011; DUXSON et al., 2007; GARCIA-LODEIRO, PALOMO e FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2016).

Provis e Van Deventer (2007a, 2007b) estudaram as fases iniciais da obtenção de ligante álcali-ativado à base de metacaulim, por meio de técnicas de Difração de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRD). Os autores observaram que, durante a dissolução do precursor, o alumínio reage com a solução alcalina e forma o composto  $[Al(OH)_4]^-$ . Essa estrutura se mantém na formação do ligante e, assim, a distância de ligação no produto final é mais uniforme que no metacaulim. Além disso, observou-se que o aumento da relação  $SiO_2/Al_2O_3$  acarreta a diminuição da velocidade das reações nas fases iniciais, conforme indicado na Figura 5.

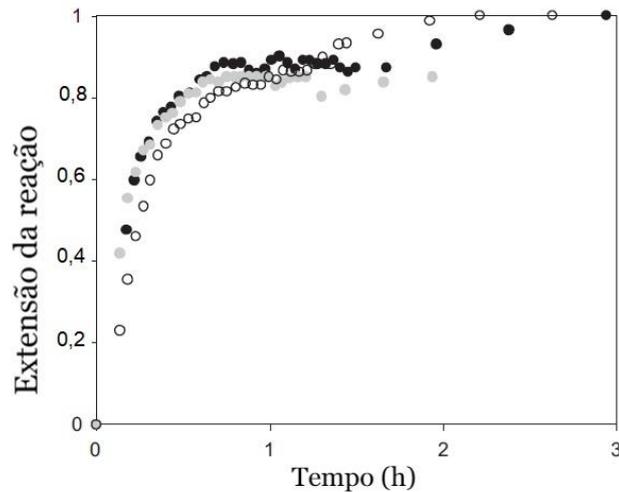
Figura 5. Extensão da reação em função do tempo para  $SiO_2/Al_2O_3 = 2,0$  (círculos pretos),  $3,0$  (círculos cinza) e  $4,0$  (círculos brancos)



Fonte: Provis e Van Deventer, 2007a, tradução nossa.

Notou-se, ainda, que as pastas que contém sódio na solução ativadora são mais viscosas e com menor trabalhabilidade que as produzidas com potássio, fato atribuído à hidratação dos íons  $Na^+$ . Ademais, como pode-se observar na Figura 6, o sódio favorece a solubilização, de modo que a velocidade de reação é inicialmente mais rápida para esse ativador. Porém, esse comportamento se inverte quando as moléculas começam o processo de coagulação, que é favorecido pelos íons  $K^+$ . Por fim, os autores consideram que a mistura dos ativadores cria uma nanoestrutura mais complexa (PROVIS e VAN DEVENTER, 2007b).

Figura 6. Extensão da reação para ativadores com potássio (círculos brancos), sódio (círculos pretos) e mistura de sódio e potássio (círculos cinza)



Fonte: Provis e Van Deventer, 2007b, tradução nossa.

Durante a cura, a fase gel inicial, frequentemente denominada Gel I, sofre mudanças relacionadas à reorganização e ao aumento da conectividade do sistema. Assim, obtém-se uma estrutura mais interligada, conhecida como Gel II, e há a expulsão de água. Durante esses processos, umidade e calor são fatores determinantes (YUN-MING et al., 2016; DUXSON et al., 2007; JUENGER et al., 2011).

A Tabela 1 compara os principais produtos obtidos na hidratação do cimento *Portland* e na ativação alcalina de precursores com alto e baixo teor de cálcio. A formação de zeólitas como o principal produto secundário nos sistemas  $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  pode ser explicada pela formação preferencial de ligações Si–O–Al, em detrimento de ligações Al–O–Al, em estruturas tetraédricas (LOEWENSTEIN, 1954; PROVIS et al., 2005; PROVIS, 2014).

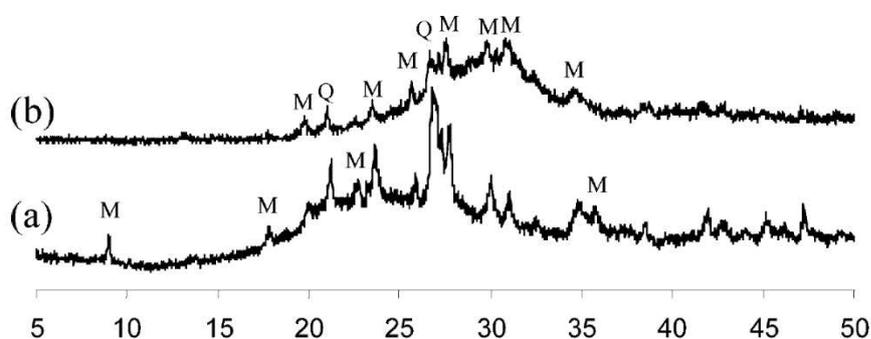
Tabela 1 . Produtos das reações

Tipo de ligante	Cimento <i>Portland</i>	Ligantes álcali-ativados	
		$(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$
<b>Produtos Primários</b>	C-S-H	C-A-S-H	N-A-S-H
<b>Produtos Secundários</b>	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{AF}_m$ $\text{AF}_t$	Hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ CASH <sub>8</sub> $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ $\text{C}_8\text{Ac}_2\text{H}_{24}$	Zeólitas: Hidroxisodalita, zeólita Y, P, chabazita, zeólita Y, faujasita
<b>C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N = Na<sub>2</sub>O, H = H<sub>2</sub>O, c = CO<sub>2</sub></b>			

Fonte: García-Lodeiro, Palomo e Fernández-Jiménez, 2015, tradução nossa.

Os difratogramas de materiais álcali-ativados apresentam como característica distintiva a presença de halo centrado em aproximadamente  $27-29^\circ 2\theta$ , conforme a Figura 7, independentemente do tipo de precursor, ativador e condições de cura. Esse fato é geralmente atribuído à formação de gel aluminossilicato amorfo, embora existam indícios de que esses materiais possam ter cristalinidade em nanoescala, não detectável através de difração de raios-X (BELL et al., 2008; PROVIS, LUCKEY e VAN DEVENTER, 2005).

Figura 7. Difratograma do metacaulim (a) e ligante álcali-ativado à base de metacaulim (b) com picos cristalinos atribuídos a impurezas: muscovita (M) e quartzo (Q)



Fonte: Provis, Luckey e Van Deventer, 2005.

### 2.1.2 Fontes de aluminossilicato

Os precursores usados na obtenção de ligantes álcali-ativados devem ser fontes de alumínio e silício, com estrutura altamente amorfa, baixa demanda por água e capacidade de liberar alumínio facilmente (SINGH et al., 2015). Esses materiais podem ser minerais naturais, resíduos industriais ou agrícolas, produtos sintéticos, entre outros. Porém, as fontes de aluminossilicato mais usadas são a escória de alto forno, a cinza volante e o metacaulim (BUCHWALD, ZELLMANN e KAPS, 2011; GOLDONI, 2014).

A escória de alto forno é um subproduto industrial gerado na fabricação do ferro gusa, em decorrência da combinação de impurezas do minério de ferro com cinzas de coque e calcário. Os seus principais constituintes são  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , e a sua reatividade dependerá da obtenção da escória no estado vítreo (VELTEN et al., 2006).

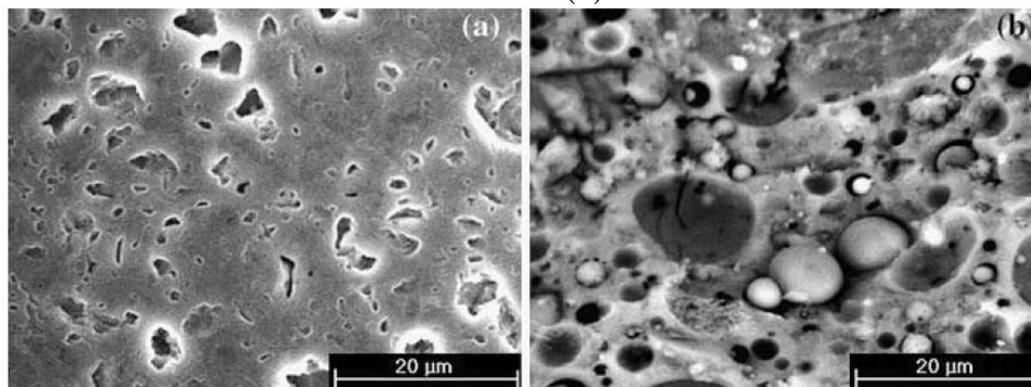
Os ligantes álcali-ativados à base de escória de alto forno têm como características elevado teor de cálcio, alta resistência inicial e boa resistência ao ataque ácido (SINGH et al., 2015). Por outro lado, misturas com escória e ativadores hidróxidos podem apresentar baixa

extensão de reação antes do endurecimento, o que aumenta a tendência à eflorescência, afetando negativamente as propriedades mecânicas das matrizes geradas (LONGHI et al. 2019; WANG, SCRIVENER e PRATT, 1994; PROVIS e BERNAL, 2014).

A cinza volante é um material majoritariamente amorfo, com altos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , proveniente da precipitação de partículas esféricas durante a combustão de carvão mineral. A sua composição química depende do tipo de carvão e condições da queima, podendo apresentar compostos como  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  (SWANEPOEL e STRYDOM, 2002).

Os ligantes álcali-ativados à base de cinza volante requerem maiores cuidados quanto à definição de dosagens, devido à heterogeneidade do precursor e à presença de impurezas que podem afetar as propriedades dos ligantes obtidos. A Figura 8 mostra a comparação entre as microestruturas de materiais álcali-ativados à base de metacaulim e cinza volante, por meio da qual percebe-se que as impurezas e fases insolúveis presentes nas cinzas originam um maior volume de fases não reagidas nessas misturas (SINGH et al., 2015; DUXSON et al., 2007).

Figura 8. Microestrutura de materiais álcali-ativados à base de metacaulim (a) e cinzas volantes (b)



Fonte: Duxson et al., 2007.

A caulinita é um argilomineral composto por tetraedros de sílica ligados a octaedros de alumina (OLIVEIRA, 2015). A sua calcinação sob condições controladas, em temperaturas entre 600 e 800 °C, leva à desidroxilação e consequente quebra da estrutura cristalina. Dessa forma, obtém-se o metacaulim: um material com estrutura amorfa complexa e alta atividade pozolânica (SNELLINGS, MERTENS e ELSSEN, 2012; SABIR, WILD e BAI, 2001).

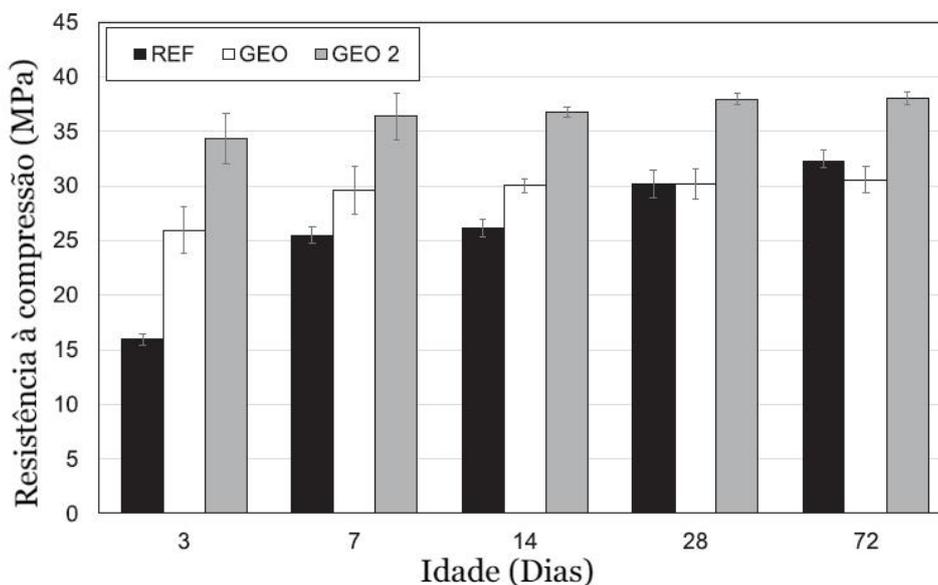
O metacaulim contém  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na fase amorfa, o que o torna altamente reativo na presença de solução alcalina e garante a sua efetividade como precursor na produção de ligantes álcali-ativados (PROVIS e BERNAL, 2014; PALOMO et al., 1999). Porém, suas partículas achatadas, com elevada área superficial, aumentam a complexidade do processamento e a

demanda por água, o que pode ocasionar o aumento da porosidade e problemas com retração por secagem (LI, SUN e LI, 2010; DUXSON et al., 2007).

Em contrapartida, a produção industrial do metacaulim e suas características bem definidas permitem a obtenção de ligantes com propriedades previsíveis (SINGH et al., 2015). Dessa forma, esse material possibilita o estudo mais preciso das formulações, por meio da análise do efeito de vários parâmetros, como condições de cura, molaridade dos ativadores e relação Si/Al (YUN-MING et al., 2016).

A Figura 9 traz os resultados de resistência à compressão obtidos por Amorim Júnior et al. (2021) para concretos produzidos com ligantes álcali-ativados à base de metacaulim. As proporções, em massa, de GEO e GEO2 são, respectivamente, 1,00: 1,83: 2,37: 0,50: 0,95 (metacaulim: areia: brita: solução de hidróxido de sódio: solução de silicato de sódio) e 1,00: 1,83: 2,37: 0,50: 0,75 (metacaulim: areia: brita: solução de hidróxido de sódio: solução de silicato de sódio). A proporção em massa do concreto convencional de referência, REF, é 1,00: 1,83: 2,37: 0,60 (cimento *Portland* CP II-F 40: areia: brita: água).

Figura 9. Resistência à compressão para concretos produzidos com ligantes álcali-ativados



Fonte: Amorim Júnior et al., 2021.

Os resultados superiores de resistência à compressão para os concretos do tipo GEO2 podem estar associados às fortes ligações de caráter covalente presentes nos ligantes álcali-ativados. Além disso, o rápido ganho de resistência mecânica observado para as amostras GEO e GEO2, que atingiram valores de 26 e 34 MPa aos três dias, é uma característica desejável para aplicações como reparos emergenciais (AMORIM JÚNIOR et al., 2021).

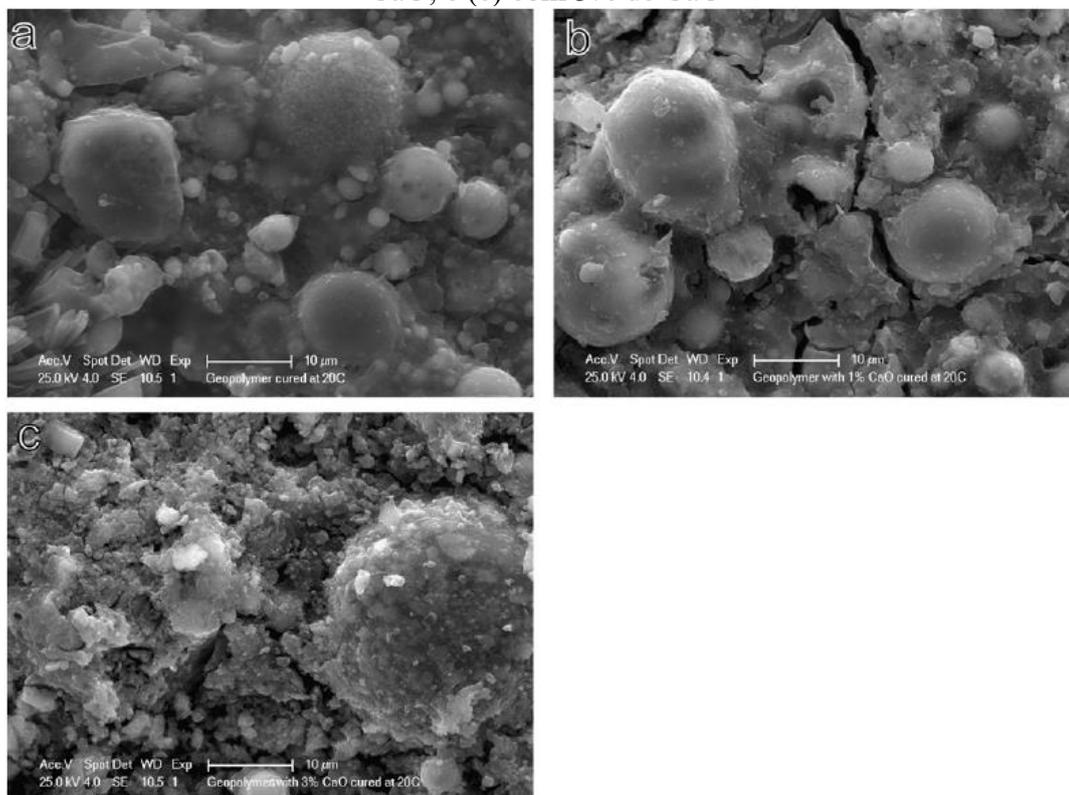
A mistura de precursores com baixo e alto teor de cálcio é um assunto que gera crescente interesse, devido à combinação de propriedades obtida pela coexistência de diferentes tipos de géis em um único ligante (PROVIS et al., 2012; YIP e VAN DEVENTER, 2003). Os produtos das reações em sistemas mistos são uma mistura complexa dos géis N-A-S-H, C-A-S-H e C-S-H, que interagem e são submetidos a mudanças estruturais e de composição. Pode-se observar, por exemplo, a substituição de parte do sódio por cálcio no gel N-A-S-H, a incorporação de alumínio no C-S-H e a formação de géis do tipo (N,C)-A-S-H. Os produtos formados são altamente dependentes do pH da mistura e da concentração de cálcio (GARCIA-LODEIRO, PALOMO e FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2015).

A adição de cálcio em ligantes álcali-ativados está associada à formação de géis hidratados que promovem reduções na porosidade, o que não ocorre em misturas sem a presença de cálcio, nas quais não acontece a combinação química da água (PROVIS et al., 2012). Desse modo, pode-se observar o aumento da resistência mecânica, especialmente nas idades iniciais. Além disso, os cátions  $\text{Ca}^{2+}$  têm a capacidade de neutralizar a carga negativa de dois íons alumínio, de modo a formar ligações mais próximas e fortes, o que pode intensificar os efeitos benéficos da adição de CaO (RIBEIRO, 2012).

Provis et al. (2012) estudou a combinação de cinza volante e escória para a produção de ligantes álcali-ativados. Os autores observaram, por meio de microtomografia de raios-X, que as misturas ricas em escória apresentaram menor porosidade, além de poros mais estreitos e isolados. Desse modo, tem-se maior restrição à difusão de substâncias agressivas e maior durabilidade para as pastas com alto teor de cálcio. Além disso, a redução da porosidade foi mais notável nas amostras com pelo menos 50% de escória, o que sugere que deve haver uma quantidade mínima de Ca para induzir à formação do gel C-A-S-H.

Temuujin, Riessen e Williams (2009) obtiveram um aumento de 11,8 MPa para 22,8 MPa, por meio da adição de 3% de CaO em ligantes álcali-ativados à base de cinza volante, curados a 20 °C. A Figura 10 mostra o refinamento da microestrutura com a adição de CaO. Nessas misturas, o cálcio reage com silicato de sódio e hidróxido de sódio, e precipita como hidratados na forma amorfa ou pouco cristalina, o que causa redução na quantidade de água e aumento da alcalinidade. Assim, tem-se um incremento na dissolução dos aluminossilicatos e no grau de policondensação. Desse modo, observa-se a contribuição do composto precipitado e do gel geopolimérico para a resistência mecânica.

Figura 10. Microestrutura de ligantes álcali-ativados (a) sem adição de CaO; (b) com 1% de CaO; e (c) com 3% de CaO



Fonte: Temuujin, Riessen e Williams (2009).

Yip e Van Deventer (2003) investigaram a combinação de metacaulim e escória de alto forno como precursores em ligantes álcali-ativados. Em misturas com solução alcalina com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$  e porcentagens entre 20% e 80% de adição de escória, observou-se a coexistência de duas fases: um gel geopolimérico, com sílica, alumínio, sódio e uma pequena porcentagem de cálcio; e um gel composto principalmente por sílica e cálcio, com um pouco de sódio e menos de 3% de alumínio.

Entretanto, para misturas com razão  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,2$ , a coexistência das duas fases só foi identificada para adições de escória superiores a 60%. As pastas com porcentagens inferiores exibiram a predominância do gel N-A-S-H, com pequenos precipitados de cálcio espalhados. Esse resultado sugere que uma alcalinidade excessivamente elevada desfavorece a formação de C-S-H. Nesses casos, os autores acreditam que há a formação de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que fica próximo à superfície das partículas de escória, dificultando a sua dissolução. Dessa forma, não há cálcio dissolvido suficiente para a formação de C-S-H (YIP e VAN DEVENTER, 2003).

### 2.1.3 Ativadores

As soluções ativadoras são constituídas por metais alcalinos ou alcalino-terrosos, cujo tipo e concentração deverão ser determinados em função do material fonte de aluminossilicato, pois a composição química e finura do precursor serão fatores condicionantes para a reação de ativação alcalina (PINTO, 2006).

Os ativadores mais usados são os hidróxidos do tipo MOH e silicatos do tipo  $M_2O.(n)SiO_2$ , em que M representa o íon metal alcalino ou alcalino-terroso (RYU et al., 2013). Além disso, pode-se ter a combinação entre diferentes tipos de ativadores, de modo a se obter reações mais rápidas e completas (PINTO, 2006).

As soluções ativadoras baseadas em hidróxidos geralmente requerem concentrações acima de 5 M para a produção de ligantes álcali-ativados, especialmente em misturas com baixo teor de cálcio. Diante dessas concentrações, considera-se que a solução obtida é corrosiva e oferece um risco ocupacional, de acordo com a legislação trabalhista da maioria dos países. Em contrapartida, entre as vantagens associadas aos ativadores do tipo hidróxido, pode-se citar a obtenção de pastas com maior trabalhabilidade (PROVIS e BERNAL, 2014).

Em temperatura ambiente, o hidróxido de sódio, NaOH, é um sólido cristalino branco, geralmente disponível em flocos ou grãos, que apresentam alta absorção de dióxido de carbono e umidade do ar. Quando dissolvido em água, conforme os dados de solubilidade apresentados na Tabela 2, esse material libera grande quantidade de calor, e a sua hidratação gera hidratos  $NaOH.nH_2O$  (ENRÍQUEZ POZO, 2013).

Tabela 2. Solubilidade do hidróxido de sódio (g NaOH/100 g H<sub>2</sub>O)

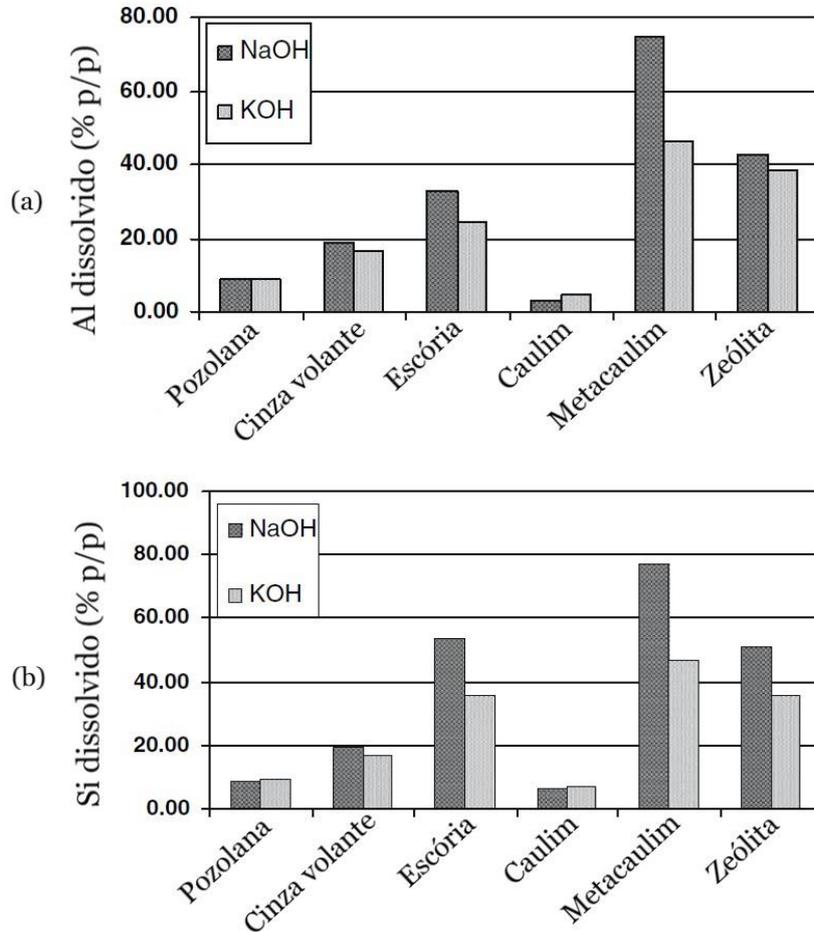
Fórmula	Fase sólida	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
NaOH	4 H <sub>2</sub> O	42						
NaOH	3 ½ H <sub>2</sub> O		51,5					
NaOH	1 H <sub>2</sub> O			109	119	129	145	174

Fonte: Adaptado de Perry e Green, 1997.

No que concerne ao uso do hidróxido de sódio para a produção de ligantes álcali-ativados, sabe-se que a dissolução dos aluminossilicatos é favorecida pela presença de íons Na<sup>+</sup>, cujo tamanho inferior aos íons K<sup>+</sup> facilita a combinação com ânions silicatos para a formação de oligômeros. Esse efeito pode ser observado na Figura 11, que compara a dissolução de

alumínio e silício em soluções de NaOH e KOH para diferentes precursores (YUN-MING et al., 2016; PANAGIOTOPOULOU et al., 2007).

Figura 11. Dissolução de Al (a) e Si (b) em soluções de 10 M de NaOH e KOH após 24h



Fonte: Panagiotopoulou et al., 2007.

Os silicatos são geralmente obtidos a partir da dissolução de sais carbonatos e sílica em água. O seu uso em soluções ativadoras está associado a valores inferiores de pH e, conseqüentemente, melhor adequação à produção em larga escala. Entretanto, a alta viscosidade dessas soluções prejudica a sua trabalhabilidade (PROVIS e BERNAL, 2014).

O silicato de sódio, composto por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ , é um sólido branco, solúvel em água, largamente utilizado para a produção de materiais selantes, aglomerantes, emulsificantes e defloculantes. A razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  é um fator determinante no que concerne ao conteúdo total de sólidos e à densidade das soluções aquosas com silicato de sódio, conforme se observa na Tabela 3. Dessa forma, a viscosidade da solução será afetada pela concentração, temperatura e razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (LINK, 2013; YANG, ZHU e YANG, 2008; ALANAZI et al., 2017).

Tabela 3. Densidade de soluções aquosas de silicato de sódio

Fórmula	Concentração (%)								
	1	2	4	8	10	14	20	24	30
	d (g/cm <sup>3</sup> )								
<b>Na<sub>2</sub>O/3.9SiO<sub>2</sub></b>	1,006	1,014	1,030	1,063	1,080	1,116	1,172	1,211	1,275
<b>Na<sub>2</sub>O/3.36SiO<sub>2</sub></b>	1,006	1,014	1,030	1,065	1,083	1,120	1,179	1,212	1,275
<b>Na<sub>2</sub>O/2.40SiO<sub>2</sub></b>	1,007	1,016	1,034	1,071	1,090	1,130			
<b>Na<sub>2</sub>O/2.06SiO<sub>2</sub></b>	1,007	1,016	1,035	1,073	1,093	1,134	1,200	1,247	1,321
<b>Na<sub>2</sub>O/1.69SiO<sub>2</sub></b>	1,007	1,017	1,036	1,077	1,098	1,141	1,210	1,259	1,337

Fonte: Adaptado de Perry e Green, 1997.

As soluções ativadoras de silicato de sódio apresentam maior viscosidade, se comparadas às soluções de silicato de potássio, pois os íons K<sup>+</sup> são fracamente hidratados e, conseqüentemente, não restringem a movimentação de água do mesmo modo que íons Na<sup>+</sup> (PROVIS e BERNAL, 2014).

Kumar e Revathi (2021) produziram concretos com ligante álcali-ativado à base de metacaulim e cinzas de fundo provenientes de uma usina termoeletrica. A solução ativadora, composta por silicato de sódio e hidróxido de sódio, foi preparada um dia antes da moldagem dos corpos de prova, com o objetivo de induzir o processo de polimerização. Para tanto, combinou-se uma solução de 8 M de NaOH de pureza 95-97% e uma solução de silicato de sódio de composição 29,4% de SiO<sub>2</sub>, 13,7% de Na<sub>2</sub>O e 55,9% de H<sub>2</sub>O. Foi adotada uma razão entre o silicato de sódio e o hidróxido de sódio igual a dois.

A absorção de água do material, determinada aos 7 e 28 dias, foi de 2,12% e 1,15%, respectivamente. Para amostras de concreto referência, produzidas com cimento *Portland* comum, foram obtidas porcentagens de absorção de 3,41% e 2,32% aos 7 e 28 dias. Os resultados inferiores de absorção de água para o concreto produzido com ligante álcali-ativado indicam uma microestrutura menos porosa para esse material e, conseqüentemente, uma maior resistência mecânica.

#### 2.1.4 Fatores que influenciam as propriedades dos ligantes álcali-ativados

As fontes de aluminossilicato usadas para a produção de materiais álcali-ativados podem apresentar diferentes razões Si/Al, sendo esse um fator que afeta significativamente a

microestrutura dos ligantes obtidos e, conseqüentemente, suas propriedades (HADDAD e ALSHBUOL, 2016; BUCHWALD, ZELLMANN e KAPS, 2011).

Nesse sentido, Duxson et al. (2005) relatam um acréscimo na resistência mecânica de matrizes à base de metacaulim, a partir do aumento da razão entre silício e alumínio na faixa de valores entre 1,15 e 1,90, devido à redução da porosidade do ligante. Em contrapartida, para valores acima de 1,90, observa-se a presença de material não reagido e, por conseguinte, decréscimos na resistência à compressão.

Rowles e O'Connor (2003) estudaram a influência das quantidades relativas de Si, Al e Na em ligantes álcali-ativados, obtidos a partir da ativação do metacaulim em solução de silicato de sódio. Os autores descrevem que o aumento das razões Si/Al e Na/Al favorece a dissolução e formação do gel, o que torna a microestrutura mais homogênea e melhora as propriedades mecânicas. A máxima resistência à compressão alcançada foi de  $64 \pm 3$  MPa para a razão molar Al: Si: Na de 1: 2,5: 1,3. A Tabela 4 apresenta razões molares ótimas obtidas por alguns autores para a produção de ligantes álcali-ativados à base de metacaulim.

Tabela 4. Razões ótimas para ligantes álcali-ativados à base de metacaulim

Pesquisadores	Razões molares			Resistência à compressão
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
De Silva, Sagoe-Crentsil e Sirivivatnanon	3-3,81	1	13,6	22 MPa (3 dias)
Stevenson e Sagoe-Crentsil	3,9	1,2	12	47 MPa (2 h)
Subaer e van Riessen	3	0,6	10	86 MPa (7 dias)
Barbosa, MacKenzie e Thaumaturgo	3,3	0,83	10	49 MPa (3 dias)
Kamalloo et al.	3,6-3,8	1-1,2	10-11	80 MPa (7 dias)
Kong, Sanjayan e Sagoe-Crentsil	3,08	0,42	-	45 MPa (3 dias)

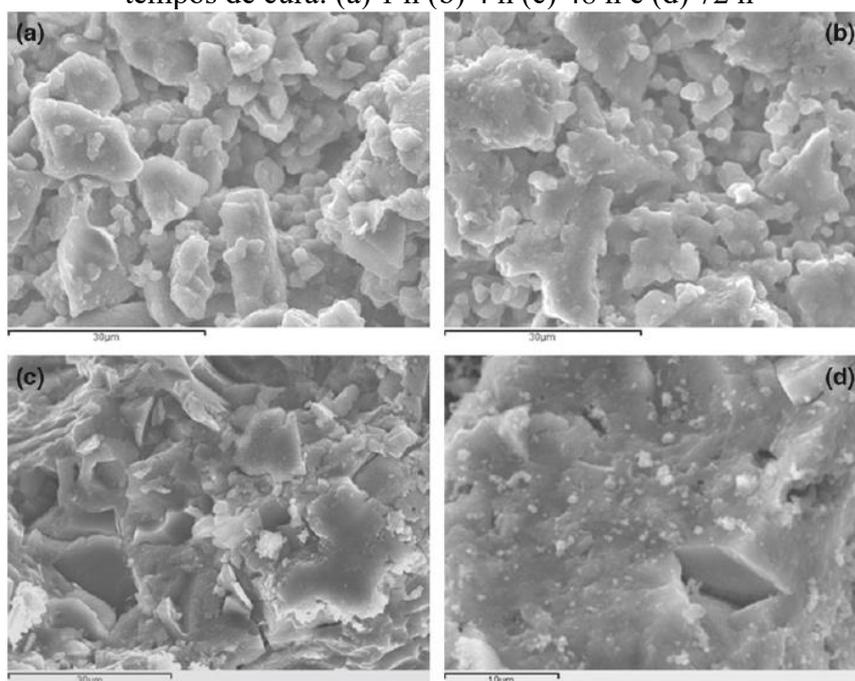
Fonte: Adaptado de Yun-Ming et al., 2016.

O tempo e temperatura de cura são fatores determinantes para a microestrutura dos ligantes álcali-ativados (DUXSON et al., 2007). Além disso, diferentes produtos podem ser

obtidos a partir de variações nas condições de cura, que afetam fatores como a incorporação de alumínio e a presença de material não reagido (PALOMO et al., 2004).

A resistência mecânica dos ligantes desenvolve-se ao longo do tempo, a partir da reorganização e desenvolvimento da microestrutura, conforme observa-se na Figura 12, que demonstra a densificação da pasta no decorrer de 72 h (TASHIMA et al., 2013).

Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura de ligantes álcali-ativados para diferentes tempos de cura: (a) 1 h (b) 4 h (c) 48 h e (d) 72 h



Fonte: Tashima et al., 2013.

Burciaga-Díaz et al. (2010) investigaram a cura de ligantes álcali-ativados à base de metacaulim e escória. As amostras foram envoltas em plástico para evitar a perda d'água e mantidas a 20 °C. Foram realizados ensaios de resistência à compressão após 1, 3, 7, 14, 28, 90, 180 e 360 dias, por meio dos quais observou-se o aumento gradual da resistência, decorrente do progresso das reações e densificação da matriz até 90 dias. Entretanto, o crescimento da resistência à compressão não foi significativo após esse período, fato atribuído ao consumo de reagentes e diminuição do espaço disponível, em razão da formação de produtos da reação.

De maneira análoga, Tashima et al. (2013) relatam o ganho de resistência à compressão à uma taxa de 1,68 MPa/h nas primeiras 12 h, em argamassas álcali-ativadas produzidas com resíduo de vidro e curadas à 65 °C. De acordo com os autores, o acréscimo de resistência decai para 0,95 MPa/h entre 12 e 72 h, e torna-se desprezível após esse período.

A cura dos materiais álcali-ativados geralmente ocorre entre 20 e 100 °C. Nesse sentido, sabe-se que o calor facilita a dissolução e o endurecimento, de modo que as altas temperaturas são benéficas para a resistência inicial. Porém, caso a temperatura seja muito elevada, a rápida perda d'água pode causar o aparecimento de fissuras e prejudicar a resistência a longo prazo (YUN-MING et al., 2016).

Palomo et al. (2004) analisaram a influência das condições de cura nas propriedades de ligantes álcali-ativados à base de cinza volante. Os autores observaram o aumento de cinco vezes na velocidade de desenvolvimento da resistência mediante elevação da temperatura de cura de 45 °C para 65 °C, e dez vezes para a elevação de 65 °C para 85 °C. Além disso, notou-se que a maior velocidade de reação acarreta o refinamento da microestrutura.

A molaridade da solução ativadora determina o número de íons disponíveis para a dissolução do precursor e, conseqüentemente, a disponibilidade de  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$  para a formação dos produtos da ativação (JAYA et al., 2018). Dessa forma, o aumento da molaridade de NaOH é benéfico para as propriedades mecânicas dos ligantes, desde que não ocasione excesso de sódio na mistura (GRANIZO, BLANCO-VARELA e MARTÍNEZ-RAMÍREZ, 2007).

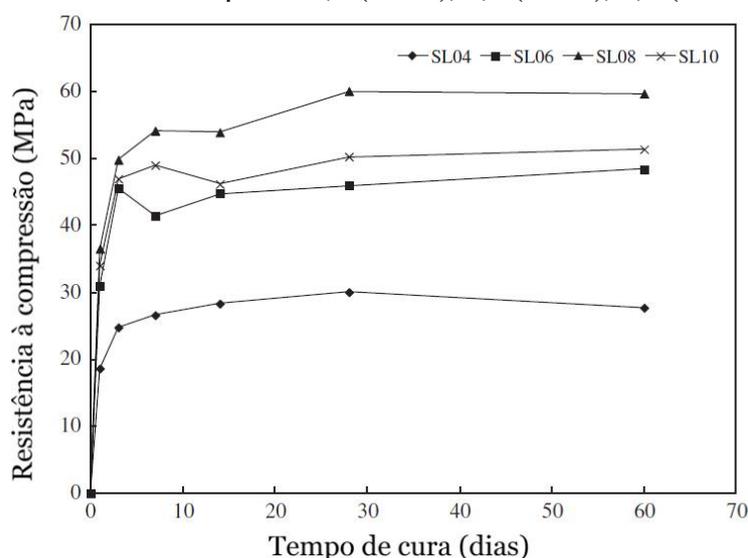
Nesse contexto, Wang, Li e Yan (2005) investigaram misturas à base de metacaulim, ativadas em solução de silicato de sódio e hidróxido de sódio. Os autores relatam o acréscimo da resistência à flexão, resistência à compressão e densidade aparente em decorrência do aumento da molaridade de NaOH entre 4 e 12 M. Por outro lado, Jaya et al. (2018) descrevem que o incremento da resistência à compressão ocorre diante do acréscimo da concentração de NaOH entre 8 e 10 M, enquanto o aumento da molaridade entre 10 e 14 M causa diminuição da resistência, em virtude do excesso de sódio.

As soluções ativadoras com molaridade de NaOH acima do valor ótimo são prejudiciais às propriedades mecânicas dos ligantes álcali-ativados, em decorrência da maior estabilidade dos íons provocada pelo aumento do pH e diminuição da difusão das espécies na fase aquosa (ALONSO e PALOMO, 2001). Além disso, o sódio em excesso permanecerá desvinculado dos produtos formados, sem balancear a carga negativa gerada pelo alumínio (LANCELLOTTI et al., 2013).

A relação entre sólidos e líquidos na mistura é outro fator determinante para as propriedades dos ligantes álcali-ativados, pois afeta a sua trabalhabilidade, dissolução, reação e resistência. O emprego de razões sólidos/líquidos muito elevadas prejudica a trabalhabilidade das pastas, além de diminuir a concentração do monômero reativo  $[H_3SiO_4]^-$ . Em contrapartida, razões muito baixas diminuem a velocidade da reação e, caso estejam associadas ao excesso de água, pode ocorrer a insuficiência de íons  $OH^-$  (YAO et al., 2009; RAHIER et al., 2007).

A demanda por água depende da finura e formato das partículas da fonte de aluminossilicato. O metacaulim possui partículas achatadas, estrutura em camadas e elevada área superficial, o que restringe a mobilidade. Desse modo, misturas à base de metacaulim requerem maior conteúdo de água para garantir a trabalhabilidade necessária (YUN-MING et al., 2016). Nesse sentido, Kong, Sanjayan e Sagoe-Crentsil (2007) obtiveram a razão ótima de 0,8 entre sólidos e líquidos para ligantes álcali-ativados produzidos com metacaulim. O mesmo valor foi obtido por Lin et al. (2012), que investigaram misturas à base de metacaulim e resíduos de TFT-LCD, conforme observa-se na Figura 13. Em ambos os estudos, os autores descrevem que razões superiores a 0,8 causaram prejuízos à trabalhabilidade e perda de resistência.

Figura 13. Resistência à compressão de ligantes álcali-ativados com metacaulim ao longo do tempo para razão sólidos/líquidos 0,4 (SL04), 0,6 (SL06), 0,8 (SL08) e 1,0 (SL10)



Fonte: Lin et al., 2012.

### 2.1.5 Efeitos do óxido de magnésio na retração de ligantes álcali-ativados

Em ligantes álcali-ativados, a retração química é a variação de volume decorrente da polimerização e reorganização do gel no estado fresco (YANG, ZHU e ZHANG, 2017). Por sua vez, a retração por secagem é ocasionada pela evaporação de água para o ambiente com menor umidade relativa, que causa o aumento da pressão negativa nos poros capilares e leva à contração (SAGOE-CRENTSIL, BROWN e TAYLOR, 2013).

O tamanho e interconectividade dos poros na matriz do ligante são fatores determinantes no que concerne à retração do material (THOMAS, LEZAMA e

PEETHAMPARAN, 2016; COLLINS e SANJAYAN, 2000). Embora o refinamento dos poros aumente a tensão capilar, a restrição à evaporação de água diminui a retração por secagem (YANG, ZHU e ZHANG, 2017).

Em relação às condições de cura, sabe-se que ambientes com baixa umidade relativa aumentam a evaporação de água e, por conseguinte, a retração por secagem em ligantes álcali-ativados (CHEN et al., 2022). Por outro lado, o aumento da velocidade das reações de condensação, por meio da cura em alta temperatura, diminui a retração em idades iniciais (SAGOE-CRENTSIL, BROWN e TAYLOR, 2013).

No que concerne aos ativadores, Krizan e Zivanovic (2002) observaram que o aumento da relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  entre 0,6 e 1,5, em solução ativadora de silicato de sódio e hidróxido de sódio, ocasionou acréscimos na retração de ligantes à base de escória de alto forno, curados a 20 °C, em ambiente com umidade relativa de 55%. Os autores atribuem os resultados à formação de géis ricos em sílica, que passam pelo processo de sinérese no decorrer das reações envolvidas na ativação alcalina. Nesse processo, a água é expelida, acarretando a quebra de ligações entre as partículas e, por conseguinte, a retração.

De modo análogo, Bakharev, Sanjayan e Cheng (1999) estudaram a retração de misturas à base de escória, com diferentes ativadores, a saber: silicato de sódio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio e fosfato de sódio. Os ligantes foram curados a 20 °C, em ambiente com 55% de umidade relativa. Os maiores valores de retração foram registrados no material produzido com silicato de sódio, no qual foram observadas fissuras em todos os corpos de prova. Ademais, para todos os tipos de ativador, a retração aumentou mediante o acréscimo da porcentagem de ativadores na mistura. Os autores acreditam que a substituição do cálcio por sódio no gel C-S-H e a formação de géis do tipo N-C-S-H contribuem para esse fenômeno, pois essas estruturas possuem menor densidade.

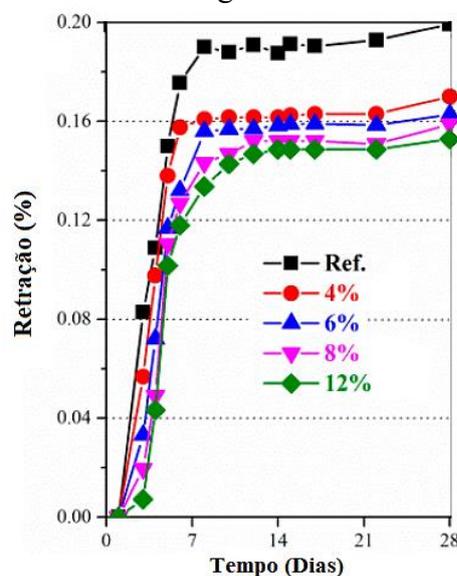
A adição de óxido de magnésio em ligantes álcali-ativados pode atenuar a retração, de acordo resultados obtidos em diferentes estudos. Esse efeito decorre da expansão e densificação relacionadas à formação de fases como a hidrotalcita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e o hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) (ABDEL-GAWWAD e EL-ALEEM, 2015; CHEN et al., 2022; LI et al., 2019; YANG et al., 2021; SHEN et al., 2011). Entretanto, ressalta-se que a obtenção dessas fases depende da reatividade do MgO incorporado na mistura (ABDEL-GAWWAD e EL-ALEEM, 2015; JIN, GU e AL-TABBAA, 2014). Além disso, as condições de cura afetam a quantidade de água disponível para a hidratação do MgO e, conseqüentemente, os efeitos da adição nos ligantes. De acordo com Chen et al. (2022), nas misturas secas ao ar, a presença dos

picos de  $Mg(OH)_2$  em difratogramas é consideravelmente menos expressiva que em ligantes submetidos a cura à vapor ou imersão em água.

Abdel-Gawwad e El-Aleem (2015) avaliaram a substituição da escória de alto forno por óxido de magnésio em ligantes álcali-ativados produzidos com hidróxido de sódio e silicato de sódio. Os autores relatam reduções de 40, 57 e 77% na retração por secagem aos 90 dias, mediante porcentagens de substituição de 5, 10 e 15%, respectivamente. A presença de hidrotalcita nos ligantes foi confirmada por difração de raios-X. Em relação às propriedades mecânicas, apenas a pasta com 5% de MgO obteve resistência à compressão superior ao ligante de referência, sem óxido de magnésio. Nas outras misturas, acredita-se que a substituição da escória de alto forno diminuiu a quantidade de aluminossilicatos disponíveis para as reações de ativação alcalina.

A Figura 14 representa os valores de retração obtidos por Li et al. (2019) para ligantes álcali-ativados à base de escória de alto forno, cinza volante e sílica ativa, ativados em solução de silicato de sódio e carbonato de sódio, com diferentes porcentagens de MgO. Por meio dos resultados, observa-se que a adição de 6% de óxido de magnésio nas misturas acarretou redução de cerca de 20% na retração aos 28 dias. Ademais, os autores obtiveram incrementos na resistência à compressão e à flexão, a partir da incorporação de porcentagens entre 4 e 8% de MgO. Entretanto, a formação de  $Mg(OH)_2$  em excesso não contribuiu para o ganho de resistência dos ligantes, de modo que a pasta produzida com 12% de óxido de magnésio apresentou resistência à compressão e à flexão inferior às demais (LI et al., 2019).

Figura 14. Retração de ligantes álcali-ativados com diferentes porcentagens de óxido de magnésio



Fonte: Li et al., 2019.

## 2.2 DREGS

Os dregs são resíduos sólidos, provenientes da indústria de papel e celulose, originados pela sedimentação de componentes inorgânicos durante a clarificação do licor verde. Nesse contexto, diversos autores pontuam os dregs como o principal resíduo gerado no processo de polpação *Kraft* (MARTÍNEZ-LAGE et al., 2016; GOLMAEI et al., 2018a; GOLMAEI et al., 2018b; EK, GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2009).

O processo *Kraft* é empregado para extração de celulose da madeira por ataque alcalino, no qual são usados reagentes que compõem o licor branco ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ ) para dissolução da lignina e liberação de fibras de celulose (ALMEIDA et al., 2007; SANTOS et al., 2019). As principais vantagens associadas à polpação *Kraft* são: a aplicabilidade em várias espécies de madeira; a resistência e flexibilidade da polpa celulósica obtida; e a eficiência na recuperação dos reagentes químicos, o que torna o processo economicamente viável (QUINA e PINHEIRO, 2020).

O licor branco consiste em uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio usada para dissolução da lignina, que mantém as fibras da madeira coesas (GOLMAEI et al., 2017). Desse modo, os reagentes presentes no licor branco fragmentam a lignina e introduzem grupos carregados ( $\text{OH}^-$ ) para que as moléculas permaneçam em solução (EK, GELLERSTEDT E HENRIKSSON, 2009).

A madeira reage com o licor branco em um digestor por 1 a 3 h, em temperatura de 150 a 170 °C (QUINA e PINHEIRO, 2020). O processo dá origem à polpa celulósica e ao licor negro, que contém lignina e agentes químicos provenientes do licor branco (ALMEIDA et al., 2007; SANTOS et al., 2019). Após recuperação da polpa, é necessária uma etapa de recuperação química dos reagentes presentes no licor negro, de modo que o processo de polpação seja economicamente eficiente (EK, GELLERSTEDT E HENRIKSSON, 2009).

O licor negro é submetido à evaporação, com objetivo de aumentar a concentração de sólidos (GOLMAEI et al., 2017; SANTOS et al., 2019). Dessa forma, obtém-se o licor negro forte, que é queimado na caldeira de recuperação. A queima gera carbonato de sódio e sulfeto de sódio na forma fundida (EK, GELLERSTEDT E HENRIKSSON, 2009).

Os produtos da queima do licor negro são dissolvidos em licor branco fraco para que os químicos ativos sejam recuperados. Assim, é originado o licor verde, que contém hidróxido de sódio, sulfato de sódio e cloreto de sódio, além de 600 a 2000 mg/L de sólidos suspensos denominados dregs (SANTOS et al., 2019; ALMEIDA et al., 2007; QUINA e PINHEIRO,

2020). Estima-se que são gerados de 4 a 20 kg de dregs a cada tonelada de polpa produzida (NURMESNIEMI et al., 2005).

Os dregs devem ser removidos do licor verde no estágio de purificação, que ocorre por meio de diversos métodos, como sedimentação, filtração e centrifugação. Posteriormente, o licor verde retorna para o ciclo de recuperação química e os dregs são geralmente descartados em aterros (GOLMAEI et al., 2018a).

A composição química dos dregs, que inclui componentes orgânicos e inorgânicos, pode variar bastante, a depender das matérias-primas empregadas na polpação, condições de processamento, espécie de madeira, características do papel produzido e substâncias usadas no estágio de purificação (JIA et al., 2019; WATKINS, MÄKELÄ E DAHL, 2010). A Tabela 5 apresenta a composição química na base de voláteis obtida por alguns autores para diferentes amostras de dregs. Os altos valores de perda ao fogo em resíduos são comumente associados à presença de matéria orgânica, embora possam estar relacionados a outras causas, como a descarbonatação da calcita, a perda de carbono inorgânico, a desidratação de minerais ou óxidos e a perda de constituintes voláteis (MANSKINENA, NURMESNIEMIB E PÖYKIÖC, 2011).

Tabela 5. Composição química na base de voláteis de resíduos dregs segundo diversos autores

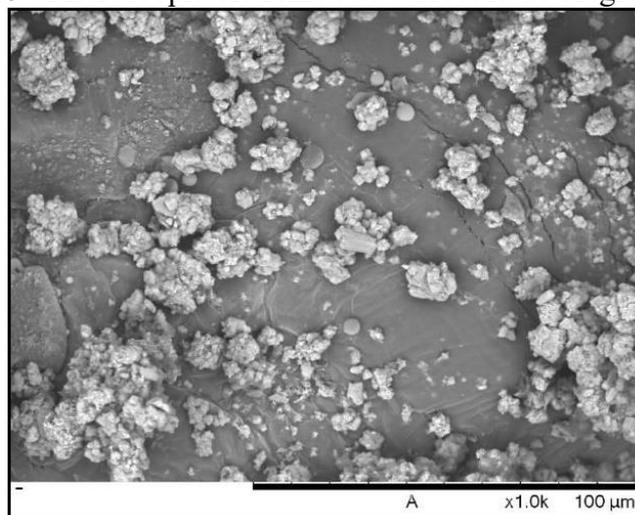
Óxidos	Frações (m%)				
	Eleutério (2018)	Santos et al. (2019)	Mymrin et al. (2017)	Martínez-Lage et al. (2016)	Novais et al. (2018)
CaO	41,70	33,00	34,70	46,20	15,20
MgO	2,50	4,65	5,10	3,30	8,13
SiO <sub>2</sub>	1,70	2,35	2,80	1,30	2,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70	0,69	0,50	0,43	2,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	0,65	0,50	0,80	0,68
Na <sub>2</sub> O	6,90	11,70	4,50	3,40	23,80
K <sub>2</sub> O	0,40	1,03	0,30	0,28	0,89
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40	0,33	0,20	3,30	0,02
TiO <sub>2</sub>	< 0,10	< 0,10	-	< 0,03	0,03
SrO	-	< 0,10	-	0,14	-
MnO	0,90	0,37	0,30	0,41	0,82
SO <sub>3</sub>	2,90	2,82	1,60	1,40	10,50
Perda ao fogo	40,00	42,10	46,80	38,50	34,30

Fonte: Autora.

De modo geral, a principal fase mineral encontrada nos dregs é a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Além disso, as fases secundárias podem incluir a dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), a manganita ( $\text{Mn}_4\text{O}_8\text{H}_4$ ) e a natrita ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (MARTÍNEZ-LAGE et al., 2016; JIA et al., 2019).

Os dregs possuem cor acinzentada e são alcalinos, com pH entre 10 e 13, devido à presença de óxidos, hidróxidos e carbonatos básicos, como a natrita (SANTOS et al., 2019; NURMESNIEMI et al., 2005). Além disso, são compostos por partículas finas de formato irregular (MÄKITALO et al., 2014; MANSKINEN, NURMESNIEMI e PÖYKIÖ, 2011). A partir da Figura 15, pode-se observar ainda uma distribuição regular do tamanho de partículas inferiores a  $100\ \mu\text{m}$ .

Figura 15 . Microscopia eletrônica de varredura de dregs (pó seco)



Fonte: Eleutério, 2018.

Entre as principais aplicações estudadas para a potencial valorização dos dregs, pode-se citar: correção da acidez do solo (MÄKELÄ et al., 2007); produção de tijolos de solo-cimento (MIRANDA et al., 2011); substituição parcial do cimento para a produção de concreto e argamassa (MARTÍNEZ-LAGE et al., 2016); e incorporação como agregado para pavimentação (MODOLO et al., 2010).

Entretanto, a alta alcalinidade desses resíduos limita as possibilidades de reciclagem, de forma que a maior parte dos dregs são descartados em aterros (NOVAIS et al., 2018). Contudo, destaca-se que a disposição dos dregs em aterros está associada à possível toxicidade para os ecossistemas, em decorrência do seu elevado pH. Dessa forma, podem ocorrer problemas como a contaminação do solo e lençóis freáticos, além da geração de odor (SAIKIA, KATO e KOJIMA, 2006).

### 2.2.1 Tratamento térmico dos dregs

Os resíduos usados na fabricação de produtos com valor agregado frequentemente requerem tratamentos químicos, térmicos ou mecânicos para a adequação de suas propriedades (KINNARINEN et al., 2016). Nesse contexto, pode-se obter óxido de cálcio reativo a partir da descarbonatação da calcita, principal fase mineral presente nos dregs, conforme a Equação 1 (MARTÍNEZ-LAGE et al., 2016; SINGH et al., 2020).



Em ligantes álcali-ativados, o óxido de cálcio tem o potencial de reagir com sílica e alumínio, de modo a formar os géis C-A-S-H e C-S-H, que proporcionam redução da permeabilidade, melhora das propriedades mecânicas e aumento da durabilidade para pastas curadas em temperatura ambiente (PROVIS et al., 2012; TEMUJIN, VAN RIESEN e WILLIAMS, 2009; YIP e VAN DEVENTER, 2003).

Gamelli, Camargo e Brescansin (2001) realizaram o tratamento térmico de dregs para a sua aplicação como substituição parcial do cimento *Portland* em argamassas. Os resíduos foram previamente agitados em água para quebrar as partículas aglomeradas, secos a 90 °C por 24 h e peneirados em uma malha com abertura igual a 0,149 mm. Posteriormente, os dregs foram calcinados em uma temperatura de 900 °C por 2 h. As argamassas produzidas com os resíduos após ativação térmica obtiveram resistência à compressão de 16,94 MPa.

Martins et al. (2007) analisaram dregs submetidos à calcinação a 1000 °C por 3 h. As amostras foram anteriormente moídas e secas a 70 °C por 24 h. Os difratogramas dos resíduos antes do tratamento demonstram a predominância da calcita com pequenas quantidades de magnésio substituindo o cálcio, conforme a representação  $Ca_{(1-x)}Mg_xCO_3$ . Por outro lado, os difratogramas das amostras calcinadas mostram a presença de óxido de cálcio e magnésio, formados a partir da decomposição da calcita com magnésio. Foi detectada também a portlandita de baixa cristalinidade,  $Ca(OH)_2$ , devido ao caráter higroscópico do óxido de cálcio.

## 2.3 LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS COM INCORPORAÇÃO DE DREGS

### 2.3.1 Mapeamento de referências bibliográficas sobre ligantes álcali-ativados com incorporação de dregs

Foi realizado um mapeamento para a seleção de referências acerca da incorporação de resíduos dregs na produção de ligantes álcali-ativados, conforme metodologia proposta por Petersen et al. (2008) e Paula e Ilha (2016). As ferramentas de busca utilizadas foram o Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a base de dados Science Direct e o EBSCO Discovery Service (EDS) ou Serviço de Descoberta disponibilizado pelo Sistema de Bibliotecas – UFU.

Foram definidas as seguintes expressões lógicas para a busca: (a) *geopolymer AND dregs* e (b) *“alkali activated” AND dregs*. Os resultados obtidos foram selecionados quanto à aderência dos títulos ao tema desta pesquisa. Posteriormente, após a eliminação de repetições, foi realizada a leitura dos resumos para a determinação dos artigos que se relacionam diretamente ao objeto deste estudo. A Tabela 6 apresenta os quantitativos de cada etapa do mapeamento. O pequeno número de textos científicos encontrados corrobora a necessidade de mais investigações sobre o tema.

Tabela 6. Resultados obtidos no mapeamento das referências bibliográficas sobre o tema da dissertação

Ferramenta de busca	Expressões			
	geopolymer AND dregs		“alkali activated” AND dregs	
	Quantidade de artigos			
	Total	Título aderente	Total	Título aderente
Periódicos CAPES	14	6	7	1
Science Direct	20	5	15	2
SISBI – UFU	120	13	92	3
Título aderente e sem repetições		20		10
Seleção após leitura do resumo		7		4
<b>TOTAL PARA AS DUAS BUSCAS (SEM REPETIÇÕES): 7 artigos</b>				

Fonte: Autora.

Os resultados obtidos foram classificados quanto ao tipo de pesquisa, conforme observa-se na Tabela 7. A principal metodologia identificada foi a produção experimental de ligantes álcali-ativados com adição de dregs e outros resíduos da indústria do papel e celulose. Nenhum dos artigos analisou a incorporação isolada de dregs nesse tipo de material, sem a influência de outros resíduos. Ademais, os trabalhos encontrados não investigaram a realização de tratamentos para a utilização dos dregs como fonte de cálcio reativo na obtenção dos ligantes.

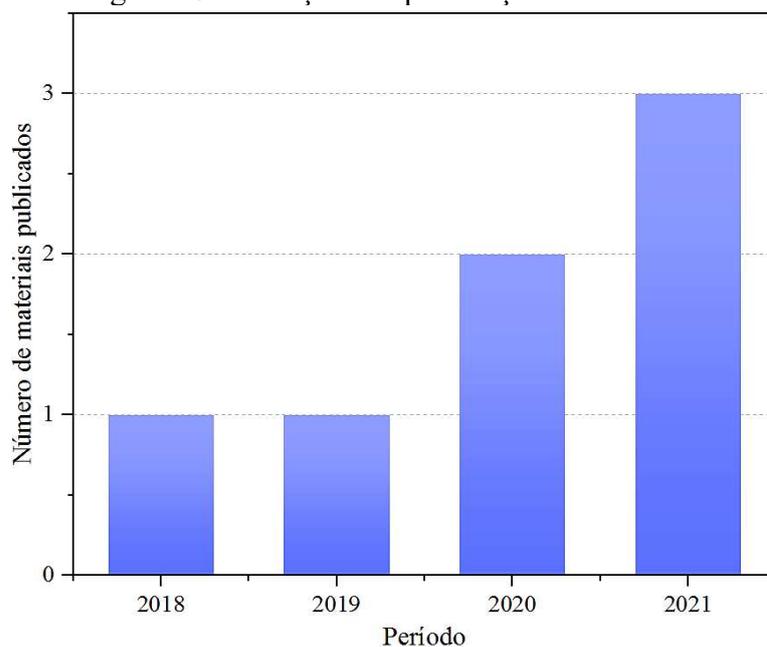
Tabela 7. Classificação das referências bibliográficas quanto ao tipo de pesquisa

<b>Tipo de pesquisa</b>	<b>Quantidade</b>
Produção experimental de ligantes	3
Revisão de literatura	2
Caracterização e análise dos resíduos	1
Simulação da produção em larga escala	1

Fonte: Autora.

A Figura 16 representa a evolução das publicações ao longo dos anos. Por meio dessa análise, percebe-se o interesse crescente pelo tema a partir de 2018. Acredita-se que a preocupação com questões ambientais e o avanço das pesquisas no campo dos materiais álcali-ativados sejam responsáveis pelo comportamento observado. Ademais, conclui-se que os estudos acerca do tema se encontram em fase inicial.

Figura 16. Evolução das publicações sobre o tema



Fonte: Autora.

Por meio da análise apresentada na Tabela 8, percebe-se ainda que o periódico Journal of Cleaner Production, que foca nas áreas de produção limpa, meio ambiente e sustentabilidade, concentra cerca de 42,85% dos artigos publicados sobre o tema.

Tabela 8. Periódicos com publicações sobre o tema

Periódico	Quantidade
Journal of Cleaner Production	3
Applied Science	1
Sustainability	1
Minerals	1
Construction and Building Materials	1

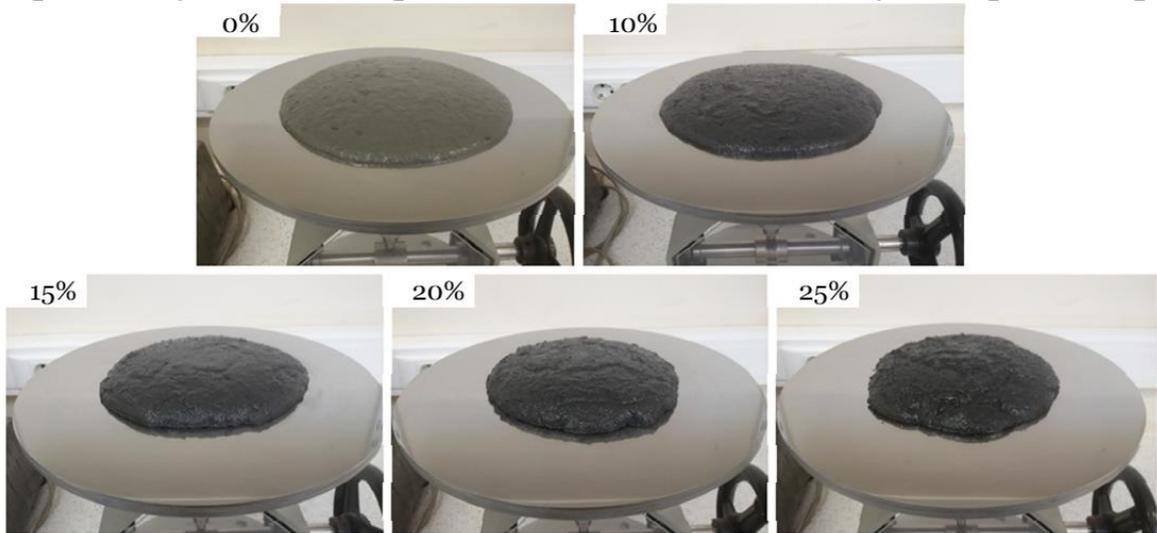
Fonte: Autora.

### 2.3.2 Análise dos textos científicos encontrados por meio do mapeamento da literatura

Novais et al. (2018) produziram argamassas com ligante álcali-ativado à base de precursor composto por 75% de cinza de biomassa e 30% de metacaulim, com incorporação de dregs moídos e peneirados em uma malha de 75  $\mu\text{m}$  para atuarem como fíleres. O ativador usado foi uma mistura de silicato de sódio ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,15$ ) e hidróxido de sódio em solução de 10 M. Além disso, foi usada areia (0,125 a 2 mm) como agregado miúdo. Foram produzidas amostras com porcentagens entre 0 e 25% de dregs, em relação à massa dos precursores. Os corpos de prova foram curados a 40 °C por 24 h. Depois, foram desmoldados e deixados em condições ambientes até o 28º dia.

Os autores relatam a diminuição da trabalhabilidade das argamassas em decorrência da incorporação de dregs, conforme observa-se na Figura 17. Nesse sentido, tem-se que o espalhamento da amostra com 25% de dregs foi 19% inferior à amostra de referência, fato atribuído à maior relação sólido/líquido e à tendência das partículas de dregs a absorver água. Porém, sabe-se que a trabalhabilidade dos ligantes álcali-ativados é afetada por fatores diversos, como a concentração dos ativadores e natureza dos precursores, de modo que é possível encontrar maneiras de compensar esse efeito (NOVAIS et al., 2018).

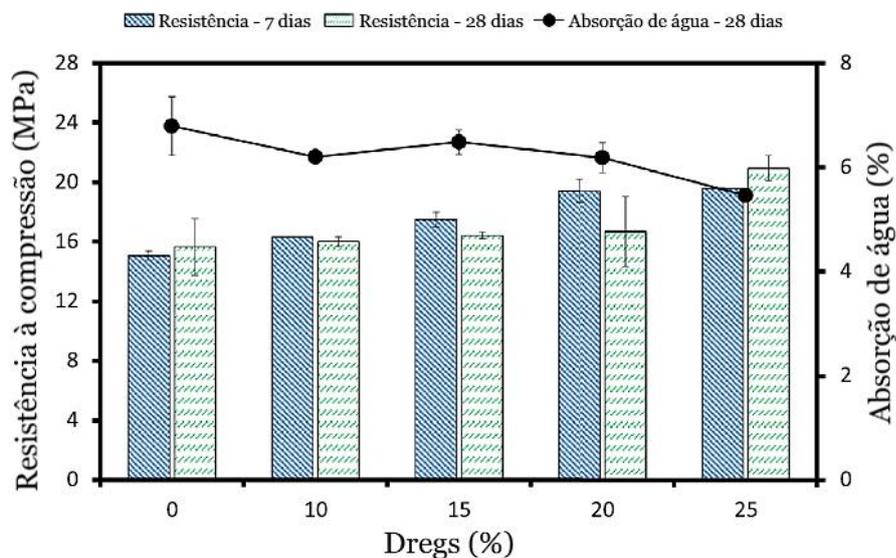
Figura 17. Espalhamento de ligantes álcali-ativados com diferentes porcentagens de dregs



Fonte: Novais et al., 2018.

Em relação às propriedades mecânicas, os autores relatam o aumento da resistência à tração associado à incorporação de dregs, com acréscimos de 25% e 71% nas resistências para as amostras com 10% e 25% de dregs, respectivamente. Os dados de resistência à compressão e absorção de água estão representados na Figura 18, na qual nota-se o aumento de até 34% na resistência mediante a adição dos resíduos. Além disso, houve redução na absorção de água em até 20%. Por fim, os autores destacam que alguns tratamentos, como a lavagem dos dregs e tratamentos químicos ou térmicos para remover a fração orgânica, têm o potencial de aprimorar as propriedades dos ligantes obtidos (NOVAIS et al., 2018).

Figura 18. Resistência e absorção de água de ligantes álcali-ativados com dregs



Fonte: Novais et al., 2018.

Em sequência ao estudo anterior, Novais et al. (2019) analisaram formulações com diferentes conteúdos de silicato de sódio, hidróxido de sódio e água, com o objetivo de alcançar maiores porcentagens de adição de dregs, sem comprometer a trabalhabilidade das pastas. A cura dos corpos de prova ocorreu em temperatura ambiente.

Novamente, observou-se o aumento da resistência à compressão, a diminuição da absorção de água e a perda na trabalhabilidade, associados à incorporação de dregs. Nesse contexto, os autores relatam que o espalhamento sofreu decréscimo de até 51% para a amostra com proporção 1:1 entre precursores e dregs. Porém, a adição de água e o uso de maiores quantidades de silicato de sódio em algumas das formulações compensaram esse efeito e aumentaram a viscosidade das argamassas, o que permitiu a incorporação de maiores porcentagens do resíduo. As formulações obtidas estão descritas na Tabela 9, na qual o conteúdo máximo de dregs foi estabelecido com base na trabalhabilidade das amostras. Entretanto, ressalte-se que a adição de água ocasiona prejuízos à resistência mecânica das pastas (NOVAIS et al., 2019).

Tabela 9. Formulações usadas por Novais et al. (2019)

Nome	Proporção (g)						
	Metacaulim	Cinza de biomassa	Dregs	Silicato de sódio	Hidróxido de sódio	H <sub>2</sub> O	Areia
F1	30	70	0 - 37,5	75	25	-	200
F2	30	70	0 - 62,5	84	25	-	200
F3	30	70	0 – 100	84	25	7,5	200

Fonte: Novais et al., 2019.

Os autores observaram ainda o aumento dos tempos inicial e final de pega em decorrência da adição de dregs. Esse fato foi atribuído a mudanças na cinética da reação, pois, embora os resíduos estudados sejam considerados inertes, suas partículas impõem barreiras físicas ao contato entre precursores e ativadores (NOVAIS et al., 2019).

Em relação ao uso de dregs para a produção de ligantes álcali-ativados, Küçük et al. (2021) ressaltam que o pequeno conteúdo de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a cristalinidade dos resíduos, observada por meio de difração de raios-X, podem sugerir a sua inadequação para o uso como fontes de aluminossilicato reativo. Nesse sentido, Novais et al. (2018) sugerem a investigação

de tratamentos químicos ou térmicos para a otimização dos materiais álcali-ativados com incorporação de dregs.

Eleutério (2018) investigou a substituição parcial de metacaulim por cinzas e dregs, provenientes da indústria de papel e celulose, para o uso como precursores na obtenção de ligantes álcali-ativados. Para tanto, foram estabelecidas três formulações, representadas na Tabela 10. Para cada formulação, foram produzidas matrizes com diferentes porcentagens de resíduos. Os corpos de prova foram curados em estufa a 50 °C, por 24 h. Após esse período, as amostras permaneceram em condições ambientes até os 28 dias.

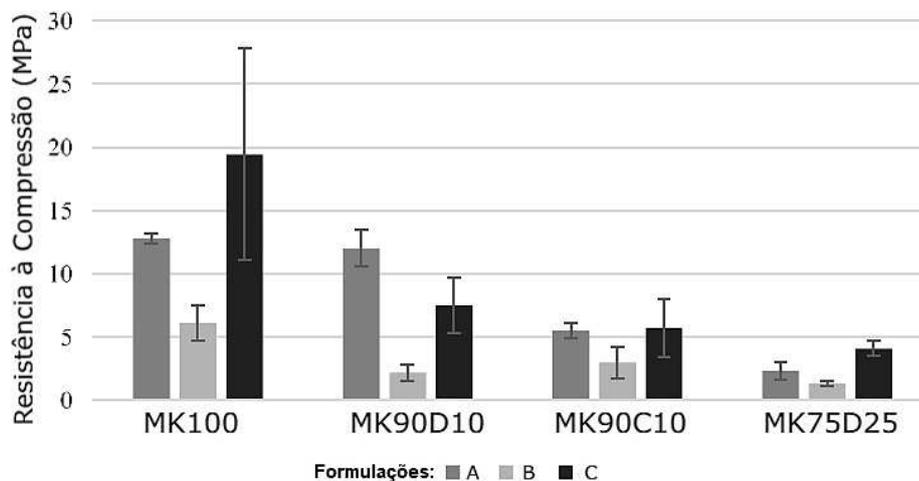
Tabela 10. Formulações usadas por Eleutério (2018) para a produção de ligantes álcali-ativados

<b>Formulação</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>SiO<sub>2</sub> reativo (%m)</b>	54,3	29,5	36,6
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativo (%m)</b>	31,0	22,1	27,9
<b>SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativa (mol)</b>	2,98	2,27	2,23
<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH (mol)</b>	0,25	0,67	0,71
<b>Soma da massa de ativadores (g)</b>	116,31	98,22	125,30

Fonte: Eleutério, 2018.

A Figura 19 apresenta os resultados de resistência à compressão para as diferentes amostras produzidas. De modo geral, observou-se uma diminuição da resistência das matrizes associada à substituição do metacaulim pelos resíduos estudados, exceto para a formulação A-MK90D10, na qual notou-se um efeito de preenchimento ocasionado pelos dregs. Em relação às outras amostras, o autor ressalta que a forte formação de eflorescência impediu uma análise precisa sobre o efeito do resíduo nas matrizes. Nesse sentido, tem-se que a substituição de metacaulim por cinzas e dregs pode inibir as reações de ativação e, conseqüentemente, ocasionar maior eflorescência. Desse modo, é imprescindível estabelecer formulações adequadas para evitar o fenômeno em questão (ELEUTÉRIO, 2018).

Figura 19. Resistências obtidas por Eleutério (2018) para ligantes álcali-ativados com incorporação de resíduos da indústria de papel e celulose



Fonte: Eleutério, 2018.

Saeli et al. (2020) produziram argamassas álcali-ativadas com adição de diferentes resíduos da indústria de papel e celulose, a saber: cinzas de biomassa, lodo calcário, grits e dregs. Os ligantes foram produzidos com precursor composto por 70% de cinzas de biomassa e 30% de metacaulim, e ativados em solução de silicato de sódio e hidróxido de sódio. A proporção entre ligante e agregado nas argamassas foi de 1:3. Os resíduos passaram por diferentes tratamentos, que possibilitaram a sua aplicação como fileres nas matrizes. No caso dos dregs, foi necessária a secagem por 48 h a 60 °C, além de moagem para obter partículas uniformes, com dimensão inferior a 63  $\mu\text{m}$ .

Os autores relatam que a adição dos diferentes resíduos foi benéfica para a performance do material, visto que acarretou acréscimo na resistência à compressão e decréscimo na absorção de água. As melhores formulações para aplicações estruturais, representadas na Tabela 11, foram determinadas a partir dos critérios de trabalhabilidade, resistência mecânica, deformação axial e absorção de água (SAELI et al., 2020).

Tabela 11. Porcentagens de resíduos usadas por Saeli et al. (2020) para a produção de ligantes álcali-ativados

Porcentagem total de resíduos na argamassa (%m)	Porcentagens relativas dos resíduos (%m)			
	Lodo	Grits	Dregs	Cinzas de biomassa
5,0	33,33	33,33	33,33	-
7,5	25	25	25	25

Fonte: Saeli et al., 2020.

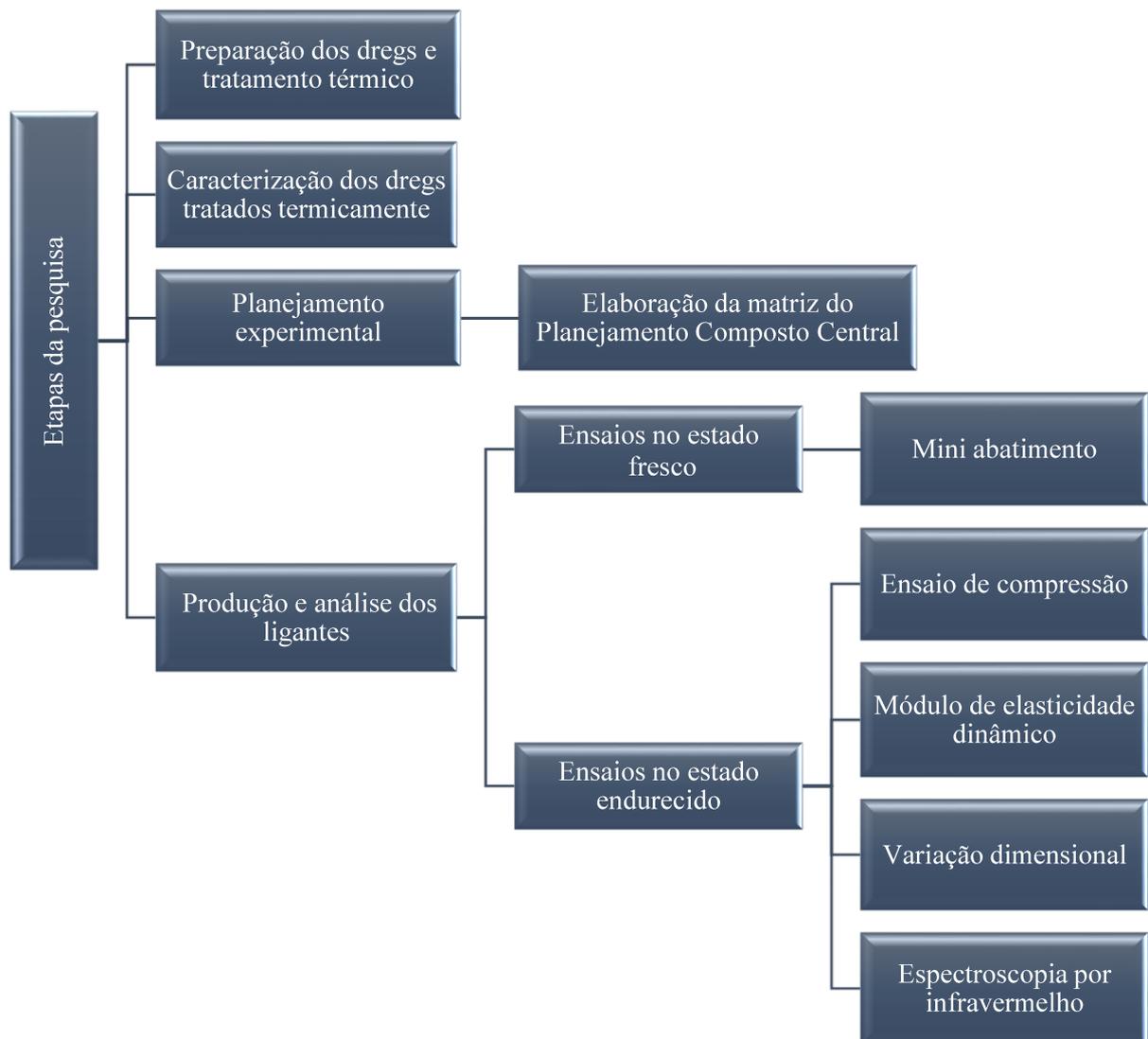
As formulações obtidas por Saeli et al. (2020) foram posteriormente analisadas por La Scalia et al. (2021) quanto à sua aplicabilidade em larga escala. Por meio da transposição dos processos envolvidos na obtenção das argamassas para uma simulação da produção industrial, os autores concluíram que a comercialização dos ligantes estudados pode ser sustentável e competitiva, com benefícios econômicos e ambientais associados ao reaproveitamento de resíduos (LA SCALIA et al., 2021).

### CAPÍTULO 3

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram produzidos ligantes álcali-ativados à base de metacaulim e diferentes porcentagens de resíduos dregs tratados termicamente. As soluções ativadoras utilizadas nos experimentos foram elaboradas com silicato de sódio, hidróxido de sódio e água potável fornecida pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) de Uberlândia – MG. A Figura 20 sumariza as principais etapas da pesquisa.

Figura 20. Etapas da pesquisa



Fonte: Autora.

Os dregs usados na produção dos ligantes foram moídos e peneirados para a redução da granulometria. Nas etapas iniciais, foram determinados o tempo e a temperatura ideais para o tratamento térmico dos resíduos, por meio da Metodologia de Superfície de Resposta. Os dregs tratados nas condições estabelecidas foram caracterizados para a determinação da eficiência do tratamento térmico.

O Planejamento Composto Central foi elaborado para a produção e caracterização dos ligantes álcali-ativados. Foram obtidas formulações com porcentagens de dregs tratados entre 0 e 20% em massa, além de diferentes razões entre precursores e ativadores na matriz. Os valores mínimos e máximos para as variáveis estudadas foram estabelecidos por meio de ensaios preliminares e informações obtidas na literatura. As pastas foram ensaiadas em idades entre 1 e 14 dias.

Os ligantes foram submetidos a ensaios de mini abatimento, compressão, determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear) e propagação da onda ultrassônica para determinação do módulo de elasticidade dinâmico. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade Federal de Uberlândia (LabMat/UFU). Ademais, a técnica de espectroscopia por infravermelho foi utilizada para a caracterização das matrizes no Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT-CM/UFU).

### 3.1 MATERIAIS

#### 3.1.1 *Metacaulim*

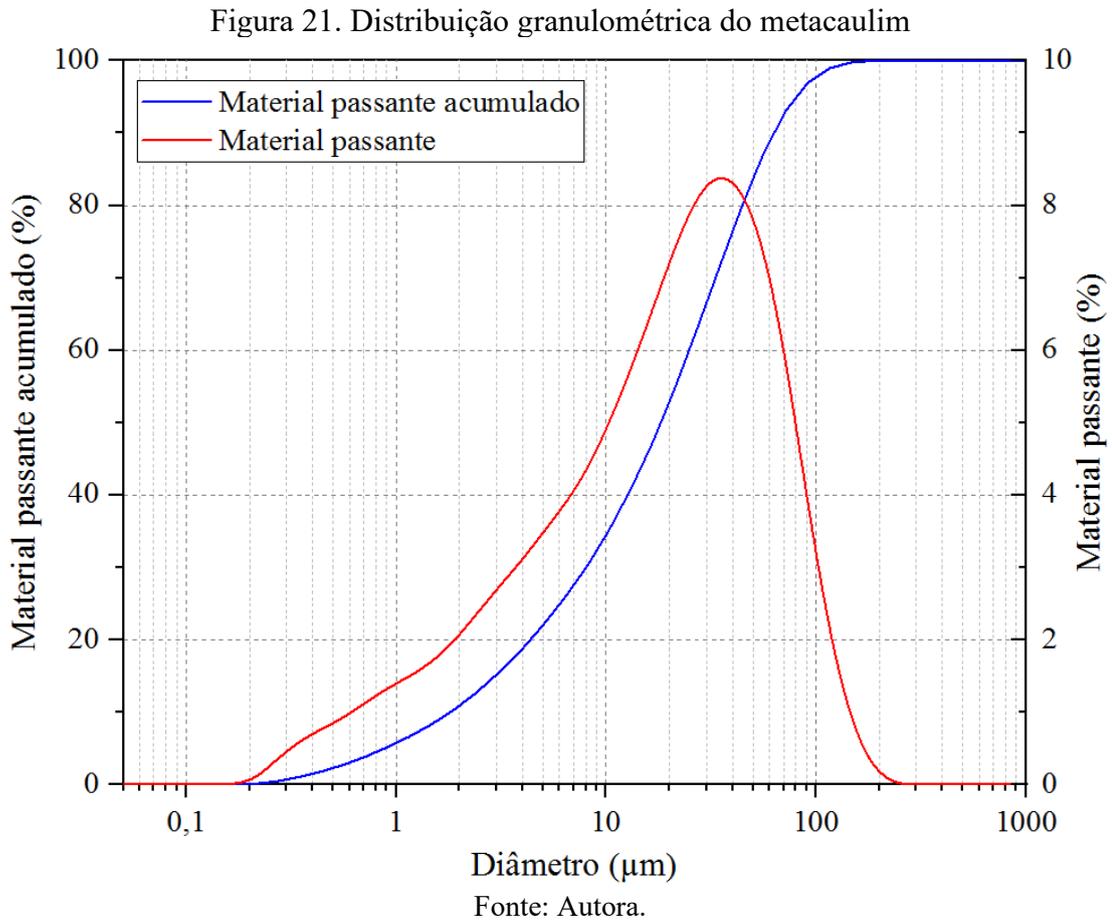
O metacaulim utilizado nesta pesquisa foi doado pela empresa Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda, de Jundiaí – SP. A composição química na base de voláteis, descrita na Tabela 12, foi obtida por meio de espectrômetro de Fluorescência de Raios-X da marca Bruker, modelo S8 Tiger, do Laboratório Multiusuário em Energias Renováveis (LAMER/UFU). A perda ao fogo foi determinada conforme metodologia estabelecida na ABNT NBR NM 18:2012. A análise da composição de óxidos do material corrobora a presença de alta porcentagem de aluminossilicatos, que representaram 89,58% da amostra.

Tabela 12. Composição química do metacaulim na base de voláteis

<b>Óxido</b>	<b>Concentração (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	48,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,81
TiO <sub>2</sub>	1,17
K <sub>2</sub> O	0,68
ZrO <sub>2</sub>	0,14
CeO <sub>2</sub>	0,13
MnO	0,11
SO <sub>3</sub>	0,09
MgO	0,08
CaO	0,07
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05
ZnO	0,01
Outros	0,02
Perda ao fogo (%)	3,06

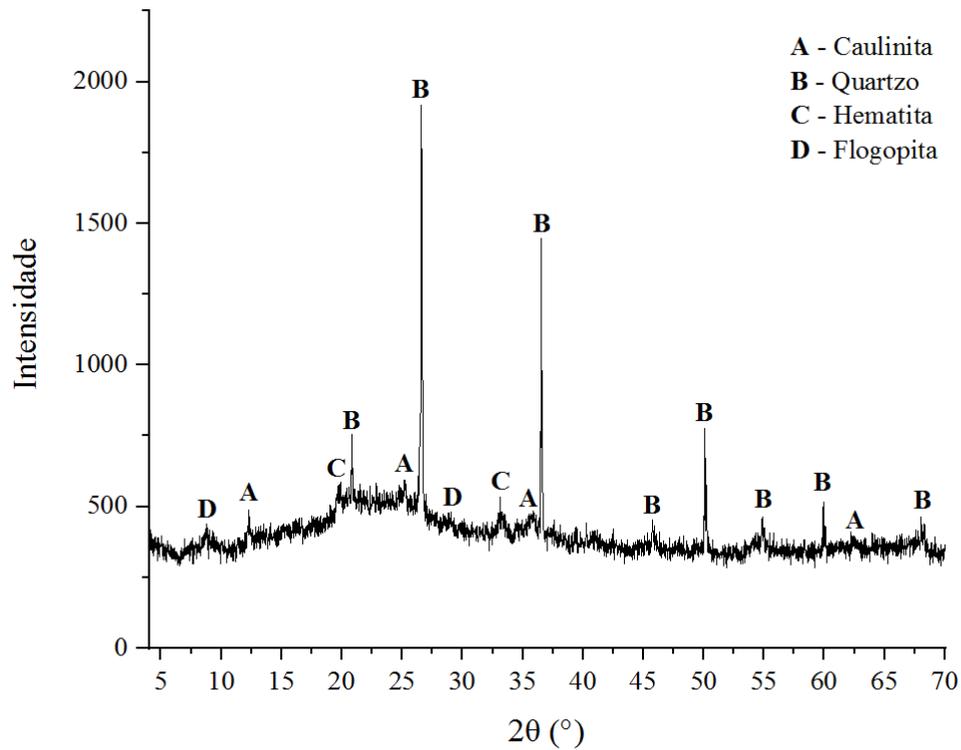
Fonte: Autora.

A Figura 21 apresenta a distribuição granulométrica do metacaulim, obtida por meio de difração a laser, com equipamento Bettersize 2000, obscuração de 13,6% e detergente como agente dispersante, no Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade Federal de Ouro Preto (LMC2/UFOP). Foi considerado um intervalo de detecção entre 0,02 e 2000  $\mu\text{m}$ . A elevada finura do material, que possui diâmetro médio de 18,25  $\mu\text{m}$ , condiz com as informações descritas na literatura (LI, SUN e LI, 2010; DUXSON et al., 2007; YUN-MING et al., 2016).



O metacaulim usado na pesquisa foi submetido a difração de raios-X, efetuada por equipamento Shimadzu XRD6000, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Foi analisado o ângulo  $2\theta$  no intervalo de varredura entre 4 e 70°, com velocidade de variação do ângulo de 2°/min. O difratograma obtido, representado na Figura 22, expõe a presença de halo amorpho, que indica a reatividade do material.

Figura 22. Difratograma do metacaulim usado na pesquisa



Fonte: Autora.

As principais fases cristalinas encontradas, conforme banco de dados da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), estão descritas na Tabela 13. A presença de picos de caulinita indica um processo de desidroxilação incompleto, de modo que o mineral permanece no metacaulim após a calcinação, com menor grau de cristalinidade (BICH, AMBROISE e PÉRA, 2009).

Tabela 13. Fases minerais do metacaulim usado na pesquisa, identificadas por DRX

<b>Código (ICDD)</b>	<b>Nome</b>	<b>Nomenclatura mineralógica</b>	<b>Fórmula química</b>
01-089-1961	Sílica	Quartzo	SiO <sub>2</sub>
01-075-0938	Silicato de alumínio hidratado	Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
01-085-0987	Óxido de ferro III	Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
00-034-0159	Silicato de potássio magnésio e alumínio hidratado	Flogopita	KMg <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (F,OH) <sub>2</sub>

Fonte: Autora.

### 3.1.2 Silicato de sódio e Hidróxido de sódio

O silicato de sódio de fórmula  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_2$  foi adquirido do fabricante Auro's Química Indústria e Comércio Ltda. A Tabela 14 descreve as especificações técnicas do produto, indicadas pelo fornecedor.

Tabela 14. Especificações técnicas do silicato de sódio

Nome ensaio	Mínimo	Máximo
Densidade (g/L)	600	750
Teor sólido (%)	76,2	83,0
SiO <sub>2</sub> (%)	50,9	54,7
pH	11	13
Na <sub>2</sub> O (%)	23,3	28,3
Água (%)	19	22
Umidade (%)	<<<	10

Fonte: Auro's Química Indústria e Comércio Ltda, 2022.

O hidróxido de sódio cristalizado em escamas da marca Start Química, retratado na Figura 23, foi usado nas soluções ativadoras. A concentração de NaOH do produto é 96-99%, de acordo com especificações do fabricante.

Figura 23. Hidróxido de sódio



Fonte: Autora.

### 3.1.3 Dregs: características do material anteriormente ao tratamento térmico

Os resíduos dregs foram doados pela unidade da empresa Suzano S.A. localizada no município de Três Lagoas – MS. O teor de umidade dos resíduos recebidos foi determinado por Oliveira, Y. S. (2022), que obteve um valor médio de 66,2%, por meio da secagem em estufa, a 100 °C por 24 h, de três amostras do material. Posteriormente, todas as frações de dregs utilizadas nesta pesquisa foram submetidas a secagem em estufa, em temperatura de 100 °C por 24 h, de modo a eliminar a umidade residual.

A Tabela 15 apresenta a composição de óxidos dos dregs, determinada por fluorescência de raios-X (FRX), com espectrômetro da marca Bruker, modelo S8 Tiger, no LAMER/UFU. A perda ao fogo foi apurada pelo método direto, conforme estabelecido na ABNT NBR NM 18:2012.

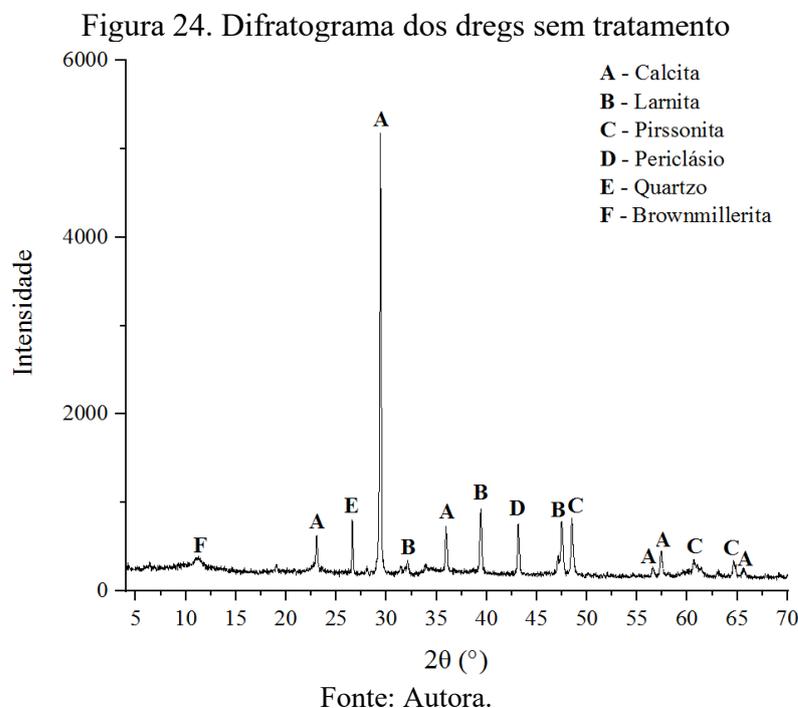
Tabela 15. Composição dos resíduos dregs sem tratamento

<b>Óxido</b>	<b>Concentração (%)</b>
CaO	31,06
MgO	11,84
SiO <sub>2</sub>	5,66
MnO	2,77
SO <sub>3</sub>	2,73
Na <sub>2</sub> O	2,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,56
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30
SrO	0,23
K <sub>2</sub> O	0,18
ZnO	0,17
TiO <sub>2</sub>	0,13
Outros	0,60
Perda ao fogo (%)	38,68

Fonte: Autora.

A Figura 24 contém o difratograma dos dregs, obtido por meio de difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD6000, com radiação CuK $\alpha$ , tensão de 30,0 kV, corrente de

30,0 mA, passo de 0,02°, velocidade de varredura de 2°/min, no intervalo de 2θ entre 4 e 70°, no LAMIQ/UFU. A identificação dos picos foi efetuada com o software Highscore Plus® da Malvern Panalytical.



A Tabela 16 descreve as fases minerais apresentadas no difratograma dos dregs. A principal fase identificada foi a calcita,  $\text{CaCO}_3$ , em conformidade com os dados encontrados na análise da literatura (MARTÍNEZ-LAGE et al., 2016; JIA et al., 2019).

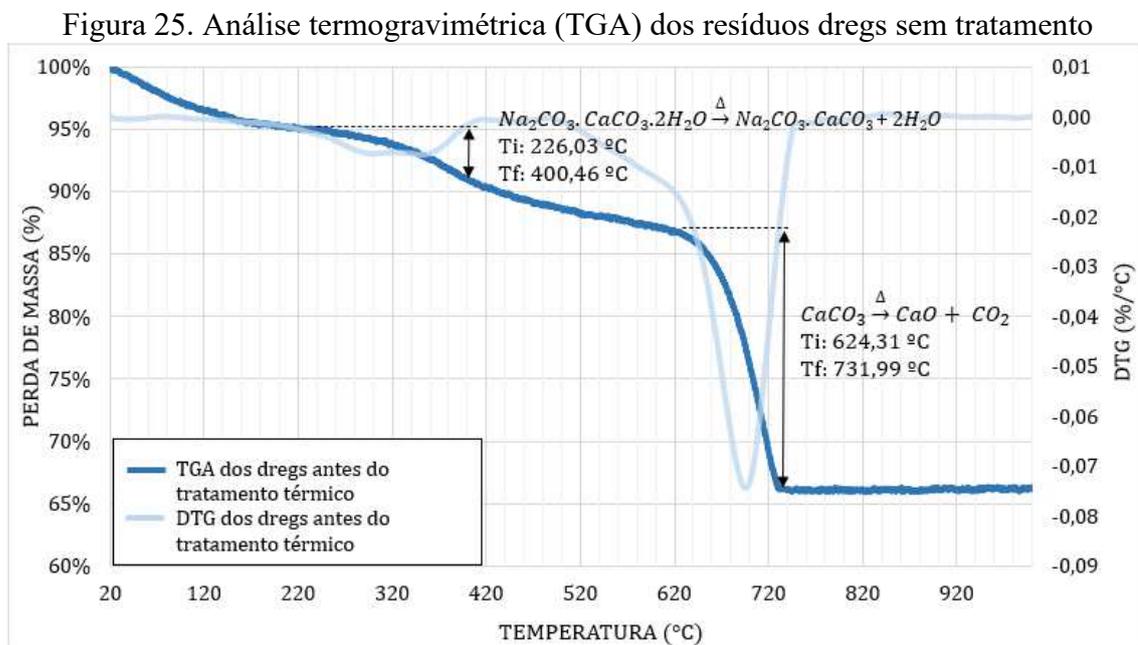
Tabela 16. Fases minerais dos dregs usados na pesquisa, identificadas por DRX

Código (ICDD)	Nome	Nomenclatura mineralógica	Fórmula química
01-089-0937	Sílica	Quartzo	$\text{SiO}_2$
01-072-1937	Carbonato de cálcio	Calcita	$\text{CaCO}_3$
00-029-0371	Silicato de cálcio	Larnita	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$
01-030-0226	Ferroaluminato cálcico	Brownmillerita	$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$
01-072-0038	Sal duplo de carbonato de cálcio e carbonato de sódio dihidratado	Pirssonita	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
00-030-0794	Óxido de magnésio	Periclásio	$\text{MgO}$

Fonte: Autora.

A Figura 25 representa a análise termogravimétrica (TGA) dos resíduos dregs. O ensaio foi realizado no LAMIQ/UFU, com equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-51-H, e cadinho de alumínio. A amostra de 6,30 mg do material foi submetida à taxa de aquecimento de 5 °C/min, de 20 °C até 1000 °C, em atmosfera oxidante, de modo a permitir a análise dos eventos térmicos em condições análogas ao tratamento dos resíduos em mufla sem controle de atmosfera.

Por meio da termogravimetria, pôde-se identificar a redução inicial de massa relacionada à perda de voláteis, o pico correspondente à desidratação da pirssonita, entre 220 e 400 °C (BERNAL et al., 2013; CLAUSI et al., 2018), e o estágio de decomposição referente à descarbonatação da calcita, entre 624 e 732 °C (MARTINS et al., 2007; SCRIVENER, RUBEN SNELLINGS e LOTHENBACH, 2016). A perda de massa total no ensaio foi de 34,09%, porcentagem inferior à perda ao fogo de 38,68%, descrita na Tabela 15, em decorrência da influência de fatores relativos aos ensaios, como a taxa de aquecimento e a massa da amostra (SCRIVENER, RUBEN SNELLINGS e LOTHENBACH, 2016).



Fonte: Autora.

A partir dos resultados da análise termogravimétrica, referentes à perda de massa ocasionada pela descarbonatação da calcita, calculou-se o teor de  $CaCO_3$  presente nos dregs, por meio da Equação 2. O valor obtido foi de 47,73%.

$$CaCO_3 = PM_{CaCO_3} \times \frac{m_{CaCO_3}}{m_{CO_2}} \quad (2)$$

Em que:  $PM_{CaCO_3}$  = perda de massa decorrente da descarbonatação da calcita;  $m_{CaCO_3}$  = massa molar do carbonato de cálcio, equivalente a 100 g/mol;  $m_{CO_2}$  = massa molar do dióxido de carbono, equivalente a 44 g/mol.

### 3.2 PREPARO E TRATAMENTO TÉRMICO DOS DREGS

O diâmetro médio dos dregs tal como recebidos foi determinado por Oliveira, Y. S. (2022), que obteve um valor de 3 mm. Desse modo, foi necessária a redução da granulometria dos resíduos para o seu uso como substituição parcial do metacaulim na produção de ligantes álcali-ativados.

A moagem foi realizada em liquidificador industrial de 8 L da marca Skymesen, modelo LC8, com motor de 0,5 CV e rotação de 4.500 rpm, no LabMat/UFU. Os resíduos foram triturados durante 3 min, em frações de 300 g. Posteriormente, os dregs foram peneirados, de modo a selecionar o material passante em peneira com abertura de 1,19 mm, conforme metodologia estabelecida por Oliveira, L. D. (2022). A Figura 26 apresenta os resíduos antes e depois dos procedimentos para a redução da granulometria.

Figura 26. Dregs antes (a) e depois (b) da moagem e peneiramento



Fonte: Autora.

De acordo com a abordagem proposta por Wang, Alrefaei e Dai (2019) para a obtenção de matrizes álcali-ativadas de alta performance, o preparo dos precursores deve seguir três etapas: (1) caracterização; (2) determinação da reatividade, a partir da análise das fases presentes no material; e (3) aprimoramento, realizado por meio de redução da granulometria, adições minerais e tratamentos térmicos e químicos, que aumentam a porção amorfa e diminuem a perda ao fogo.

Nesta pesquisa, os dregs foram submetidos a tratamento térmico para a obtenção de óxido de cálcio reativo a partir da descarbonatação da calcita, considerando os benefícios que podem ser obtidos a partir da formação de géis C-A-S-H e C-S-H nos ligantes álcali-ativados (PROVIS et al., 2012; TEMUJIN, VAN RIESSEN e WILLIAMS, 2009; YIP e VAN DEVENTER, 2003).

De modo a determinar as condições ideais de tempo e temperatura para que a calcinação dos dregs ocorresse com o mínimo gasto energético, foi elaborado um planejamento fatorial  $2^k$  com adição de ponto central, cuja matriz está representada na Tabela 17. Os valores mínimos e máximos das variáveis de estudo foram estabelecidos por meio da análise dos dados obtidos no ensaio de termogravimetria e informações encontradas na literatura (GAMELLI, CAMARGO E BRESCANSIN, 2001; MARTINS et al., 2007).

Tabela 17. Matriz de planejamento experimental para o tratamento térmico dos resíduos

Número de experimentos	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas	
	X	Y	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	1	1	1000	3
2	-1	-1	800	1
3	0	0	900	2
4	-1	1	800	3
5	1	-1	1000	1

Fonte: Autora.

O tratamento térmico dos resíduos foi realizado em forno elétrico tipo mufla, com capacidade aproximada de 7 L e temperatura de trabalho de até 1200 °C, no Laboratório de Saneamento (LabSan/UFU). As amostras de aproximadamente 100 g de dregs foram pesadas e colocadas na mufla em cadinhos de porcelana. Em cada ensaio, a temperatura foi elevada até o valor determinado para o experimento, momento no qual iniciou-se a contagem do tempo. Posteriormente, procedeu-se o desligamento manual do sistema de aquecimento, e o

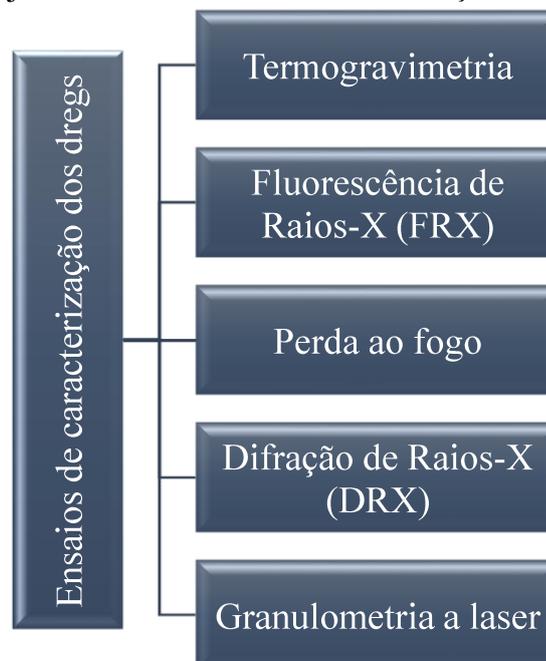
resfriamento do material ocorreu de forma natural no interior do forno. As amostras foram então pesadas para a determinação da perda de massa e armazenadas em sacos plásticos fechados.

Os dados experimentais obtidos nessa etapa foram submetidos a regressão quadrática para obtenção do modelo estatístico que descreve a perda de massa dos dregs em função das condições de calcinação. A superfície de resposta correspondente foi plotada por meio do software Statistica®. A partir do modelo ajustado, foram estimados o tempo e a temperatura que ocasionam perda de massa de 34% nos resíduos, porcentagem verificada na análise termogravimétrica ao final da descarbonatação da calcita.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS DREGS TRATADOS TERMICAMENTE

Após a determinação do tempo e temperatura ideais para a calcinação dos dregs, procedeu-se a caracterização dos resíduos tratados nas condições estabelecidas, conforme indicado na Figura 27, de modo a determinar a eficiência do tratamento térmico no que concerne à descarbonatação da calcita e obtenção do óxido de cálcio, além de investigar as características do material calcinado.

Figura 27. Planejamento dos ensaios de caracterização dos dregs calcinados



Fonte: Autora.

Dessa forma, foi calcinada uma amostra de 100,05 g de dregs para os ensaios de caracterização. O tratamento ocorreu conforme os procedimentos descritos na etapa anterior, em forno elétrico tipo mufla no LabSan/UFU. A temperatura da mufla foi elevada até 915 °C, condição na qual os resíduos permaneceram por 2 h, de acordo com os resultados apresentados e discutidos no Capítulo 4, item 4.1. Após o resfriamento do material no interior do forno, a amostra foi pesada e armazenada em saco plástico fechado.

O ensaio de termogravimetria foi efetuado com o equipamento Shimadzu TGA-51-H, com auxílio de porta amostra do tipo cadinho de alumínio, no LAMIQ/UFU. A amostra de 6,14 mg de dregs tratados foi submetida à taxa de aquecimento de 5 °C/min, de 25 °C até 1000 °C, em atmosfera oxidante, de modo a permitir a comparação com os resultados da análise termogravimétrica dos resíduos efetuada anteriormente ao tratamento térmico.

A espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) foi realizada no LAMER/UFU, a fim de determinar os principais óxidos presentes nos dregs após tratamento térmico. Para essa análise, a amostra do resíduo foi preparada com máquina de fusão Fluxana<sup>®</sup> Vulcan 4 MA. Posteriormente, as pastilhas fundidas do material foram ensaiadas em espectrômetro de Fluorescência de Raios-X da marca Bruker, modelo S8 Tiger. A perda ao fogo foi determinada conforme os preceitos do método de referência estabelecido na ABNT NBR NM 18:2012.

O ensaio de Difração de Raios-X (DRX) para determinação das fases minerais presentes nos resíduos tratados foi realizado no LAMIQ/UFU, com difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD6000, fonte de radiação CuK $\alpha$ , voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. O ângulo 2 $\theta$  foi analisado no intervalo de varredura entre 4 e 70°, com velocidade de variação do ângulo de 2°/min e passo de 0,02°. Posteriormente, as fases cristalinas detectadas foram identificadas de acordo com o banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) da ICDD, por meio do software Highscore Plus<sup>®</sup> da Malvern Panalytical.

Por fim, a distribuição granulométrica de uma amostra dos dregs tratados foi determinada por meio de difração a laser, com equipamento Bettersize 2000, no LMC2/UFOP. Foi utilizada solução com detergente como meio dispersante e obscuração de 14,2%. O intervalo de detecção considerado foi de 0,02 a 2000  $\mu$ m.

### 3.3 PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL

O estudo das propriedades dos ligantes álcali-ativados produzidos com os dregs tratados se baseou no Delineamento Composto Central, que permite avaliar a interferência das

variáveis independentes e suas interações nas respostas obtidas, a partir de um planejamento composto por: uma parte fatorial com dois níveis (+1 e -1); uma parte axial nos níveis  $+\alpha$  e  $-\alpha$ ; e um total  $n_{centr}$  de ensaios no ponto central (MATEUS, BARBIN e CONAGIN, 2001; BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001).

As variáveis independentes avaliadas nesta pesquisa foram: a razão mássica entre ativadores e precursores nas misturas; o tempo de cura das amostras; e a porcentagem de substituição do metacaulim pelos dregs tratados termicamente.

### 3.3.1 Elaboração da matriz do Planejamento Composto Central

O valor de  $\alpha$  adotado no Planejamento Composto Central foi calculado pela Equação 3, conforme preconizado por Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001), por meio da qual obteve-se um resultado de  $\alpha = 1,682$ .

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (3)$$

Em que:  $k$  = número de fatores ou variáveis independentes.

A Equação 4 estabelece a relação entre as variáveis codificadas e decodificadas em um Planejamento Composto Central. Dessa forma, após a definição dos limites das variáveis independentes, correspondentes a  $E(+\alpha)$  e  $E(-\alpha)$ , podem ser calculados os valores intermediários para cada fator.

$$x_i = \frac{E_i - E(0)}{(E(+1) - E(-1))/2} \quad (4)$$

Em que:  $x_i$  = valor codificado na matriz do planejamento experimental;  $E_i$  = valor decodificado (real);  $E(+1)$  = penúltimo valor mais alto para seu limite;  $E(-1)$  = penúltimo valor mais baixo para seu limite;  $E(0)$  = valor no nível central.

A faixa experimental definida para as variáveis de estudo está representada na Tabela 18. A variável independente  $x_1$  corresponde à razão mássica entre ativadores e precursores na mistura. Os valores mínimo e máximo para essa variável foram estabelecidos com base nos resultados de ensaios preliminares, além dos índices analisados por Gratão (2021) e Oliveira, L. D. (2022). A variável  $x_2$  representa o tempo de cura das amostras, que foram ensaiadas em

idades entre 1 e 14 dias, conforme resultados obtidos em pesquisas anteriores (ALVES, 2018; GRATÃO, 2021; OLIVEIRA, L. D., 2022), em que as propriedades não sofreram significativas alterações a partir de 14 dias. Por fim, a variável  $x_3$  refere-se à porcentagem de substituição do metacaulim pelos dregs tratados termicamente. Os limites mínimo e máximo para essa variável foram definidos com base nas porcentagens de CaO a serem obtidas na mistura entre os precursores, de modo a possibilitar a comparação com informações disponíveis na literatura (TEMUJIN, RIESSEN E WILLIAMS, 2009; PROVIS et al., 2012).

Tabela 18. Faixa experimental das variáveis de estudo

Codificação	$x_1$	$x_2$	$x_3$
	Ativadores/ Precursores	Tempo de Cura (Dias)	% Dregs
$-\alpha$	0,50	1	0,00
-1	0,54	3	4,05
0	0,60	7	10,00
+1	0,66	11	15,95
$+\alpha$	0,70	14	20,00

Fonte: Autora.

Por fim, a matriz do Planejamento Composto Central elaborada para esta pesquisa está descrita na Tabela 19. Foram adotadas quatro repetições no ponto central, considerando-se que o valor de  $\alpha$  está próximo de  $\sqrt{k}$  (BARROS NETO, SCARMINIO E BRUNS, 2001). Desse modo, obteve-se um total de 18 experimentos.

Tabela 19. Matriz do Planejamento Composto Central

Designação do experimento	Variáveis Codificadas			Variáveis Decodificadas		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Ativadores/ Precursores	Tempo de cura	% Dregs
A0,54-D4,05-3 dias	-1	-1	-1	0,54	3	4,05
A0,54-D15,95-3 dias	-1	-1	1	0,54	3	15,95
A0,54-D4,05-11 dias	-1	1	-1	0,54	11	4,05
A0,54-D15,95-11 dias	-1	1	1	0,54	11	15,95
A0,66-D4,05-3 dias	1	-1	-1	0,66	3	4,05
A0,66-D15,95-3 dias	1	-1	1	0,66	3	15,95
A0,66-D4,05-11 dias	1	1	-1	0,66	11	4,05
A0,66-D15,95-11 dias	1	1	1	0,66	11	15,95
A0,5-D10-7 dias	-1,682	0	0	0,50	7	10
A0,7-D10-7 dias	1,682	0	0	0,70	7	10
A0,6-D10-1 dia	0	-1,682	0	0,60	1	10
A0,6-D10-14 dias	0	1,682	0	0,60	14	10
A0,6-D0-7 dias	0	0	-1,682	0,60	7	0
A0,6-D20-7 dias	0	0	1,682	0,60	7	20
A0,6-D10-7 dias (C1)	0	0	0	0,60	7	10
A0,6-D10-7 dias (C2)	0	0	0	0,60	7	10
A0,6-D10-7 dias (C3)	0	0	0	0,60	7	10
A0,6-D10-7 dias (C4)	0	0	0	0,60	7	10

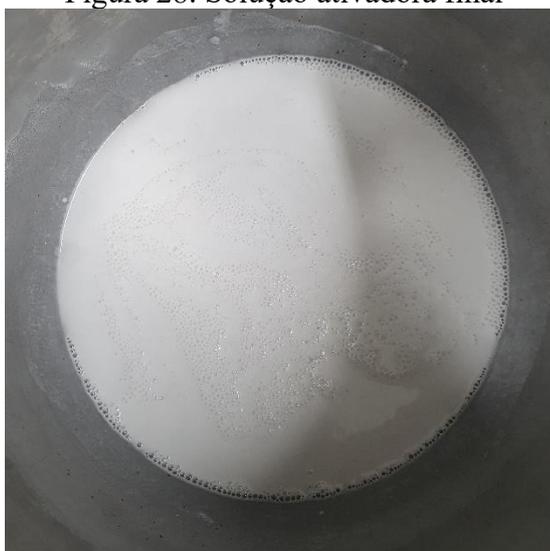
Fonte: Autora.

A análise dos resultados experimentais foi efetuada com o software Statistica<sup>®</sup>, por meio do qual os dados foram submetidos a regressões quadráticas com posterior ajuste do modelo. Foi adotado nível de significância de 10% (BUSSAB e MORETTIN, 2010; SANTOS et al., 2010). A Metodologia da Superfície de Resposta foi utilizada para avaliação dos efeitos das variáveis dependentes e otimização das formulações.

### 3.4 PRODUÇÃO E CURA DOS LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS

Na preparação das soluções ativadoras, foi empregada uma razão em massa de 2,5 entre silicato de sódio e hidróxido de sódio. Os ativadores foram dissolvidos em água separadamente, obtendo-se concentrações de 15 M de NaOH e 12 M de  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_2$  (ALVES, 2018; GRATÃO, 2021). A dissolução desencadeia uma reação exotérmica, de modo que foi necessário aguardar o resfriamento natural das soluções até a temperatura ambiente. Posteriormente, as soluções foram misturadas e homogeneizadas, a fim de formar a solução ativadora final, conforme a Figura 28, acarretando novamente o aumento da temperatura. Dessa forma, durante a preparação de cada mistura, a solução foi deixada em repouso em ambiente de laboratório, a  $25 \pm 5$  °C, para o seu resfriamento até aproximadamente 30 °C.

Figura 28. Solução ativadora final



Fonte: Autora.

Após o resfriamento da solução ativadora, foram acrescentados o metacaulim e os dregs tratados, previamente homogeneizados, além de água para dar trabalhabilidade às pastas. Em todas as misturas, foi mantida uma razão água/sólidos de 0,36, que inclui a quantidade de água utilizada no preparo da solução ativadora. De modo a evitar a perda de material no misturador mecânico, foi efetuada uma homogeneização manual durante 3 a 5 minutos (GRATÃO, 2021). A seguir, as misturas foram finalizadas durante 5 minutos em um misturador planetário industrial da marca Braesi, em rotação aproximada de 120 rpm.

Foram moldados três corpos de prova de dimensões 4 cm x 4 cm x 4 cm por mistura, conforme a Figura 29, para os ensaios de resistência à compressão e propagação da onda

ultrassônica. Ademais, foram moldados dois corpos de prova por mistura para a determinação da variação dimensional, de dimensões 2,5 cm x 2,5 cm x 28,5 cm, com comprimento efetivo de 25 cm, de acordo com os preceitos da ABNT NBR 15261:2005. O adensamento dos ligantes ocorreu por meio de 30 quedas na mesa de adensamento, de acordo com metodologia adaptada da ABNT NBR 13276:2016, proposta por Gratão (2021).

Figura 29. Corpos de prova moldados com os ligantes álcali-ativados



Fonte: Autora.

Posteriormente à moldagem, os corpos de prova foram selados com filme plástico para evitar a perda de umidade (REED, LOKUGE E KARUNASENA, 2014; KHAN et al., 2016). As pastas permaneceram em temperatura ambiente até a desmoldagem. Os corpos de prova referentes aos ensaios de compressão e propagação da onda ultrassônica foram desmoldados após 24 h e selados novamente com filme plástico. Os corpos de prova referentes à determinação da variação dimensional foram desmoldados após 48 h e posicionados em dois apoios no sentido transversal ao eixo, de modo a deixar todas as faces livres, pelo menos 20 mm, conforme descrito na ABNT NBR 15261:2005.

As pastas permaneceram em ambiente de laboratório com temperatura de  $25 \pm 5$  °C até as idades de ensaio. A umidade relativa do ar foi tomada duas vezes ao dia durante todo o período em que os corpos de prova ficaram armazenados, obtendo-se valores entre 42 e 56%.

### 3.5 MINI ABATIMENTO

O espalhamento dos ligantes produzidos foi determinado de acordo com o método desenvolvido por Kantro (1980 apud LIU et al., 2020, p. 8). Para tanto, foi utilizado molde troncocônico em acrílico, representado na Figura 30, com diâmetro superior de 2 cm, inferior de 4 cm e altura de 6 cm.

Figura 30. Molde utilizado no ensaio de mini abatimento



Fonte: Autora.

Em cada ensaio, o molde foi posicionado sobre uma placa de vidro plano e liso, acima de um papel milimetrado. O tronco-cone foi preenchido com ligante e removido em seguida. Após estabilização, o espalhamento da pasta foi medido em dois diâmetros ortogonais para o cálculo da média.

### 3.6 ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO

#### 3.6.1 Ensaio de compressão

Os ensaios de compressão foram efetuados com uma Máquina Universal de Ensaio da marca Instron, modelo 5982, e célula de carga de 100 kN. A disposição dos corpos de prova está retratada na Figura 31. Foi aplicada carga constante e sem choque, em velocidade de 500 N/s, até a ruptura.

Figura 31. Disposição dos corpos de prova nos ensaios de compressão



Fonte: Autora.

#### 3.6.2 Propagação da onda ultrassônica

Os ensaios de propagação da onda ultrassônica para determinação do módulo de elasticidade dinâmico foram realizados de acordo com os procedimentos descritos na ABNT NBR 8802:2019, com equipamento Ultrasonic Pulse Velocity Tester E48, da marca Controls.

O transdutor-emissor e o transdutor-receptor foram acoplados em faces opostas dos corpos de prova, de modo a permitir a transmissão direta, recomendada para a verificação da

velocidade de propagação de ondas através de um material. Foi utilizado gel modelador fixador como material acoplante.

O tempo decorrido entre a transmissão e a recepção da onda foi medido por circuito medidor de tempo. A densidade de massa aparente dos corpos de prova foi determinada conforme a ABNT NBR 13280:2005. A partir dos dados obtidos, calculou-se a velocidade da propagação da onda, por meio da Equação 5, e o módulo de elasticidade dinâmico, por intermédio da Equação 6.

$$V = \frac{L}{t} \quad (5)$$

Em que:  $V$  = velocidade de propagação da onda ultrassônica;  $L$  = distância entre os pontos de acoplamento dos transdutores;  $t$  = tempo decorrido entre a emissão e a recepção da onda.

$$E_d = v^2 \rho \frac{(1 + \mu)(1 - 2\mu)}{1 - \mu} \quad (6)$$

Em que:  $E_d$  = módulo de elasticidade dinâmico;  $v$  = velocidade de propagação da onda ultrassônica;  $\rho$  = densidade de massa aparente, determinada a partir da massa e dimensões do corpo de prova;  $\mu$  = coeficiente de Poisson, para o qual adotou-se o valor 0,2.

### 3.6.3 Determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear)

As medidas de comprimento dos corpos de prova foram efetuadas com relógio comparador, com precisão de 1  $\mu$ m, após a desforma e aos 1, 7, 14 e 28 dias da leitura inicial. Anteriormente a cada série de leituras, o aparelho foi verificado com uma barra padrão para fixação de escala. Em todas as idades de ensaio, os corpos de prova foram colocados na mesma posição, conforme observa-se na Figura 32.

Figura 32. Leitura de comprimento para determinação da variação dimensional



Fonte: Autora.

A partir dos dados de comprimento e massa dos corpos de prova em cada leitura, a variação dimensional foi calculada, por meio da Equação 7.

$$\varepsilon_i = \frac{L_i - L_0}{0,25} \quad (7)$$

Em que:  $\varepsilon_i$  = variação dimensional na idade “i”, em milímetros por metro;  $L_i$  = leitura efetuada na idade “i”, em milímetros;  $L_0$  = leitura efetuada após a desforma, em milímetros;  $i$  = idade de leitura.

### 3.7 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os ligantes álcali-ativados produzidos foram caracterizados por meio de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). As amostras em pó foram preparadas a partir dos corpos de prova utilizados na determinação da variação dimensional, que foram triturados e peneirados na malha com abertura de 0,125 mm. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 100 °C, por 24 h.

Os espectros FTIR foram obtidos por meio de espectrômetro PerkinElmer Frontier, com acessório de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de diamante acoplado, no LAFOT-CM/UFU. Foi analisado o intervalo de número de onda entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $250\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 16 acumulações.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 TRATAMENTO TÉRMICO DOS DREGS

A Tabela 20 contém os resultados de perda de massa obtidos por meio do tratamento térmico dos dregs, considerando-se o tempo e temperatura de calcinação como variáveis independentes.

Tabela 20. Resultados do tratamento térmico dos dregs para o planejamento fatorial  $2^k$

Número de experimentos	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas		Respostas
	X	Y	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Perda de massa (%)
1	1	1	1000	3	34,37%
2	-1	-1	800	1	11,08%
3	0	0	900	2	33,27%
4	-1	1	800	3	33,14%
5	1	-1	1000	1	18,77%

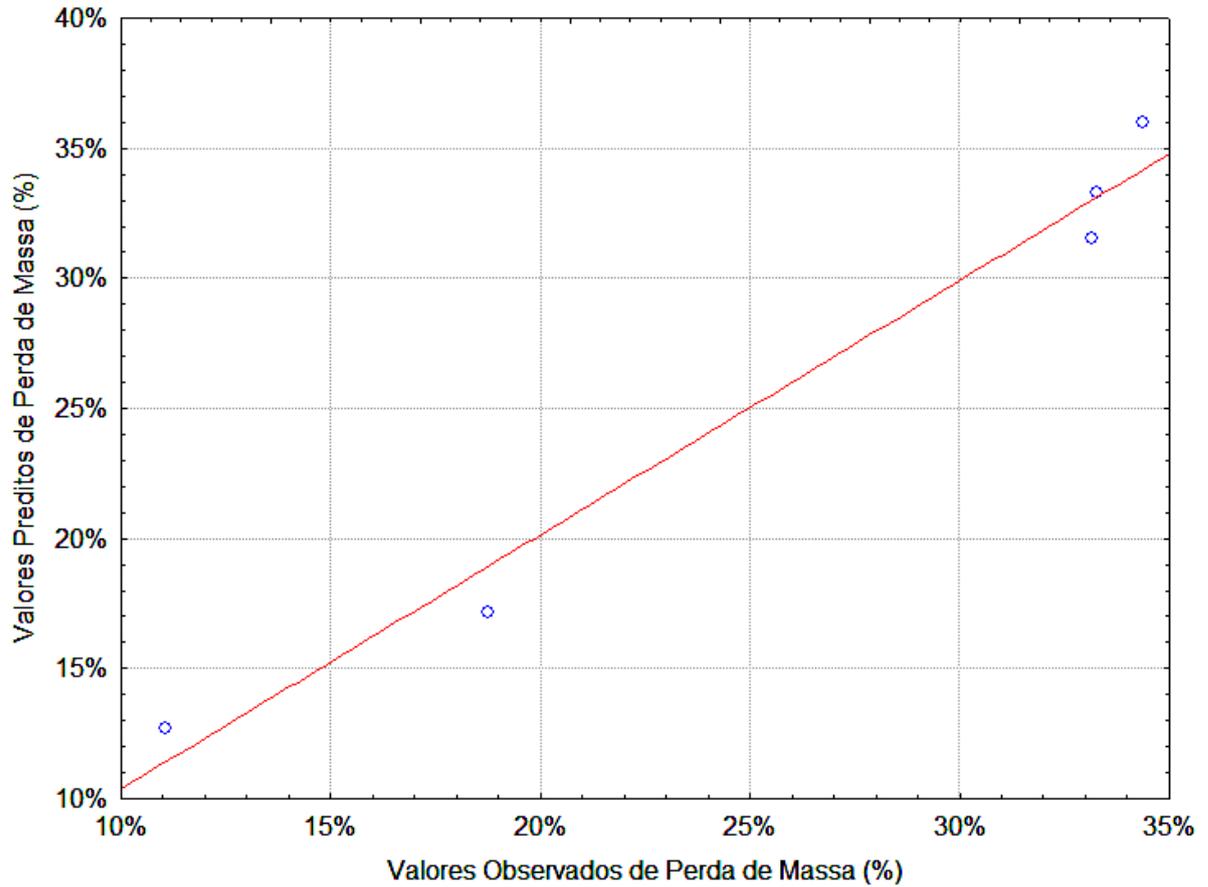
Fonte: Autora.

A partir da análise dos efeitos das variáveis, obteve-se a Equação 8 como o modelo estatístico ajustado da resposta P.M., perda de massa, em função de  $x$ , temperatura de calcinação em °C, e  $y$ , tempo do tratamento em horas. O coeficiente de determinação  $R^2$ , que indica a variabilidade da resposta que pode ser explicada pelo modelo (MYERS, MONTGOMERY e ANDERSON-COOK, 2016), foi de 0,97675. O valor sugere um bom ajuste da equação (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001; BUSSAB e MORETTIN, 2010).

$$P.M. = -7,2896 + 0,016297x - 0,00000893x^2 + 0,09415y \quad (8)$$

A Figura 33 apresenta a comparação entre os valores de perda de massa preditos pela Equação 8 e aqueles observados nos ensaios, por meio da qual corrobora-se a adequação do modelo estatístico.

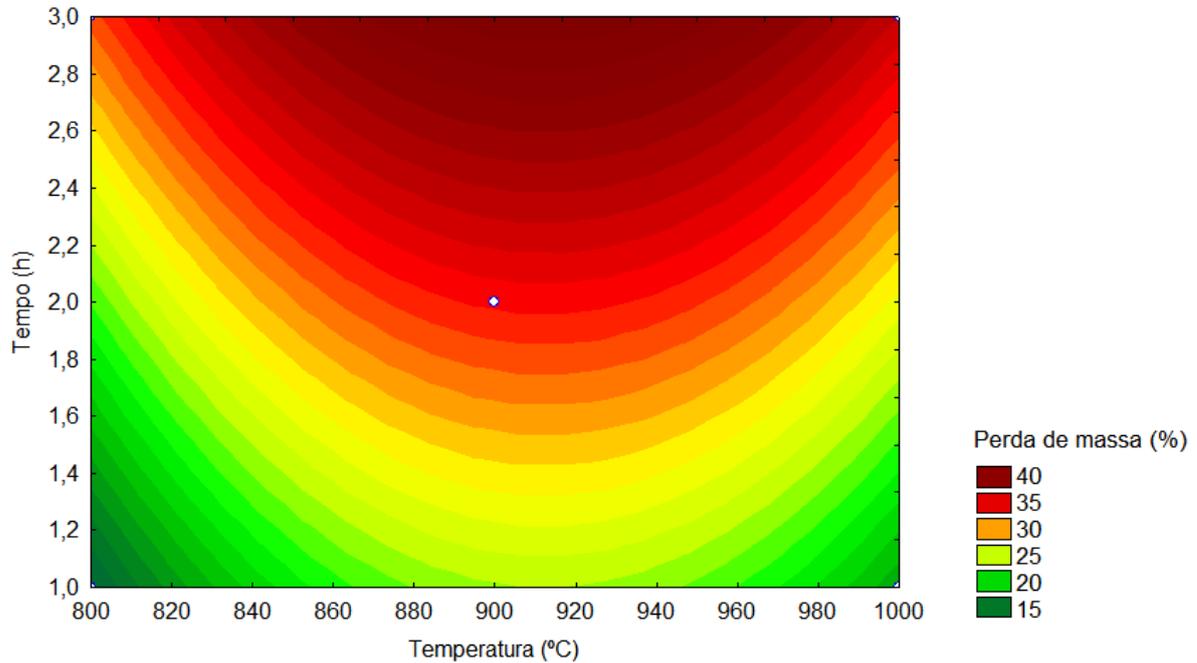
Figura 33. Comparação entre valores preditos e observados para o modelo estatístico referente ao tratamento térmico dos dregs



Fonte: Autora.

Dessa forma, considerando-se o bom ajuste do modelo estatístico, foi plotada a superfície de resposta ajustada, com o software Statistica<sup>®</sup>, que representa a perda de massa dos dregs em função das condições de calcinação, conforme projeção retratada na Figura 34.

Figura 34. Projeção da superfície de resposta para o tratamento térmico dos dregs



Fonte: Autora.

Dessa forma, considerando-se os resultados do ensaio de termogravimetria dos dregs anteriormente ao tratamento térmico, apresentado no Capítulo 3, item 3.1.3, foram calculadas as condições necessárias para ocasionar uma perda de massa da ordem de 34%, porcentagem total observada no ensaio até a finalização da descarbonatação da calcita. Os valores obtidos por meio da Equação 8 foram de 915 °C para a variável  $x$  e 2 h para a variável  $y$ . Portanto, essas foram as condições ideais de tempo e temperatura estabelecidas para o tratamento térmico dos resíduos utilizados na produção dos ligantes.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS DREGS TRATADOS TERMICAMENTE

Após o tratamento térmico da amostra de 100,05 g de dregs nas condições estabelecidas, obteve-se uma perda de massa de 33,65%, porcentagem condizente à prevista pelo modelo estatístico apresentado no item 4.1 deste capítulo.

A Tabela 21 apresenta as concentrações dos principais óxidos presentes nos dregs calcinados, identificados por FRX, além da perda ao fogo obtida para o material. Em comparação à composição estabelecida para os resíduos antes do tratamento térmico, observou-se uma redução de aproximadamente 85% na perda ao fogo. Além de ser um indicativo da eficiência do tratamento, essa redução pode representar um incremento na performance e

durabilidade dos ligantes produzidos com o material calcinado (SAGAWA et al., 2015; NOVAIS et al., 2018).

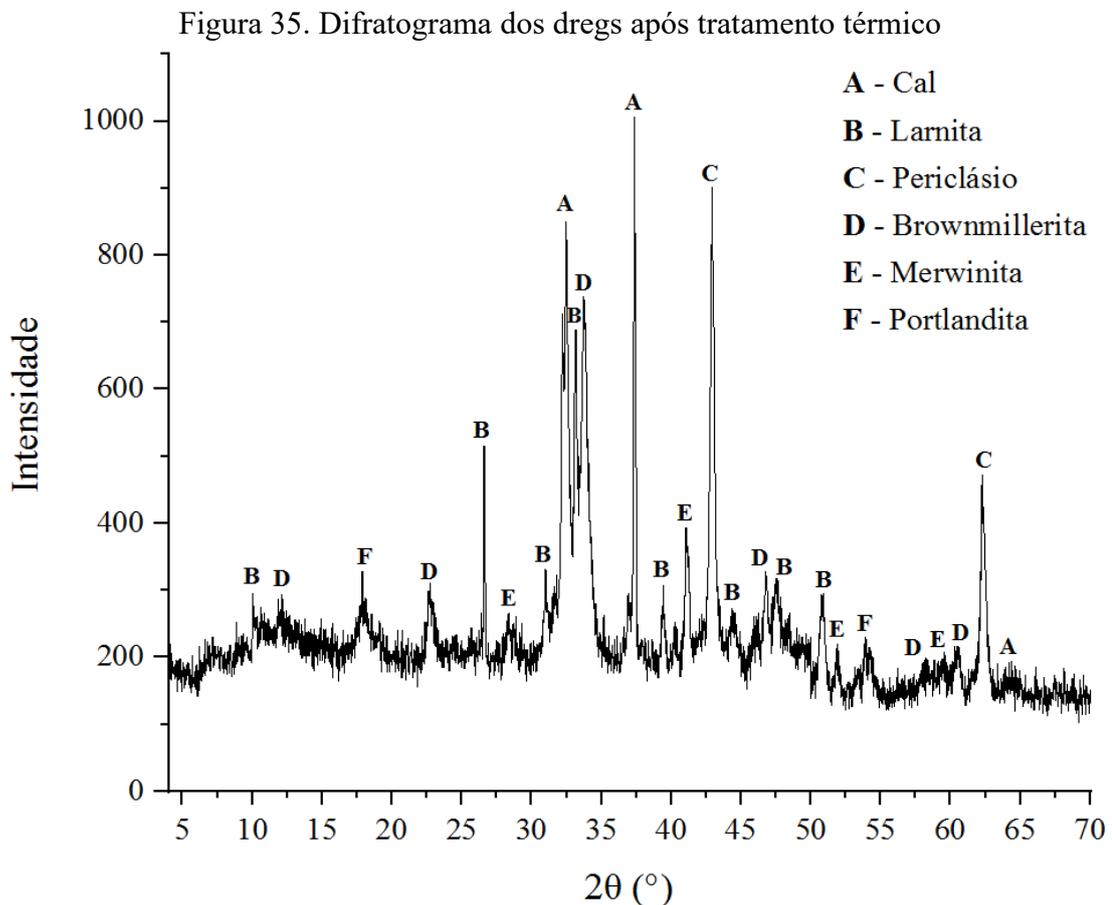
Tabela 21. Composição química dos dregs antes e após tratamento térmico  
Concentração (%)

Óxido	Concentração (%)	
	Anterior ao tratamento térmico	Posterior ao tratamento térmico
CaO	31,06	50,14
MgO	11,84	16,67
SiO <sub>2</sub>	5,66	8,08
MnO	2,77	3,99
SO <sub>3</sub>	2,73	5,21
Na <sub>2</sub> O	2,17	3,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,92	2,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,56	2,26
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30	0,47
SrO	0,23	0,33
K <sub>2</sub> O	0,18	0,28
ZnO	0,17	0,25
TiO <sub>2</sub>	0,13	0,18
Outros	0,60	0,49
Perda ao fogo (%)	38,68	5,76

Fonte: Autora.

Os principais óxidos encontrados, CaO e MgO, podem afetar a composição final e as propriedades dos ligantes, conforme discutido nos capítulos anteriores (PROVIS et al., 2012; TEMUJIN, VAN RIESSEN e WILLIAMS, 2009; YIP e VAN DEVENTER, 2003; ABDEL-GAWWAD e EL-ALEEM, 2015; CHEN et al., 2022; LI et al., 2019; YANG et al., 2021; SHEN et al., 2011). Ademais, o acréscimo nos percentuais de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>O, em decorrência do tratamento térmico, aumenta a quantidade de aluminossilicatos e íons Na<sup>+</sup> disponíveis para as reações de ativação alcalina. Por fim, destaca-se que os resíduos calcinados possuem razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superior ao metacaulim utilizado nesta pesquisa, o que diminui a velocidade das reações nas idades iniciais (PROVIS e VAN DEVENTER, 2007a; YUN-MING et al., 2016).

O difratograma dos dregs calcinados, representado na Figura 35, apresentou resultados condizentes com os principais óxidos identificados na Fluorescência de Raios-X. Além disso, nota-se a presença de picos de óxido de cálcio ( $2\theta = 32,197^\circ, 37,361^\circ, 64,129^\circ$  - ICDD 00-004-0777) e ausência de picos de calcita, conforme esperado após a calcinação. A formação da portlandita pode ser atribuída ao caráter altamente higroscópico do óxido de cálcio (MARTINS et al., 2007). Nesse sentido, Temuujin, Riessen e Williams (2009) indicam que a adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  é mais benéfica que o  $\text{CaO}$  para a resistência à compressão de ligantes álcali-ativados à base de metacaulim. Entretanto, destaca-se a instabilidade do hidróxido de cálcio, que pode reagir com  $\text{CO}_2$  e formar  $\text{CaCO}_3$ , revertendo os efeitos do tratamento térmico (TEMUJIN, RIESSSEN e WILLIAMS, 2009).



Fonte: Autora.

A Tabela 22 descreve as fases apresentadas no difratograma. A presença de óxido de cálcio, óxido de magnésio e portlandita está de acordo com os dados obtidos por Martins et al. (2007) para amostras de dregs calcinados. Em comparação às fases presentes anteriormente à calcinação, destaca-se a permanência de alguns minerais, como a larnita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) e a

brownmillerita ( $\text{CaFeAlO}_5$ ). Além disso, observa-se a ausência da pirssonita ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), devido à sua desidratação e decomposição (MARTINS et al., 2007).

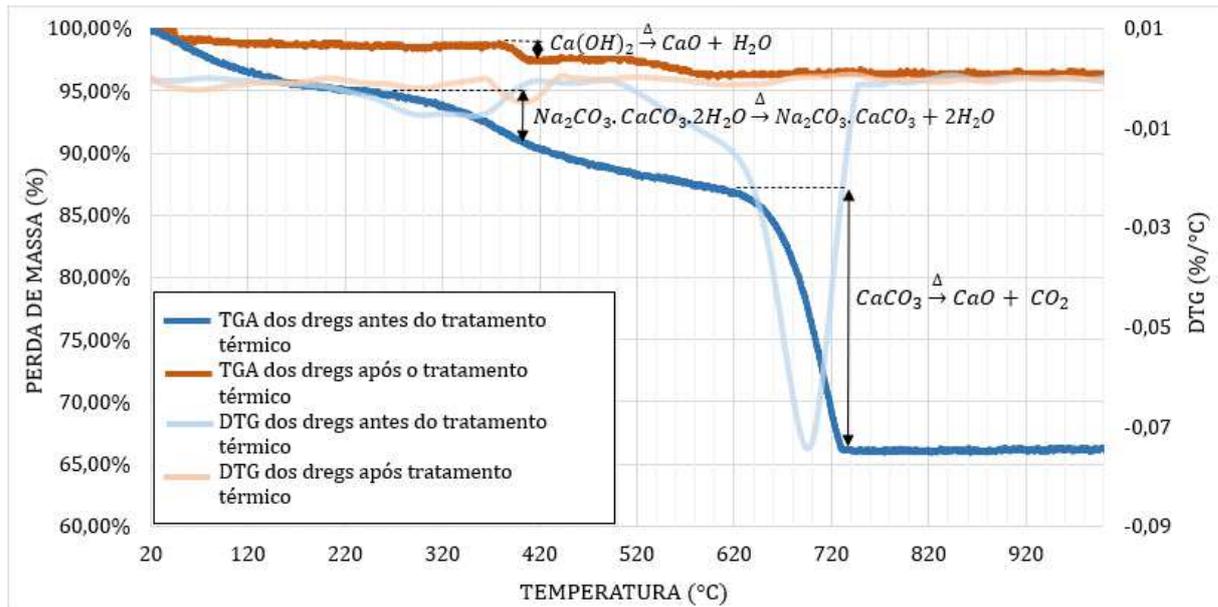
Tabela 22. Fases identificadas por Difração de Raios-X dos dregs calcinados

<b>Código (ICDD)</b>	<b>Nome</b>	<b>Nomenclatura mineralógica</b>	<b>Fórmula química</b>
00-004-0777	Óxido de cálcio	Cal	$\text{CaO}$
00-024-0037	Silicato de cálcio	Larnita	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$
01-087-0651	Óxido de magnésio	Periclásio	$\text{MgO}$
01-071-0667	Ferroaluminato cálcico	Brownmillerita	$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$
01-089-2432	Silicato de cálcio e magnésio	Merwinita	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
00-044-1481	Hidróxido de cálcio	Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$

Fonte: Autora.

Na Figura 36, apresentam-se os resultados obtidos pela análise termogravimétrica dos dregs calcinados, além de sua comparação às curvas TGA/DTG dos resíduos antes do tratamento térmico. Por meio da análise, nota-se que o estágio referente à descarbonatação da calcita, entre 624 °C e 732 °C, não está presente na amostra calcinada, o que indica a eficiência do tratamento no que concerne à eliminação de  $\text{CaCO}_3$ . O perfil de decomposição térmica dos dregs tratados exibe apenas um pico de perda de massa, que pode ser atribuído à desidroxilação da portlandita (SCRIVENER, RUBEN SNELLINGS e LOTHENBACH, 2016). A perda de massa total no ensaio foi de 3,75%.

Figura 36. Comparação entre as análises termogravimétricas dos dregs antes e após tratamento térmico



Por meio da Equação 9, calculou-se o teor de portlandita presente nos resíduos tratados. Foi obtido um valor de 12,33%, o que reforça a necessidade de evitar o contato com a umidade ambiente durante o armazenamento e manuseio do material tratado termicamente (MARTINS et al., 2007).

$$\text{Ca(OH)}_2 = PM_{\text{Ca(OH)}_2} \times \frac{m_{\text{Ca(OH)}_2}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9)$$

Em que:  $PM_{\text{Ca(OH)}_2}$  = perda de massa decorrente da desidroxilação da portlandita;  $m_{\text{Ca(OH)}_2}$  = massa molar do hidróxido de cálcio, equivalente a 74 g/mol;  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  = massa molar da água, equivalente a 18 g/mol.

A Tabela 23 apresenta os principais dados obtidos pelo ensaio de granulometria a laser dos dregs após moagem, peneiramento e calcinação, além de sua comparação ao metacaulim e aos parâmetros indicados por Oliveira, Y. S. (2022) para os resíduos antes da redução da granulometria e tratamento térmico.

Tabela 23. Comparação dos diâmetros característicos do metacaulim e dregs antes e após redução da granulometria e calcinação

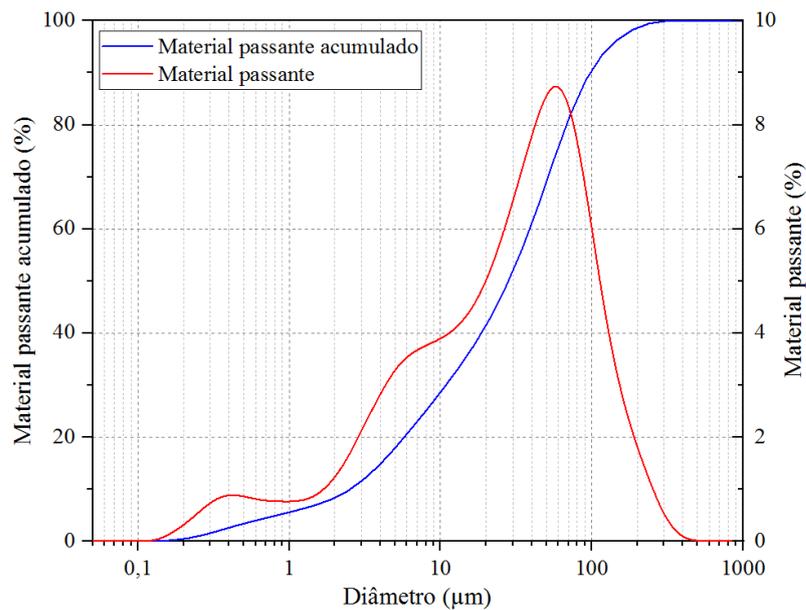
Propriedade	Dregs em condição natural (OLIVEIRA, Y. S., 2022)	Dreg após redução da granulometria	Metacaulim
D10 ( $\mu\text{m}$ )	140	2,54	1,82
D50 ( $\mu\text{m}$ )	3.000	28,17	18,25
D90 ( $\mu\text{m}$ )	18.000	97,13	62,41

Fonte: Autora.

Por meio da comparação, percebe-se que os procedimentos de moagem e peneiramento acarretaram reduções entre 98,19% e 99,46% nos diâmetros característicos dos dregs. Ademais, tem-se que menos de 20% do metacaulim e 35% dos dregs são retidos na peneira de 0,045 mm, o que se aproxima do parâmetro máximo de 34%, indicado por Silveira et al. (2022) para cinzas volantes e pozolanas utilizadas como precursores na produção de ligantes álcali-ativados.

Nota-se ainda que os resíduos possuem diâmetro equivalente médio superior ao metacaulim usado na pesquisa. Esse fator pode contribuir para o aumento da trabalhabilidade dos ligantes álcali-ativados com incorporação de dregs (LI, SUN e LI, 2010; DUXSON et al., 2007). Além disso, a distribuição multimodal das populações de tamanhos, conforme observa-se na curva granulométrica dos dregs moídos e tratados, Figura 37, pode ser benéfica para o empacotamento dos ligantes (CHRISTOFOLETTI e MORENO, 2017).

Figura 37. Distribuição granulométrica dos dregs após moagem, peneiramento e tratamento térmico



Fonte: Autora.

### 4.3 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS PRODUZIDOS COM OS DREGS TRATADOS TERMICAMENTE

#### 4.3.1 Razões molares de óxidos

A Tabela 24 descreve as razões molares de óxidos dos ligantes álcali-ativados produzidos durante a execução dos experimentos previstos no planejamento composto central, além da porcentagem de óxido de cálcio presente na mistura entre os precursores. As formulações idênticas foram agrupadas.

Tabela 24. Razões molares de óxidos nos ligantes álcali-ativados produzidos

Designação da formulação	Variáveis		Razões molares de óxidos			%CaO
	Ativadores/ Precursores	%Dregs	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
A0,54-D4,05	0,54	4,05	2,92	0,42	8,00	2,10%
A0,54-D15,95	0,54	15,95	3,07	0,50	9,05	8,06%
A0,66-D4,05	0,66	4,05	3,12	0,52	8,63	2,10%
A0,66-D15,95	0,66	15,95	3,29	0,60	9,75	8,06%
A0,5-D10	0,5	10	2,92	0,42	8,27	5,08%
A0,7-D10	0,7	10	3,27	0,59	9,38	5,08%
A0,6-D10	0,6	10	3,10	0,51	8,82	5,08%
A0,6-D0	0,6	0	2,98	0,45	8,00	0,07%
A0,6-D20	0,6	20	3,24	0,58	9,83	10,08%

Fonte: Autora.

As razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  das formulações variaram entre 2,92 e 3,29. De modo geral, a maior parte encontra-se dentro da faixa entre 3 e 3,9, descrita como ótima na literatura para ligantes álcali-ativados à base de metacaulim (DE SILVA, SAGOE-CRENTSIL e SIRIVIVATNANON, 2007; STEVESON e SAGOE-CRENTSIL, 2005; SUBAER e VAN RIESSEN, 2007; BARBOSA, MACKENZIE e THAUMATURGO, 2000; KAMALLOO et al., 2010; KONG, SANJAVAN e SAGOE-CRENTSIL, 2008). Entretanto, três formulações apresentaram valores inferiores, entre 2,92 e 2,98. Nesse sentido, destaca-se que o aumento da relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  garante a formação de estruturas do tipo poli(sialato-siloxo) e poli(sialato-disiloxo), que são mais resistentes que os poli(sialatos). Porém, a solubilidade e a velocidade de formação do gel podem ser inferiores para as misturas que apresentaram os maiores valores para essa razão (KAMALLOO et al., 2010; DE SILVA, SAGOE-CRENTSIL e SIRIVIVATNANON, 2007).

A relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  das formulações variou entre 0,42, valor apontado como ótimo por Kong, Sanjayan e Sagoe-Crentsil (2008), e 0,60, descrito como ótimo por Subaer e Van Riessen (2007). Porém, ressalta-se que alguns autores recomendam razões superiores, entre 0,83 e 1,2 (BARBOSA, MACKENZIE e THAUMATURGO, 2000; STEVESON e SAGOE-CRENTSIL, 2005), considerando-se que a insuficiência de cátions  $\text{Na}^+$  para balancear as cargas negativas ocasiona instabilidade na estrutura do ligante (KAMALLOO et al., 2010). Por outro lado, o sódio em excesso permanece não vinculado à estrutura ou acarreta a formação de carbonato de sódio, o que prejudica o processo de polimerização (BARBOSA, MACKENZIE e THAUMATURGO, 2000).

As razões  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de todas as misturas elaboradas situaram-se abaixo de 10 (entre 8,00 e 9,83), conforme recomendado por Barbosa, MacKenzie e Thaumaturgo (2000), de modo a garantir o ganho de resistência mecânica. Além do mais, sabe-se que o excesso de água pode ocasionar a insuficiência de íons  $\text{OH}^-$  (YAO et al., 2009; RAHIER et al., 2007).

Por fim, no que concerne à concentração de óxido de cálcio na mistura entre precursores, as porcentagens variaram entre 0,07%, na formulação sem adição de dregs, e 10,08% para a pasta com teor máximo de resíduos. Provis et al. (2012) obtiveram reduções mais notáveis na porosidade de ligantes álcali-ativados com porcentagens a partir de 21,97% de  $\text{CaO}$ , o que indica a existência de uma concentração mínima para a formação do gel C-A-S-H. Nesse contexto, Yip e Van Deventer (2003) relatam a coexistência e interação dos géis N-A-S-H e C-S-H em misturas com porcentagem mínima de 9,4% de  $\text{CaO}$ , para pastas produzidas com solução ativadora com razão  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ . Entretanto, Temuujin, Riessen e Williams

(2009) alcançaram incrementos de 93,22% na resistência à compressão aos sete dias, em ligantes álcali-ativados à base de cinza volante, com 3% de adição de óxido de cálcio.

#### 4.3.2 Mini abatimento

Os resultados dos ensaios de mini abatimento, efetuados para as diferentes formulações, estão descritos na Tabela 25. O espalhamento médio dos ligantes variou entre 77 e 97,5 mm, o que se aproxima dos valores obtidos por Dörr et al. (2020), entre 63,3 e 105,7 mm, para misturas à base de metacaulim, ativadas em solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio, com relações ativador/precursor entre 0,56 e 0,75 e água/sólidos entre 0,39 e 0,52.

Tabela 25. Espalhamento médio dos ligantes produzidos

Designação da formulação	Espalhamento médio (mm)
A0,54-D4,05	77,0
A0,54-D15,95	79,0
A0,66-D4,05	87,5
A0,66-D15,95	96,0
A0,5-D10	67,0
A0,7-D10	90,0
A0,6-D10	88,5
A0,6-D0	73,0
A0,6-D20	97,5

Fonte: Autora.

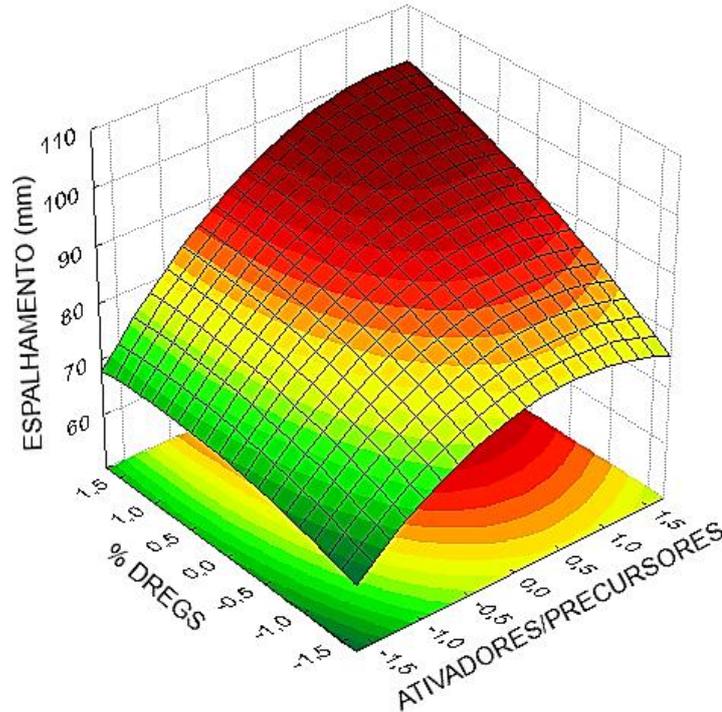
A Equação 10 representa modelo estatístico ajustado obtido para a resposta ESP., espalhamento, em função das variáveis independentes estudadas. Os termos significativos, destacados em negrito, foram: a relação ativador/precursor ( $x_1$ ), de forma linear e quadrática; a porcentagem de dregs ( $x_3$ ), na condição linear; e a interação entre as variáveis  $x_1$  e  $x_3$ .

$$ESP. = \mathbf{88,7} + \mathbf{6,86}x_1 - \mathbf{3,35}x_1^2 + \mathbf{4,55}x_3 - 0,97x_3^2 + \mathbf{1,63}x_1x_3 \quad (10)$$

O coeficiente de determinação do modelo,  $R^2$ , foi de 0,93514, o que indica um bom ajuste da equação (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001; BUSSAB e MORETTIN,

2010). Desse modo, foi plotada a superfície de resposta que representa o espalhamento do ligante álcali-ativado em função da relação ativador/precursor e da porcentagem de dregs tratados termicamente, Figura 38.

Figura 38. Superfície de resposta para o espalhamento dos ligantes



Fonte: Autora.

Por meio da análise da superfície de resposta, observa-se o aumento do espalhamento em decorrência do acréscimo da porcentagem de dregs incorporada na pasta, na região experimental estudada. Nesse sentido, destaca-se que o metacaulim é composto por partículas mais finas que os dregs utilizados nas misturas, o que aumenta a demanda por água e diminui a trabalhabilidade em ligantes álcali-ativados com menores porcentagens de resíduo (LI, SUN e LI, 2010; DUXSON et al., 2007; YUN-MING et al., 2016). Além disso, nota-se que os maiores valores de espalhamento foram alcançados nas formulações com maior relação ativador/precursor, em decorrência do aumento do pH da mistura e da concentração de íons  $\text{OH}^-$  disponíveis para a dissolução do precursor (DÖRR et al., 2020; YUN-MING et al., 2016).

A determinação dos valores críticos do modelo estatístico foi efetuada por meio do software Statistica<sup>®</sup>. Foi encontrado um ponto de máximo para a função, correspondente a um espalhamento de 104,74 mm. Os valores codificados de  $x_1$  e  $x_3$  que maximizam a resposta foram, respectivamente, 2,00 e 4,06, ambos fora da região experimental avaliada. No que

concerne à relação ativador/precursor, o valor encontrado corresponde a uma razão de 0,72. Em relação ao teor de dregs, a decodificação resulta em uma porcentagem de 34,16%.

#### 4.3.3 Resistência à compressão

Os resultados dos ensaios de compressão estão descritos na Tabela 26.

Tabela 26. Resistência à compressão dos ligantes produzidos

<b>Designação do experimento</b>	<b>Resistência à compressão (MPa)</b>	<b>Desvio padrão (MPa)</b>
A0,54-D4,05-3 dias	26,63	1,02
A0,54-D15,95-3 dias	23,3	1,73
A0,54-D4,05-11 dias	37,48	0,07
A0,54-D15,95-11 dias	35,69	0,86
A0,66-D4,05-3 dias	25,36	3,03
A0,66-D15,95-3 dias	23,29	1,21
A0,66-D4,05-11 dias	31,98	2,09
A0,66-D15,95-11 dias	30,82	1,67
A0,5-D10-7 dias	40,94	0,93
A0,7-D10-7 dias	28,38	1,62
A0,6-D10-1 dia	16,92	0,74
A0,6-D10-14 dias	31,93	2,15
A0,6-D0-7 dias	37,15	1,91
A0,6-D20-7 dias	25,8	0,85
A0,6-D10-7 dias (C1)	31,52	1,15
A0,6-D10-7 dias (C2)	28,02	2,04
A0,6-D10-7 dias (C3)	29,49	1,89
A0,6-D10-7 dias (C4)	29,4	1,26

Fonte: Autora.

A Tabela 27 detalha os valores de resistência à compressão obtidos por diferentes autores para ligantes álcali-ativados à base de metacaulim, ativados em solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio. Diante da variabilidade dos valores descritos na literatura, percebe-

se que a resistência das pastas produzidas nesta pesquisa superou ou encontrou-se dentro dos intervalos alcançados por alguns autores (VILLARREAL et al., 2011; LAHOTI et al., 2017; OLIVEIRA, L. D., 2022), mas foi inferior a outros (BING-HUI et al., 2014; BELMOKHTAR et al., 2017), o que reforça a importância da otimização das formulações.

Tabela 27. Resistência à compressão de ligantes álcali-ativados à base de metacaulim, ativados em solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio, segundo diferentes autores

Autor	Resistência (MPa)	Idade (dias)	Temperatura de cura (°C)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Villarreal et al., 2011	7,03-17,87	7	30-90	3,3	0,49	6,73
Bing-hui et al., 2014	45-75	3	20-100	3,3	0,9	9,5
Lahoti et al., 2017	12,04-78,96	7	25-30	0,59-3,66	0,43-3,15	12,27-32,5
Chen et al., 2016	37,41-52,26	7	20-100	3,09	0,9	10,73
Belmokhtar et al., 2017	42,5-53,2	7	25	2,32-3,1	0,9-1,2	9-12
Oliveira, L. D., 2022*	3,97-45,63	1-28	23-27	4,76-11,15	0,69-5,06	11,19-34,1

\*Resíduos grits da indústria de papel e celulose foram calcinados e incorporados nas misturas produzidas por Oliveira, L. D. (2022)

Fonte: Autora.

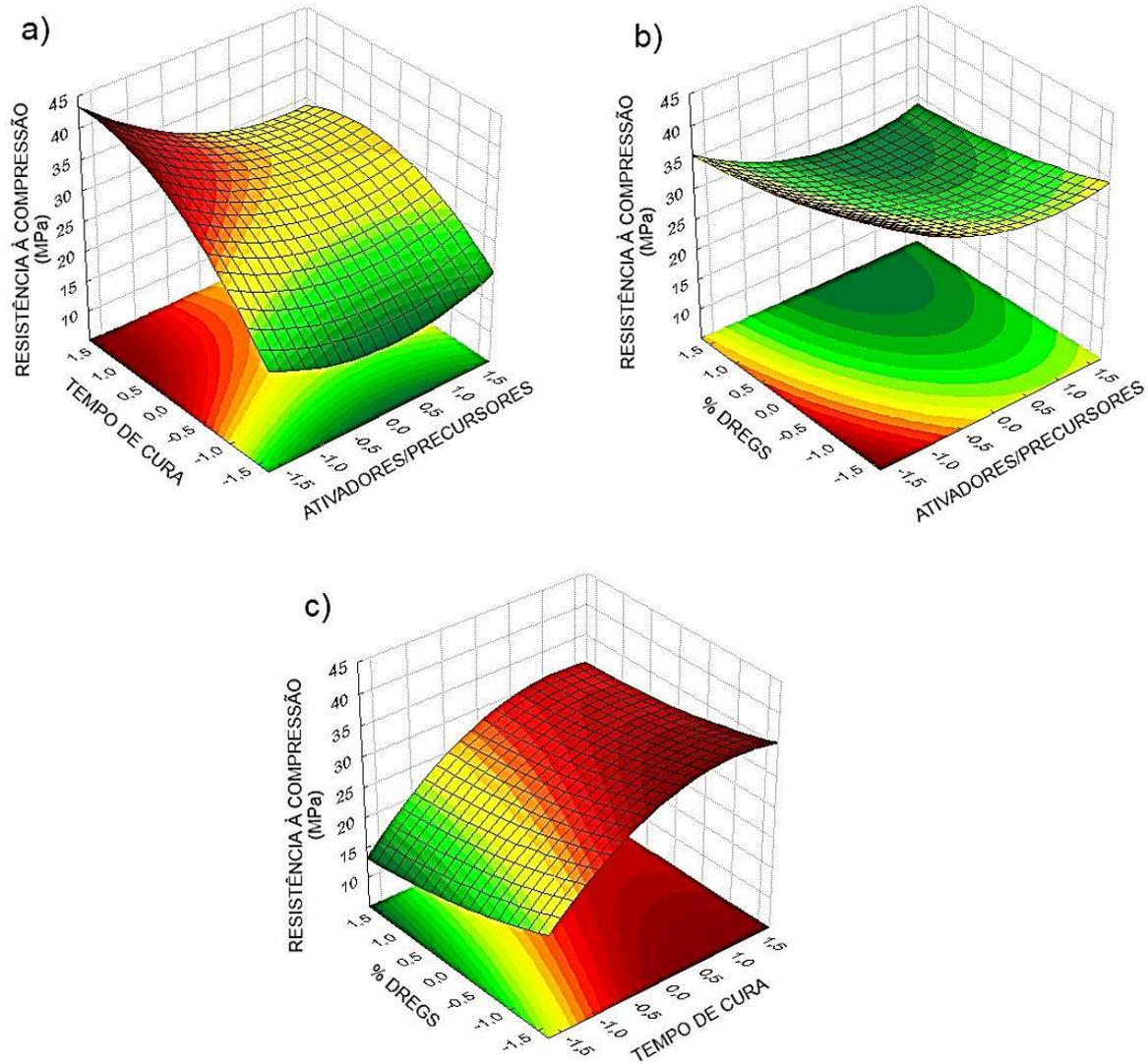
O modelo estatístico ajustado referente à resposta R.C., resistência à compressão, em função das variáveis estudadas, está descrito na Equação 11. Os termos significativos, representados em negrito, correspondem a: relação ativador/precursor ( $x_1$ ) e tempo de cura ( $x_2$ ) na condição linear e quadrática; e porcentagem de dregs ( $x_3$ ) de forma linear.

$$R.C. = \mathbf{29,65} - \mathbf{2,4}x_1 + \mathbf{1,59}x_1^2 + \mathbf{4,59}x_2 - \mathbf{2,03}x_2^2 - \mathbf{2,01}x_3 + 0,46x_3^2 - 1,14x_1x_2 + 0,24x_1x_3 + 0,31x_2x_3 \quad (11)$$

O coeficiente de determinação,  $R^2$ , foi de 0,92461. Desse modo, considerando-se o bom ajuste da equação (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001; BUSSAB e MORETTIN, 2010), foram plotadas as superfícies de resposta que representam a resistência à

compressão dos ligantes em função da relação ativadores/precursores e tempo de cura (Figura 39a), relação ativadores/precursores e porcentagem de dregs (Figura 39b) e tempo de cura e porcentagem de dregs (Figura 39c). Em cada superfície, a variável não representada foi considerada em seu ponto central ( $x_i = 0$ ).

Figura 39. Superfícies de resposta para a resistência à compressão dos ligantes



Fonte: Autora.

Por meio da análise das superfícies, nota-se o acréscimo da resistência à compressão dos ligantes com o aumento do tempo de cura, em decorrência da reorganização e desenvolvimento da microestrutura (TASHIMA et al., 2013), atingindo-se um máximo em  $x_2 = 1,682$ , equivalente a 14 dias.

Por outro lado, observou-se uma diminuição da resistência mediante o aumento da relação ativadores/precursores na faixa experimental estudada. Esse comportamento difere dos resultados obtidos por Shi et al. (2022) e Su, Zhong e Peng (2021), que apontam que o

incremento da concentração de ativadores é benéfico para a resistência das pastas, pois favorece a dissolução do precursor. Entretanto, outros autores indicam que o sódio em excesso não participa das reações e permanece desvinculado da estrutura do gel, sem balancear a carga negativa dos tetraedros  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  e  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , acarretando prejuízos para a resistência mecânica dos ligantes (LANCELLOTTI et al., 2013; GRANIZO, BLANCO-VARELA e MARTÍNEZ-RAMÍREZ, 2007; OLIVEIRA, L. D., 2022; ALVES, 2018).

No que concerne à porcentagem de dregs na mistura, notou-se que a incorporação dos resíduos diminui a resistência à compressão das pastas. Contudo, destaca-se que o aumento da porcentagem de dregs entre 4,05 e 15,95%, considerando-se as formulações com relações ativadores/precursores de 0,54 e 0,66, ocasionou baixas perdas nas resistências médias, entre 1,16 e 3,33 MPa. Entretanto, o acréscimo da incorporação do resíduo entre 0 e 20% nas misturas com razão 0,6 entre ativadores e precursores acarretou uma perda de 11,35 MPa.

Os prejuízos à resistência à compressão dos ligantes em decorrência da substituição do metacaulim pelos dregs podem ser atribuídos à diminuição da quantidade de aluminossilicatos disponíveis para as reações (ABDEL-GAWWAD e EL-ALEEM, 2015). Ademais, a porcentagem de óxido de cálcio nas misturas pode ter sido insuficiente para a formação do gel C-A-S-H e consequente refinamento da microestrutura (PROVIS et al., 2012; YIP e VAN DEVENTER, 2003). Por fim, a incorporação dos resíduos está relacionada ao aumento da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nos ligantes, o que pode ter diminuído a velocidade das reações de ativação alcalina (PROVIS e VAN DEVENTER, 2007a; YUN-MING et al., 2016).

A determinação dos valores críticos do modelo estatístico indicou a existência de um ponto de sela, que ocorre quando o ponto estacionário não se caracteriza por um valor de resposta máximo ou mínimo (MYERS, MONTGOMERY e ANDERSON-COOK, 2016). As variáveis  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  no ponto estacionário equivalem a, respectivamente, 0,99, 0,98 e 1,59, de modo que todas encontram-se dentro da região experimental estudada. A decodificação desses valores resulta em uma relação ativadores/precursores de 0,659, um tempo de cura de 10,9 dias e uma porcentagem de 19,46% de dregs, que resultam em uma resistência à compressão estimada de 29,11 MPa.

#### *4.3.4 Módulo de elasticidade dinâmico*

O módulo de elasticidade dinâmico dos ligantes produzidos foi determinado, conforme resultados constantes na Tabela 28.

Tabela 28. Módulo de elasticidade dinâmico dos ligantes produzidos

<b>Designação do experimento</b>	<b>Módulo de elasticidade dinâmico (GPa)</b>	<b>Desvio padrão (GPa)</b>
A0,54-D4,05-3 dias	11,08	0,99
A0,54-D15,95-3 dias	10,47	0,51
A0,54-D4,05-11 dias	11,61	0,48
A0,54-D15,95-11 dias	11,58	0,38
A0,66-D4,05-3 dias	10,97	0,33
A0,66-D15,95-3 dias	10,33	0,34
A0,66-D4,05-11 dias	11,33	0,40
A0,66-D15,95-11 dias	11,21	0,11
A0,5-D10-7 dias	13,65	0,30
A0,7-D10-7 dias	10,98	0,45
A0,6-D10-1 dia	9,63	0,30
A0,6-D10-14 dias	11,52	0,29
A0,6-D0-7 dias	12,66	0,39
A0,6-D20-7 dias	10,42	0,24
A0,6-D10-7 dias (C1)	11,22	0,75
A0,6-D10-7 dias (C2)	11,03	0,29
A0,6-D10-7 dias (C3)	11,25	0,31
A0,6-D10-7 dias (C4)	11,03	0,93

Fonte: Autora.

De modo análogo aos resultados desta pesquisa, Park et al. (2022) obtiveram valores entre 7 e 10,5 GPa aos 20 dias para misturas à base de metacaulim, ativadas com silicato de sódio e curadas em temperatura ambiente, com razões ativadores/precusores entre 0,28 e 0,89 e relação água/sólidos de 0,48. Por sua parte, Du et al. (2016) relatam módulos de elasticidade dinâmicos entre 7,5 e 11 GPa aos 3 dias para ligantes álcali-ativados produzidos com metacaulim, escória de alto forno e resina epóxi, ativados em solução de silicato de sódio e hidróxido de sódio, com relação ativadores/precusores de 0,25 e água/sólidos de 0,6.

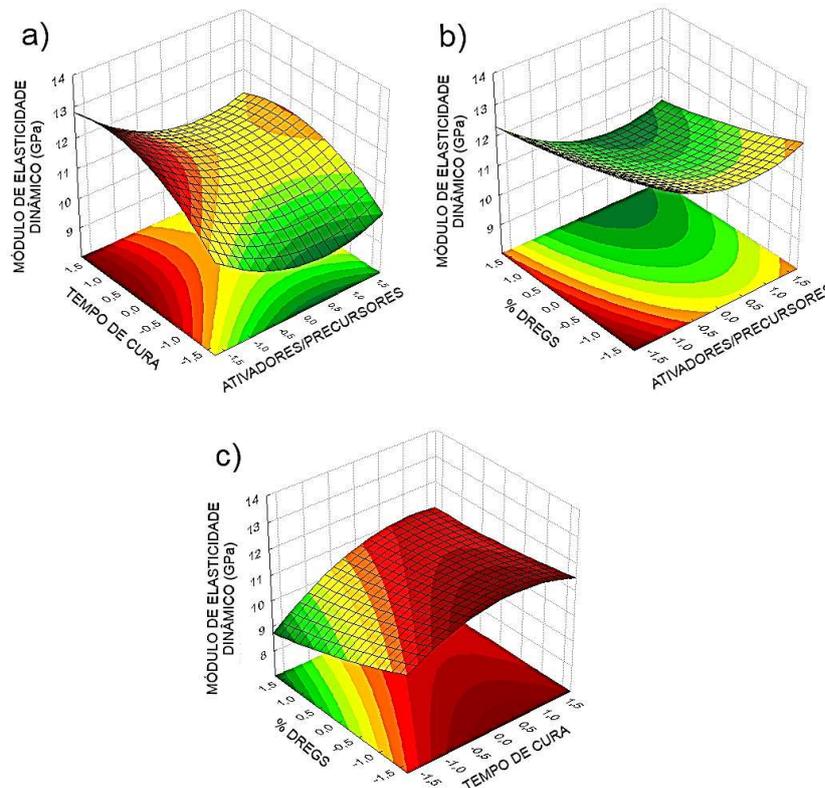
A Equação 12 representa o modelo estatístico ajustado que descreve o módulo de elasticidade dinâmico, M.E., em função das variáveis de estudo. Os termos significativos foram

destacados em negrito, sendo: a relação ativador/precursor ( $x_1$ ) de forma linear e quadrática; e o tempo de cura ( $x_2$ ) e porcentagem de dregs ( $x_3$ ) na condição linear.

$$M.E. = 11,15 - 0,39x_1 + 0,33x_1^2 + 0,44x_2 - 0,29x_2^2 - 0,38x_3 + 0,05x_3^2 \quad (12) \\ - 0,05x_1x_2 - 0,02x_1x_3 + 0,14x_2x_3$$

O coeficiente de determinação foi de 0,76403 para esse modelo. O valor inferior de  $R^2$  pode ser atribuído a pequenas variações durante a produção das pastas, em fatores como temperatura e umidade relativa do ar, que afetam a microestrutura dos ligantes e, conseqüentemente, a rigidez do material (DUXSON et al., 2005). Contudo, considerando-se que o coeficiente de determinação foi superior a 0,7, o ajuste do modelo foi considerado adequado para a plotagem das superfícies de resposta (GRANATO et al., 2010), correspondentes à variação do módulo de elasticidade dinâmico em função da relação ativadores/precursos e tempo de cura (Figura 40a), relação ativadores/precursos e porcentagem de dregs na mistura (Figura 40b) e porcentagem de dregs e tempo de cura (Figura 40c). A variável não representada em cada superfície foi mantida em seu ponto central ( $x_i = 0$ ).

Figura 40. Superfícies de resposta para o módulo de elasticidade dinâmico dos ligantes



Fonte: Autora.

O módulo de elasticidade dinâmico relaciona-se com a rigidez do material à deformação instantânea (MEHTA e MONTEIRO, 2006). De modo semelhante à resistência mecânica, essa propriedade depende da microestrutura e porosidade das pastas, de modo que a análise das superfícies evidencia um comportamento análogo ao observado no modelo que descreve a resistência à compressão dos ligantes em função das variáveis estudadas.

Portanto, tem-se que o módulo de elasticidade dinâmico cresce ao longo do tempo de cura, em consequência do refinamento da microestrutura durante a formação do gel (TASHIMA et al., 2013). Ademais, nota-se que o excesso de sódio na mistura, ocasionado pelo aumento da relação ativadores/precursores na faixa experimental estudada, é prejudicial ao módulo de elasticidade dinâmico, em decorrência da presença de material não reagido (LANCELLOTTI et al., 2013; GRANIZO, BLANCO-VARELA e MARTÍNEZ-RAMÍREZ, 2007; OLIVEIRA, L. D., 2022; ALVES, 2018).

Por fim, observa-se que o aumento da porcentagem de substituição do metacaulim pelos dregs tratados termicamente acarretou diminuição no módulo de elasticidade dinâmico dos ligantes. Conforme discutido na análise da resistência à compressão das pastas, esse fato pode ser atribuído à diminuição da quantidade de aluminossilicatos disponíveis para as reações (ABDEL-GAWWAD e EL-ALEEM, 2015), à insuficiência de óxido de cálcio na mistura para a formação dos géis C-S-H e C-A-S-H (PROVIS et al., 2012; YIP e VAN DEVENTER, 2003) e à diminuição da velocidade das reações em função do aumento da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (PROVIS e VAN DEVENTER, 2007a; YUN-MING et al., 2016).

No que concerne aos valores críticos do modelo, o ponto estacionário trata-se de um ponto de sela, no qual as variáveis  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  equivalem a, respectivamente, 0,75, 1,21 e 2,14. Desse modo, observa-se que apenas  $x_3$  encontra-se fora da região experimental estudada. A decodificação das variáveis resulta em uma relação ativadores/precursores de 0,645, um tempo de cura de 2,16 dias e uma porcentagem de 22,73% de dregs, que correspondem a um módulo de elasticidade dinâmico estimado de 10,87 GPa.

#### *4.3.5 Determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear)*

Os corpos de prova utilizados no ensaio de variação dimensional apresentaram diferentes graus de fissuração, conforme exemplificado na Figura 41. Nesse sentido, Chen et al. (2022) relatam comportamento semelhante em ligantes álcali-ativados à base de escória de

alto forno e óxido de magnésio, ativados em solução de silicato de sódio, silicato de alumínio e hidróxido de sódio, curadas ao ar livre, em temperatura de 23 °C. A fissuração foi atribuída à grande retração, ocasionada pela evaporação da água presente nos poros das pastas, e não ocorreu em amostras curadas à vapor ou imersas em água.

Figura 41. Corpos de prova utilizados no ensaio de variação dimensional

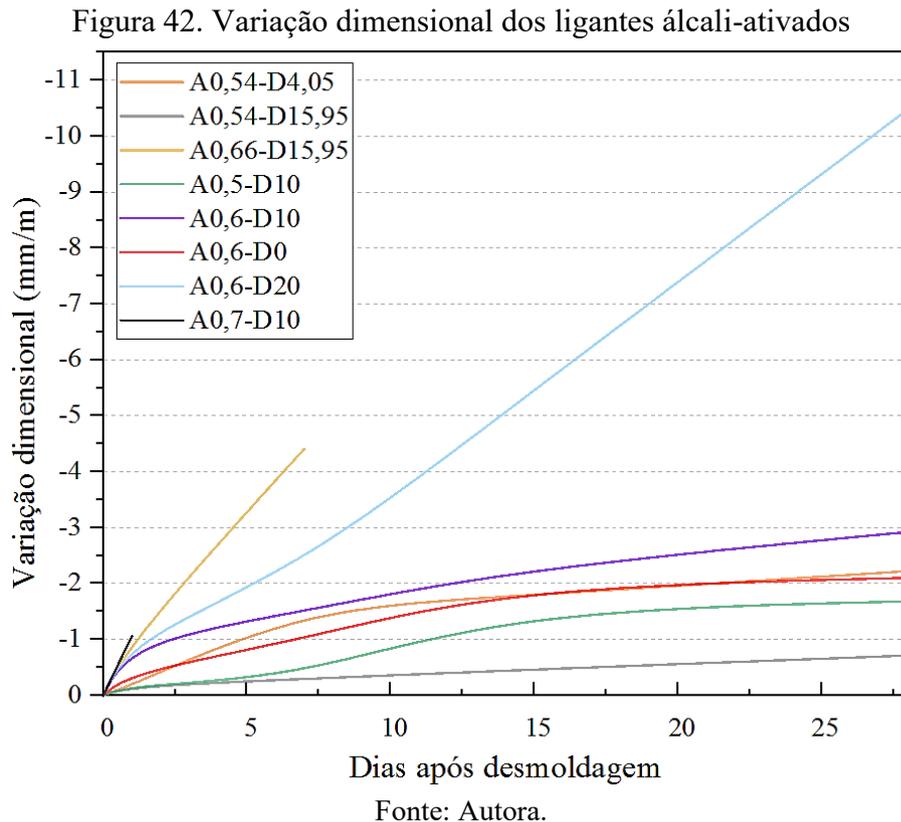


Fonte: Autora.

No que concerne às misturas produzidas nesta pesquisa, observa-se que os ligantes com relações ativadores/precursores de 0,5 e 0,54 não apresentaram fissuras aparentes. Por outro lado, os maiores valores para essa razão, 0,7 e 0,66, ocasionaram altos graus de fissuração. Em decorrência disso, os corpos de prova referentes ao ligante A0,66-D4,05 romperam ao longo de seu comprimento após um dia da desmoldagem, impossibilitando as leituras da variação dimensional a partir dessa data. O mesmo ocorreu para a mistura A0,7-D10 aos 7 dias e A0,66-D15,95 aos 14 dias.

A evolução da variação dimensional dos ligantes está descrita na Figura 42. Em relação às pastas cujas leituras foram efetuadas até os 28 dias, a maior parte apresentou retração entre 0,71 e 2,92 mm/m. Os valores foram próximos à faixa obtida por Yang et al. (2021), entre 0,6 e 2 mm/mm, para ligantes álcali-ativados à base de escória de alto forno, cinza volante e óxido de magnésio, ativados em solução de silicato de sódio e carbonato de sódio, com relação água/sólidos de 0,38 e ativadores/precursores de 0,16, curados em condições ambientes. Por outro lado, observou-se uma retração média de 10,38 mm/m para mistura A0,6-D20 aos 28 dias, o que se aproxima dos parâmetros indicados por Jin, Gu e Al-Tabbaa (2014), entre 7 e

12 mm/m, e Chen et al. (2022), entre 7,9 e 13,9 mm/m, para misturas à base de escória de alto forno e óxido de magnésio, ativadas com silicato de sódio e hidróxido de sódio, com relações ativadores/precusores de 0,37 e 0,53, curadas ao ar livre. Nesse sentido, ressalta-se que Chen et al. (2022) obtiveram considerável redução da retração por secagem em amostras curadas por imersão em água, cuja variação dimensional encontrou-se entre 0,2 e 1,5 mm/m aos 28 dias.



Nota-se ainda que a menor retração média foi observada na amostra A0,54-D15,95 ( $x_1 = -1$ ;  $x_3 = +1$ ). No que se refere ao efeito das variáveis independentes, tem-se que o acréscimo da relação ativadores/precusores na faixa experimental estudada aumentou a retração por secagem dos ligantes, conforme relatado por Zhan et al. (2022) e Fu et al. (2021). Nesse sentido, destaca-se que os menores valores de resistência à compressão e módulo de elasticidade dinâmico para as pastas com maiores razões ativadores/precusores indicam a formação de uma microestrutura mais porosa. Dessa forma, embora o aumento da porosidade diminua a tensão capilar, não há suficiente restrição à evaporação de água, o que ocasiona uma maior retração por secagem (YANG, ZHU e ZHANG, 2017).

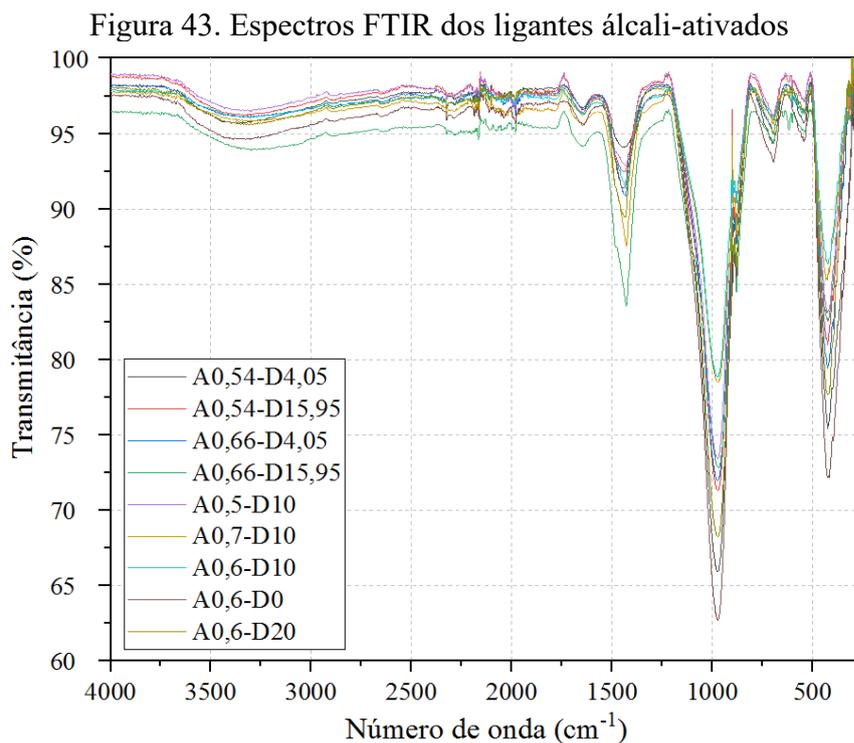
Para relações ativadores/precusores equivalentes a 0,54 e 0,66, observou-se que o aumento da porcentagem de dregs acarretou diminuição na retração das pastas. Esse fato pode

decorrer da presença de óxido de magnésio no resíduo, que leva à reações expansivas na formação de fases como a hidrotalcita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e o hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) (ABDEL-GAWWAD e EL-ALEEM, 2015; CHEN et al., 2022; LI et al., 2019; YANG et al., 2021; SHEN et al., 2011).

Entretanto, o comportamento oposto foi observado para a adição de dregs em misturas com relação ativadores/precursores de 0,6. Nesse caso, o aumento da porosidade da pasta ocasionado pela adição de dregs, conforme sugerem os resultados de resistência à compressão e módulo de elasticidade dinâmico, pode ter acarretado uma maior evaporação de água (YANG, ZHU e ZHANG, 2017). Adicionalmente, a perda de água para o ambiente pode ter impedido ou diminuído a formação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Nesse sentido, ressalta-se que a evaporação pode ser atenuada pela adoção de cura à vapor ou imersão, de modo a garantir a obtenção das fases necessárias à mitigação da retração por secagem (CHEN et al., 2022).

#### 4.3.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos ligantes álcali-ativados produzidos estão representados na Figura 43, por meio da qual observa-se padrões semelhantes para as diferentes formulações, com diferenças na intensidade dos picos.



A Tabela 29 resume as ligações cujas bandas características foram identificadas nos espectros. Percebe-se que a banda compreendida entre 3600 e 2950  $\text{cm}^{-1}$  relaciona-se com o estiramento do O–H, enquanto o pico em 1645  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao dobramento do O–H. A presença dessa ligação pode estar relacionada à presença de água retida na microestrutura do material, mesmo após secagem (LIN et al., 2012; BELMOKHTAR et al., 2017). Entretanto, o grupo O–H pode ainda ser atribuído à água quimicamente combinada em aluminossilicatos hidratados, indicando a possível formação dos géis C-S-H e C-A-S-H nos ligantes produzidos (KAPELUSZNA et al., 2017; ABDEL-GAWWAAD e EL-ALEEM, 2015; SILVEIRA et al., 2022).

Tabela 29. Bandas identificadas nos espectros de FTIR

<b>Número de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Identificação das bandas</b>
3600-2950	Estiramento e deformação O-H
1645	Dobramento O-H
1430	Estiramento C-O
970	Estiramento Si-O-Si e Si-O-Al
700	Dobramento Al-O-Si
545	Dobramento Si-O
420	Dobramento Al-O-Al

Fonte: Autora.

O pico em 1430  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação C–O, ocorre em ligantes alcali-ativados em decorrência da carbonatação do NaOH em excesso, que reage com o  $\text{CO}_2$  da atmosfera (SILVEIRA et al., 2022; AOUAN et al., 2021). Observa-se que a intensidade dessa banda aumentou mediante o acréscimo da relação ativadores/precursores nas formulações produzidas, indicando uma maior carbonatação devido ao excesso de sódio na mistura, o que explica a diminuição da resistência à compressão e módulo de elasticidade dinâmico, conforme registrado nos respectivos ensaios (BARBOSA, MACKENZIE e THAUMATURGO, 2000).

Além disso, notou-se um acréscimo na intensidade do pico referente ao estiramento do C–O em função do aumento da porcentagem de dregs nas misturas. Esse fato pode ser atribuído à maior penetração de  $\text{CO}_2$  em decorrência do aumento da porosidade da pasta ocasionado pela adição de dregs (AOUAN et al., 2021). Entretanto, Abdel-Gawwaad e El-Alem (2015) destacam que as bandas entre 1382 e 1465  $\text{cm}^{-1}$  podem ser também atribuídas ao carbonato de

magnésio ou à hidrotalcita, de modo que o óxido de magnésio presente nos resíduos pode ter acarretado a formação dessas fases.

O principal pico identificado nas pastas, em aproximadamente  $970\text{ cm}^{-1}$ , refere-se ao estiramento do Si–O–Si e Si–O–Al. Essa é a banda mais característica dos ligantes alcali-ativados, indicando a formação do gel N-A-S-H pela condensação do Si–O e tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  (SILVEIRA et al., 2022; AOUAN et al., 2021; BELMOKHTAR et al., 2017; ROŽEK, KRÓL e MOZGAWA, 2018). Além disso, o  $\text{SiO}_4$  presente nos géis C-A-S-H e C-S-H contribui para a presença dessa banda (BERNAL et al, 2010; CHINDAPRASIRT e SOMNA, 2015; PUERTAS et al., 2011).

De modo geral, a intensidade do pico principal diminuiu com o aumento da relação ativadores/precursores nas misturas, exceto para as formulações A0,6-D10 e A0,7-D10, que apresentaram porcentagens de transmitância muito próximas. Nesse sentido, destaca-se que os resultados condizem com os dados obtidos nos ensaios de resistência à compressão e módulo de elasticidade dinâmico, pois a menor concentração dos géis N-A-S-H, C-A-S-H e C-S-H nas pastas produzidas contribui para os prejuízos às propriedades mecânicas do material (ABDEL-GAWWAD e EL-ALEEM, 2015).

Ademais, nota-se que a intensidade da banda referente ao estiramento do Si–O–Si e Si–O–Al diminuiu em decorrência do aumento da porcentagem de dregs na mistura, exceto para a formulação A0,6-D20. Além da diminuição da quantidade de aluminossilicatos disponíveis para as reações, esse fato pode ser atribuído à reação dos grupos Al–O e Si–O com o MgO existente nos resíduos para formar a hidrotalcita ou o silicato de magnésio hidratado (M-S-H) (ABDEL-GAWWAAD e EL-ALEEM, 2015).

As demais bandas podem ser atribuídas ao dobramento das ligações presentes nos géis formados. Nesse sentido, destaca-se o pico  $700\text{ cm}^{-1}$ , relacionado ao dobramento do Al–O–Si. Nos materiais precursores, a banda referente ao alumínio hexacoordenado Al(VI)–OH e Al(VI)–O aparece em números de onda maiores. A mudança para o alumínio tetracoordenado Al(IV)–O–Si, em números de onda menores, corrobora a ocorrência da ativação alcalina (AOUAN et al., 2021).

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Foi investigada a produção de ligantes álcali-ativados à base de metacaulim e resíduos dregs tratados termicamente.

Por meio da avaliação do modelo estatístico correspondente à variação da perda de massa dos dregs em função do tempo e temperatura de calcinação, aliada aos resultados de análise termogravimétrica, determinou-se que o tratamento térmico a 915 °C por 2 h permite a descarbonatação completa do resíduo.

A caracterização dos dregs calcinados nas condições estabelecidas indica a eficácia do tratamento térmico quanto à eliminação de  $\text{CaCO}_3$  e formação de  $\text{CaO}$ . Além disso, observou-se uma redução de 85% na perda ao fogo, que é benéfica para a performance e durabilidade dos ligantes produzidos com esses resíduos. Entretanto, o ensaio de DRX indicou a presença de portlandita nos dregs tratados, que pode ser atribuída ao caráter altamente higroscópico do óxido de cálcio. Nesse sentido, reforça-se a importância de evitar o contato com a umidade ambiente durante o armazenamento e manuseio do material calcinado, pois a reação entre a portlandita e o  $\text{CO}_2$  da atmosfera pode reverter os efeitos do tratamento térmico.

No que concerne às propriedades dos ligantes álcali-ativados produzidos com os dregs tratados termicamente, avaliadas a partir do planejamento composto central, observou-se que o espalhamento das pastas aumentou mediante acréscimo da relação ativadores/precursores nas misturas, em decorrência da concentração superior de íons  $\text{OH}^-$  disponíveis para a dissolução do precursor. Ademais, o espalhamento foi maior para formulações com maiores porcentagens de substituição do metacaulim pelos resíduos tratados, pois as partículas mais finas do metacaulim diminuem a trabalhabilidade do ligante.

A resistência à compressão e o módulo de elasticidade dinâmico das pastas aumentaram ao longo do tempo de cura, a partir da reorganização e desenvolvimento da microestrutura do gel. Por outro lado, observou-se que o incremento da relação ativadores/precursores ocasionou prejuízos à essas propriedades, em razão do sódio em excesso, que permanece desvinculado dos produtos formados. Por fim, nota-se que a resistência e o módulo diminuíram mediante aumento da porcentagem de dregs nas misturas, o que pode ser atribuído a diversos fatores, a saber: a diminuição da quantidade de aluminossilicatos disponíveis para as reações; a concentração insuficiente de  $\text{CaO}$  para a formação dos géis C-A-S-H e C-S-H; e a diminuição da velocidade das reações pelo aumento da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Entretanto, destaca-se que o aumento do conteúdo de dregs entre 4,05 e 15,95% ocasionou

baixas perdas nas resistências das pastas com relação ativador/precursor igual a 0,54 e 0,66. Nesses casos, as perdas variaram entre 1,16 e 3,33 MPa. Além disso, o maior valor de resistência à compressão obtido nos ensaios foi de 40,94 MPa, referente à mistura A0,5-D10-7 dias. Esses fatores demonstram a viabilidade técnica da incorporação de resíduos dregs na produção de ligantes álcali-ativados, desde que esteja associada à adoção de razões ótimas entre ativadores e precursores nas misturas, de modo a garantir a obtenção de propriedades adequadas às aplicações desejadas.

No que se refere à variação dimensional, observou-se o aumento da retração em função do acréscimo da relação ativadores/precursos, de modo que os corpos de prova com valores de 0,66 e 0,7 para essa razão apresentaram altos graus de fissuração. Nesse sentido, acredita-se que a restrição à evaporação é insuficiente nessas pastas, em decorrência da formação de uma microestrutura mais porosa, com presença de material não reagido.

Além disso, observou-se que a adição de dregs está relacionada a uma menor retração nas misturas com relação ativadores/precursos 0,54 e 0,66, o que pode indicar a formação de fases expansivas, em função da presença de óxido de magnésio nos resíduos.

Os espectros de FTIR dos ligantes álcali-ativados apresentaram padrões semelhantes para todas as formulações, com diferenças na intensidade dos picos. O principal pico identificado refere-se ao estiramento das ligações Si–O–Si e Si–O–Al, que podem ser atribuídas à presença dos géis N-A-S-H, C-S-H e C-A-S-H. Foi identificada ainda a ligação O–H, que pode estar relacionada à água retida na microestrutura do material ou à água quimicamente combinada em aluminossilicatos hidratados (C-A-S-H e C-S-H). Por fim, a carbonatação do sódio em excesso nos ligantes acarretou a presença da ligação C–O, cuja intensidade aumentou mediante incremento da relação ativadores/precursos e porcentagem de dregs, em consonância com os resultados dos ensaios de compressão e módulo de elasticidade dinâmico.

## 5.1 SUGESTÃO PARA ESTUDOS FUTUROS

Sugere-se que futuras investigações acerca do tema desta pesquisa abordem os seguintes aspectos:

- Análise de regiões experimentais para as variáveis estudadas que englobem os valores críticos que se encontraram fora da faixa estudada neste trabalho;

- Incorporação de maiores porcentagens de dregs tratados termicamente nas misturas, de modo a avaliar a formação aluminossilicatos hidratados em pastas com maiores concentrações de óxido de cálcio;
- Avaliação da retração de ligantes submetidos a métodos de cura à vapor ou imersão em água.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-GAWWAD, H. A.; EL-ALEEM, S. Effect of reactive magnesium oxide on properties of alkali activated slag geopolymer cement pastes. **Ceramics–Silikáty**. v. 59, n. 1, p. 37-47, Jan. 2015.
- ADESANYA, E.; PERUMAL, P.; LUUKKONEN, T.; YLINIEMI, J.; OHENOJA, K.; KINNUNEN, P.; ILLIKAINEN, M. Opportunities to improve sustainability of alkali-activated materials: a review of side-stream based activators. **Journal of Cleaner Production**. v. 286, p. 125558, Mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125558>
- ALANAZI, H.; YANG, M.; ZHANG, D.; GAO, Z. Early strength and durability of metakaolin-based geopolymer concrete. **Magazine of Concrete Research**. v. 69, n. 1, p. 46-54, Jan. 2017. <https://doi.org/10.1680/jmacr.16.00118>
- ALMEIDA, H. C.; SILVEIRA, C. B. D.; ERNANI, P. R.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, D. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (DREGS). **Química Nova**. v. 30, n. 7, p. 1669-1672, Jul. 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700032>
- ALOMAYRI, T.; SHAIKH, F. U. A.; LOW, I. M. Characterisation of cotton fibre-reinforced geopolymer composites. **Composites Part B: Engineering**. v. 50, p. 1-6, Jul. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.01.013>
- ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. **Materials Letters**. v. 47, n. 1-2, p. 55-62, Jan. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00212-3)
- ALVES, L. C. S. **Geopolímero à base de metacaulim com adição de fibras de sisal**. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.
- AMORIM JÚNIOR, N. S.; NETO, J. S. A.; SANTANA, H. A.; CILLA, M. S.; RIBEIRO, D. V. Durability and service life analysis of metakaolin-based geopolymer concretes with respect to chloride penetration using chloride migration test and corrosion potential. **Construction and Building Materials**. v. 287, p. 122970, Jun. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122970>
- AOUAN, B.; ALEHYEN, S.; FADIL, M.; ALOUANI, M. E.; KHABBAZI, A.; ATBIR, A.; TAIBI, M. H. Compressive strength optimization of metakaolin-based geopolymer by central composite design. **Chemical Data Collections**. v. 31, p. 100636, Fev. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100636>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13280**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido. 2. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2005. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15261**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da variação dimensional (retratação ou expansão linear). 1. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2005. 6 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 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência. 3. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2016. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8802**: Concreto endurecido - Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica. 3. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2019. 11 p.

AURO'S QUÍMICA INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. Silicato de sódio alcalino pó. São Paulo, 2022.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y. B. Alkali activation of Australian slag cements. **Cement and Concrete Research**. v. 29, n. 1, p. 113-120, Jan. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00170-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00170-7)

BARBOSA, V. F.; MACKENZIE, K. J.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**. v. 2, n. 4, p. 309-317. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6)

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 2ª ed. Unicamp. 2001.

BELL, J. L.; SARIN, P.; DRIEMEYER, P. E.; HAGGERTY, R. P.; CHUPAS, P. J.; KRIVEN, W. M. X-ray pair distribution function analysis of a metakaolin-based,  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$  inorganic polymer (geopolymer). **Journal of Materials Chemistry**. v. 18, n. 48, p. 5974-5981, Nov. 2008. <https://doi.org/10.1039/B808157C>

BELMOKHTAR, N.; AMMARI, M.; BRIGUI, J.; ALLAL, L. B. Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge. **Construction and Building Materials**. v. 146, p. 621-629, Ago. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.127>

BERNAL, S. A.; DE GUTIERREZ, R. M.; PROVIS, J. L. ; ROSE, V. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. **Cement and Concrete Research**. v. 40, n. 6, p. 898-907, Jun. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.003>

BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; WALKLEY, B.; SAN NICOLAS, R.; GEHMAN, J. D.; BRICE, D. G.; KILCULLEN, A. R.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J. S. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. **Cement and Concrete Research**. v. 53, p. 127-144, Nov. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.007>

BICH, C.; AMBROISE, J.; PERA, J. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. **Applied Clay Science**. v. 44, n. 3-4, p. 194-200, Mai. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.014>

BING-HUI, M.; ZHU, H.; CUI, X.M.; HE, Y.; GONG, S.Y. Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**. v. 99, p. 144-148, Set. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.024>

BLIGH, R.; GLASBY, T. Development of geopolymer precast floor panels for the Global Change Institute at University of Queensland. In: Proceedings Concrete Institute of Australia Biennial Conference in Concrete, 1., 2013, Queensland. **Anais...** Queensland: Gold Coast Convention and Exhibiton Centre, Out. 2013.

BUCHWALD, A.; VANOOTEGHEM, M.; GRUYAERT, E.; HILBIG, H.; DE BELIE, N. Purdocement: application of alkali-activated slag cement in Belgium in the 1950s. **Materials and Structures**. v.48, n. 1, p.501-511, Jan. 2015. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0200-8>

BUCHWALD, A.; ZELLMANN, H. D.; KAPS, C. Condensation of aluminosilicate gels—model system for geopolymer binders. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 357, n. 5, p. 1376-1382, Mar. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.036>

BURCIAGA-DÍAZ, O.; ESCALANTE-GARCÍA, J. I.; ARELLANO-AGUILAR, R.; GOROKHOVSKY, A. Statistical analysis of strength development as a function of various parameters on activated metakaolin/slag cements. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 93, n. 2, p. 541-547, Fev. 2010. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03414.x>

BUSSAB, W. O.; MORETTIN, P. A. **Estatística Básica**. 6. ed. São Paulo: Saraiva, 2010.

CHEN, Y. C.; LEE, W. H.; CHENG, T. W.; CHEN, W.; LI, Y. F. The Length Change Ratio of Ground Granulated Blast Furnace Slag-Based Geopolymer Blended with Magnesium Oxide Cured in Various Environments. **Polymers**. v. 14, n. 16, p. 3386, Ago. 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14163386>

CHEN, L.; WANG, Z.; WANG, Y.; FENG, J. Preparation and properties of alkali activated metakaolin-based geopolymer. **Materials**. v. 9, n. 9, p. 767, Set. 2016. <https://doi.org/10.3390/ma9090767>

CHINDAPRASIRT, P.; SOMNA, K. Effect of addition of microsilica and nanoalumina on compressive strength and products of high calcium fly ash geopolymer with low concentration NaOH. **Advanced Materials Research**. v. 1103, p. 29-36, Mai. 2015. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1103.29>

CHRISTOFOLETTI, S. R.; MORENO, M. M. T. Granulometria por difração a laser e sua relação com a faciologia das rochas argilosas da Formação Corumbataí-SP. **Cerâmica**. v. 63, n. 367, p. 303-310, Set. 2017. <http://doi.org/10.1590/0366-69132017633672096>

CLAUSI, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. M.; PALOMO, A.; TARANTINO, S. C.; ZEMA, M. Reuse of waste sandstone sludge via alkali activation in matrices of fly ash and

metakaolin. **Construction and Building Materials**. v. 172, p. 212-223, Mai. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.221>

COLLINS, F.; SANJAYAN, J. G. Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 30, n. 9, p. 1401-1406, Set. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00327-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00327-6)

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**. v. 37, n. 8, p. 1633-1656, Ago. 1991. <https://doi.org/10.1007/BF01912193>

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and applications**. 5. ed. Saint-Quentin: Institut Géopolimère, 2008.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers. **Journal of Ceramic Science and Technology**. v. 8, n. 3, p. 335-350, Ago. 2017. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00038>

DE SILVA, P.; SAGOE-CRENSIL, K.; SIRIVIVATNANON, V. Kinetics of geopolymerization: role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. **Cement and Concrete Research**. v. 37, n. 4, p. 512-518, Abr. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.003>

DÖRR, G.; GASPERI, J.; SATTLER, N. S.; MARTÍNEZ, E. D. R. Mini-slump: aplicação de ensaio tradicional para avaliação da trabalhabilidade em estado fresco de geopolímeros à base de metacaulim. In: Fórum Internacional Ecoinovar, 9., 2020, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: 2020.

DU, J.; BU, Y.; SHEN, Z.; HOU, X.; HUANG, C. Effects of epoxy resin on the mechanical performance and thickening properties of geopolymer cured at low temperature. **Materials & Design**. v. 109, p. 133-145, Nov. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.003>

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**. v. 42, n. 9, p. 2917-2933, Mai. 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; MALLICOAT, S. W.; KRIVEN, W. M.; VAN DEVENTER, J. S. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 269, n. 1-3, p. 47-58, Nov. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Pulping chemistry and technology**. 2. ed. Stockholm: Walter de Gruyter, 2009.

ELEUTÉRIO, R. V. **Desenvolvimento de geopolímeros a base de metacaulim incorporando resíduos da indústria de papel e celulose**. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE); INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **A indústria de papel e celulose no Brasil e no mundo – panorama geral**. Brasília, 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](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)>. Acesso em: 17 dez. 2022.

ENRÍQUEZ POZO, F. M. **Comportamiento del Hidróxido de Sodio y Potasio en Función de la Humedad y Temperatura Ambiental**. 185 p. Tese – Facultad de Ingeniería Química, Universidad Central del Ecuador, Quito, 2013.

FU, B.; CHENG, Z.; HAN, J.; LI, N. Understanding the role of metakaolin towards mitigating the shrinkage behavior of alkali-Activated slag. **Materials**. v. 14, n. 22, p. 6962, Jan. 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14226962>

GAMELLI, E.; CAMARGO, N. H. A.; BRESCANSIN, J. Evaluation of paper industry wastes in construction material applications. **Materials Research**. v. 4, n. 4, p. 297-304, Out. 2001. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392001000400013>

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes**. p. 19-47, Jan. 2015. <https://doi.org/10.1533/9781782422884.1.19>

GOLDONI, A. G. **Resistência à flexão e compressão em geopolímero com incorporação de nanotubos de carbono**. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

GOLMAEI, M.; KINNARINEN, T.; JERNSTRÖM, E.; HÄKKINEN, A. Study on the filtration characteristics of green liquor dregs. **Chemical Engineering Journal**. v. 317, p. 471-480, Jun. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.104>

GOLMAEI, M.; KINNARINEN, T.; JERNSTRÖM, E.; HÄKKINEN, A. Extraction of hazardous metals from green liquor dregs by ethylenediaminetetraacetic acid. **Journal of Environmental Management**. v. 212, p. 219-227, Abr. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.078>

GOLMAEI, M.; KINNARINEN, T.; JERNSTRÖM, E.; HÄKKINEN, A. Efficient separation of hazardous trace metals and improvement of the filtration properties of green liquor dregs by a hydrocyclone. **Journal of Cleaner Production**. v. 183, p. 162-171, Mai. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.123>

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

GRANIZO, M. L.; BLANCO-VARELA, M. T.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. **Journal of Materials Science**. v. 42, n. 9, p. 2934-2943, Mai. 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0565-y>

GRATÃO, L. S. **Os efeitos da incorporação de resíduos de pneus nas propriedades de compósitos a base de geopolímero**. 153 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.

HADDAD, R. H.; ALSHBUOL, O. Production of geopolymer concrete using natural pozzolan: A parametric study. **Construction and Building Materials**. v. 114, p. 699-707, Jul. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.011>

HAILE, A.; GELEBO, G. G.; TEFAYE, T.; MENGIE, W.; MEBRATE, M. A.; ABUHAY, A.; LIMENEH, D. Y. Pulp and paper mill wastes: utilizations and prospects for high value-added biomaterials. **Bioresources and Bioprocessing**. v. 8, n. 1, p. 1-22, Dez. 2021. <https://doi.org/10.1186/s40643-021-00385-3>

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório Anual IBÁ 2021**. São Paulo, 2022. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf>>. Acesso em: 06 jun. 2022.

JAYA, N. A.; YUN-MING, L.; ABDULLAH, M. M. A. B.; CHENG-YONG, H.; HUSSIN, K. Effect of sodium hydroxide molarity on physical, mechanical and thermal conductivity of metakaolin geopolymers. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. v. 343, n. 1, p. 012015, Mar. 2018. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/343/1/012015>

JAYA, N. A.; YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; ABDULLAH, M. M. A. B.; HUSSIN, K. Correlation between pore structure, compressive strength and thermal conductivity of porous metakaolin geopolymer. **Construction and Building Materials**. v. 247, p. 118641, Jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118641>

JIA, Y.; HAMBERG, R.; QURESHI, A.; MÄKITALO, M.; MAURICE, C. Variation of green liquor dregs from different pulp and paper mills for use in mine waste remediation. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 26, n. 30, p. 31284-31300, Out. 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06180-0>

JIN, F.; GU, K.; AL-TABBAA, A. Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag paste. **Construction and Building Materials**. v. 51, p. 395-404, Jan. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.081>

JUENGER, M. C. G.; WINNEFELD, F.; PROVIS, J. L.; IDEKER, J. H. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**. v. 41, p. 1232-1243, Dez. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>

KAMALLOO, A.; GANJKHANLOU, Y.; ABOUTALEBI, S. H.; NOURANIAN, H. Modeling of compressive strength of metakaolin based geopolymers by the use of artificial neural network. **IJE Transactions A: Basics**. v. 23, n. 2, p. 143-150, Abr. 2010.

KAPELUSZNA, E.; KOTWICA, Ł.; RÓŻYCKA, A.; GOŁEK, Ł. Incorporation of Al in CASH gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. **Construction and Building Materials**. v. 155, p. 643-653, Nov. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.091>

- KHAN, M. Z. N.; HAO, Y.; & HAO, H. Synthesis of high strength ambient cured geopolymer composite by using low calcium fly ash. **Construction and Building Materials**. v. 125, p. 809-820, Out. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.097>
- KINNARINEN, T.; GOLMAEI, M.; JERNSTRÖM, E.; HÄKKINEN, A. Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills. **Journal of Cleaner Production**. v. 133, p. 953-964, Out. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.024>
- KONG, D. L.; SANJAYAN, J. G.; SAGOE-CRENTSIL, K. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. **Cement and Concrete Research**. v. 37, n. 12, p. 1583-1589, Dez. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.021>
- KONG, D. L.; SANJAYAN, J. G.; SAGOE-CRENTSIL, K. Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. **Journal of Materials Science**. v. 43, n. 3, p. 824-831, Fev. 2008. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2205-6>
- KRIZAN, D.; ZIVANOVIC, B. Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements. **Cement and Concrete Research**. v. 32, n. 8, p. 1181-1188, Ago 2002. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00717-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00717-7)
- KÜÇÜK, M. E.; KINNARINEN, T.; TIMONEN, J.; MULARI, O.; HÄKKINEN, A. Characterisation of Industrial Side Streams and Their Application for the Production of Geopolymer Composites. **Minerals**. v. 11, n. 6, p. 593, Jun. 2021. <https://doi.org/10.3390/min11060593>
- KÜHL, H. **Slag cement and process of making the same**. US Patent 900,939. Out. 1908.
- KUMAR, M. L.; REVATHI, V. Durability studies in alkaline activated systems (metakaolin-bottom ash): A prospective study. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**. Out. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.09.004>
- LAHOTI, M.; NARANG, P.; TAN, K. H.; YANG, E. H. Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer. **Ceramics international**. v. 43, n. 14, p. 11433-11441, Out. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.006>
- LANCELLOTTI, I.; CATAURO, M.; PONZONI, C.; BOLLINO, F.; LEONELLI, C. Inorganic polymers from alkali activation of metakaolin: Effect of setting and curing on structure. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 200, p. 341-348, Abr. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.02.003>
- LA SCALIA, G.; SAELI, M.; ADELFILO, L.; MICALE, R. From lab to industry: Scaling up green geopolymeric mortars manufacturing towards circular economy. **Journal of Cleaner Production**. v. 316, p. 128164, Set. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128164>
- LI, C.; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+ Ca) and metakaolin (Si+ Al) cements. **Cement and Concrete Research**. v. 40, n. 9, p. 1341-1349, Set. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.020>

LI, Z.; ZHANG, W.; WANG, R.; CHEN, F.; JIA, X.; CONG, P. Effects of reactive MgO on the reaction process of geopolymer. **Materials**. v. 12, n. 3, p. 526, Fev. 2019. <https://doi.org/10.3390/ma12030526>

LIN, K. L.; SHIU, H. S.; SHIE, J. L.; CHENG, T. W.; HWANG, C. L. Effect of composition on characteristics of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass-metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**. v. 36, p. 501-507, Nov. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.05.018>

LINK, M. **Influência da razão SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O do silicato de sódio na defloculação de suspensões aquosas empregadas na conformação por colagem de barbotinas**. 65 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

LIU, G.; CHENG, W.; CHEN, L.; PAN, G.; LIU, Z. Rheological properties of fresh concrete and its application on shotcrete. **Construction and Building Materials**. v. 243, p. 118180, Mai. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118180>

LONGHI, M. A.; ZHANG, Z.; RODRÍGUEZ, E. D.; KIRCHHEIM, A. P.; WANG, H. Efflorescence of alkali-activated cements (geopolymers) and the impacts on material structures: A critical analysis. **Frontiers in Materials**. v. 6, n. 89, Abr. 2019. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00089>

LOEWENSTEIN, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**. v. 39, n. 1-2, p. 92-96, Fev. 1954.

MÄKELÄ, M.; HARJU-OKSANEN, M. L.; WATKINS, G.; EKROOS, A.; DAHL, O. Feasibility assessment of inter-industry solid residue utilization for soil amendment—Trace element availability and legislative issues. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 67, p. 1-8, Out. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.06.012>

MÄKITALO, M.; MAURICE, C.; JIA, Y.; ÖHLANDER, B. Characterization of green liquor dregs, potentially useful for prevention of the formation of acid rock drainage. **Minerals**. v. 4, n. 2, p. 330-344, Jun. 2014. <https://doi.org/10.3390/min4020330>

MALONE, P. G.; RANDALL JR., C. A.; KIRKPATRICK, T. Potential applications of alkali-activated alumino-silicate binders in military operations. **Miscellaneous Paper GL-85-15**. US Army Engineer Waterways Experiment Station, Geotechnical Laboratory. Nov. 1985.

MANSKINEN, K.; NURMESNIEMI, H.; PÖYKIÖ, R. Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill. **Chemical Engineering Journal**. v. 166, n. 3, p. 954-961, Fev. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.082>

MARTÍNEZ-LAGE, I.; VELAY-LIZANCOS, M.; VÁZQUEZ-BURGO, P.; RIVAS-FERNÁNDEZ, M.; VÁZQUEZ-HERRERO, C.; RAMÍREZ-RODRÍGUEZ, A.; MARTÍN-CANO, M. Concretes and mortars with waste paper industry: Biomass ash and dregs. **Journal of Environmental Management**. v. 181, p. 863-873, Out. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.052>

MARTINS, F. M.; MARTINS, J. M.; FERRACIN, L. C.; DA CUNHA, C. J. 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, n. 1-2, p. 610-617, Ago. 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.057>

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, n. 6, p. 1537-1546, 2001.

<https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v23i0.2795>

MATOS, S. R. C. **Desenvolvimento de argamassa álcali-ativada para utilização em sistemas de reparo com incorporação de cinza agroindustrial**. 179 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Microstructure, Properties and Materials**, 3. ed. McGraw-Hill Publishing, 2006.

METACAULIM DO BRASIL. **Metacaulim HP ULTRA – Ficha técnica**. Jundiaí, 2022. Disponível em: <<https://www.metacaulim.com.br/impermeabilizantes-metacaulim-hp-ultra.html>>. Acesso em: 06 dez. 2022.

MIRANDA, L. D. A.; ALVARENGA, R. D. C. S. S. A.; PINTO JUNIOR, P. C. M.; PAULA JÚNIOR, E. D. D.; CARVALHO, C. A. B. D.; FASSONI, D. P.; COUTO, L. G. Avaliação do potencial do grits como material de construção na produção de tijolos de solo-cimento. **Revista Árvore**. v. 35, n. 6, p. 1335-1340, Out. 2011. <http://doi.org/10.1590/S0100-67622011000700020>

MODELO, R.; BENTA, A.; FERREIRA, V. M.; MACHADO, L. M. Pulp and paper plant wastes valorisation in bituminous mixes. **Waste Management**. v. 30, n. 4, p. 685-696, Abr. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.11.005>

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response Surface Methodology**. 4 ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2016.

MYMRIN, V.; CUSMA, D. F.; RISSARDI, J. L.; CAVALIN, F. L.; CORREIA, R. A. M.; ROLIM, P. H. B.; PEDROSO, C. L. Utilização de resíduos de produção de papel e celulose para fabricação de materiais de construção ambientalmente limpos. In: Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, 8., 2017, Curitiba. **Anais...** Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

NOVAIS, R. M.; CARVALHEIRAS, J.; SENFF, L.; LABRINCHA, J. A. Upcycling unexplored dregs and biomass fly ash from the paper and pulp industry in the production of eco-friendly geopolymer mortars: A preliminary assessment. **Construction and Building Materials**. v. 184, p. 464-472, Set. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.017>

NOVAIS, R. M.; CARVALHEIRAS, J.; SENFF, L.; SEABRA, M. P.; PULLAR, R. C.; LABRINCHA, J. A. In-depth investigation of the long-term strength and leaching behaviour of inorganic polymer mortars containing green liquor dregs. **Journal of Cleaner Production**. v. 220, p. 630-641, Mai. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.170>

NURMESNIEMI, H.; PÖYKIÖ, R.; PERÄMÄKI, P.; KUOKKANEN, T. The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill. **Chemosphere**. v. 61, n. 10, p. 1475-1484, Dez. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.114>

OLIVEIRA, L. D. **Avaliação da utilização de resíduos grits da indústria de papel e celulose na produção de ligantes álcali ativados**. 126 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Uberlândia. 2022.

OLIVEIRA, L. S. **Estabilização de blocos de terra crua através de ativação alcalina**. 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

OLIVEIRA, Y. S. **Uso dos resíduos do processo kraft de celulose – dregs e grits – como adição mineral na produção de matrizes cimentícias**. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Uberlândia. 2022.

PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 87, n. 6, p. 1141-1145, Jun. 2004. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01141.x>

PALOMO, A.; BLANCO-VARELA, M. T.; GRANIZO, M. L.; PUERTAS, F.; VAZQUEZ, T.; GRUTZECK, M. W. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. **Cement and Concrete Research**. v. 29, n. 7, p. 997-1004, Jul. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00074-5)

PANAGIOTOPOULOU, C.; KONTORI, E.; PERRAKI, T.; KAKALI, G. Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. **Journal of Materials Science**. v. 42, n. 9, p. 2967-2973, Mai. 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0531-8>

PARK, S.; YU, J.; OH, J. E.; PYO, S. Effect of silica fume on the volume expansion of metakaolin-based geopolymer considering the silicon-to-aluminum molar ratio. **International Journal of Concrete Structures and Materials**. v. 16, n. 1, p. 20. <https://doi.org/10.1186/s40069-022-00510-2>

PAULA, H. M. D.; ILHA, M. S. D. O. Uso da moringa oleifera no tratamento de águas residuárias de usinas de concreto: mapeamento sistemático. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**. v. 11, n. 1, p. 50-60, Fev. 2016. <https://doi.org/10.5216/reec.V11i1.35149>

PERRY, R. H; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7 ed. Nova York: McGraw-Hill Book Co., 1997.

PETERSEN, K.; FELDT, R.; MUJTABA, S.; MATTSSON, M. Systematic mapping studies in software engineering. In: International Conference on Evaluation and Assessment in Software Engineering (EASE), 12., 2008, Italy. **Anais...** Italy: Blekinge Institute of Technology, University of Bari, Jun. 2008.

PINTO, A. T. **Introdução ao Estudo dos Geopolímeros**. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2006. Disponível em:

<<http://www.geopolimero.com.br/PDF/introducao.pdf>>. Acesso em: 29 de out. de 2021.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?

**Materials and Structures**. v. 47, n. 1-2, p. 11-25, Jan. 2014. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0211-5>

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**. v. 44, p. 299-327, Jul. 2014. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>

PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. Statistical thermodynamic model for Si/Al ordering in amorphous aluminosilicates. **Chemistry of materials**. v. 17, n. 11, p. 2976-2986, Mai. 2005. <https://doi.org/10.1021/cm050219i>

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. **Chemistry of materials**. v. 17, n. 12, p. 3075-3085, Jun. 2005. <https://doi.org/10.1021/cm050230i>

PROVIS, J. L.; MYERS, R. J.; WHITE, C. E.; ROSE, V.; VAN DEVENTER, J. S. X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. **Cement and Concrete Research**. v. 42, n. 6, p. 855-864, Jun. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.004>

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER. Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry. **Journal of Materials Science**. v. 42, n. 9, p. 2974-2981, Mai. 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0548-z>

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. **Chemical Engineering Science**. v. 62, n. 9, p. 2309-2317, Mai. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.027>

PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; MANZANO, H.; DOLADO, J. S.; RICO, A.; RODRÍGUEZ, J. A model for the CASH gel formed in alkali-activated slag cements. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 31, n. 12, p. 2043-2056, Out. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036>

QUINA, M. J.; PINHEIRO, C. T. Inorganic waste generated in kraft pulp mills: the transition from landfill to industrial applications. **Applied Sciences**. v. 10, n. 7, p. 2317, Mar. 2020. <https://doi.org/10.3390/app10072317>

RAHIER, H.; WASTIELS, J.; BIESEMANS, M.; WILLEM, R.; VAN ASSCHE, G.; VAN MELE, B. Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. **Journal of Materials Science**. v. 42, n. 9, p. 2982-2996, Mai. 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0568-8>

REED, M.; LOKUGE, W.; KARUNASENA, W. Fibre-reinforced geopolymer concrete with ambient curing for in situ applications. **Journal of materials science**. v. 49, n. 12, p. 4297-4304, Jun. 2014. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8125-3>

RIBEIRO, D. B. **Influência da adição de cálcio nas propriedades de pastas geopoliméricas destinadas à cimentação de poços de petróleo.** 69 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

ROWLES, M.; O'CONNOR, B. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. **Journal of Materials Chemistry.** v. 13, n. 5, p. 1161-1165, Mar. 2003. <https://doi.org/10.1039/B212629J>

ROŽEK, P.; KRÓL, M.; MOZGAWA, W. Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.** v. 198, p. 283-289, Jun. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.034>

RYU, G. S.; LEE, Y. B.; KOH, K. T.; CHUNG, Y. S. The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. **Construction and Building Materials.** v. 47, p. 409-418, Out. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.069>

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites.** v. 23, n. 6, p. 441-454, Dez. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00092-5)

SAELI, M.; MICALE, R.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A.; LA SCALIA, G. Selection of novel geopolymeric mortars for sustainable construction applications using fuzzy topsis approach. **Sustainability.** v. 12, n. 15, p. 5987, Jan. 2020. <https://doi.org/10.3390/su12155987>

SAGAWA, Y.; OTA, S.; HARADA, K.; NISHIZAKI, T.; GODA, H. Utilization of fly ash with higher loss on ignition for geopolymer mortar. **Advanced Materials Research.** v. 1129, p. 614-620, Nov. 2015. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1129.614>

SAGOE-CRENTSIL, K.; BROWN, T.; TAYLOR, A. Drying shrinkage and creep performance of geopolymer concrete. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials.** v. 2, n. 1, p. 35-42, Mar. 2013. <https://doi.org/10.1080/21650373.2013.764963>

SAIKIA, N.; KATO, S.; KOJIMA, T. Production of cement clinkers from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash. **Waste Management.** v. 27, n. 9, p. 1178-1189, Jan. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.004>

SANTOS, V. R.; CABRELON, M. D.; DE SOUSA TRICHÊS, E.; QUINTEIRO, E. Green liquor dregs and slaker grits residues characterization of a pulp and paper mill for future application on ceramic products. **Journal of Cleaner Production.** v. 240, p. 118220, Dez. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118220>

SANTOS, M. A.; SANTANA, R. C.; CAPPONI, F.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. Effect of ionic species on the performance of apatite flotation. **Separation and Purification Technology.** v. 76, n. 1, p. 15-20, Dez. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.09.014>

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials.** v. 540. Boca Raton: CRC Press, 2016.

SHI, X.; ZHA, Q.; LI, S.; CAI, G.; WU, D.; ZHAI, C. Experimental Study on the Mechanical Properties and Microstructure of Metakaolin-Based Geopolymer Modified Clay. **Molecules**. v. 27, n. 15, p. 4805, Jul. 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27154805>

SHEN, W.; WANG, Y.; ZHANG, T.; ZHOU, M.; LI, J.; CUI, X. Magnesia modification of alkali-activated slag fly ash cement. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater**. v. 26, n. 1, p. 121-125, Fev. 2011. <https://doi.org/10.1007/s11595-011-0182-8>

SILVEIRA, N. C. G.; MARTINS, M. L. F.; DA SILVA BEZERRA, A. C.; DA SILVA ARAÚJO, F. G. Ecological geopolymer produced with a ternary system of red mud, glass waste, and Portland cement. **Cleaner Engineering and Technology**. v. 6, p. 100379, Fev. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100379>

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SINAC). **Relatório Anual 2020**. São Paulo, 2021. Disponível em: <[http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio\\_anual/rel\\_anual\\_2020.pdf](http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2020.pdf)>. Acesso em: 06 jun. 2022.

SINGH, B.; ISHWARYA, G.; GUPTA, M.; BHATTACHARYYA, S. K. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**. v. 85, p. 78-90, Jun. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036>

SINGH, S. K.; SINGH, A.; SINGH, B.; VASHISTHA, P. Application of thermo-chemically activated lime sludge in production of sustainable low clinker cementitious binders. **Journal of Cleaner Production**. v. 264, p. 121570, Ago. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121570>

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSEN, J. Supplementary cementitious materials. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**. v. 74, n. 1, p. 211-278, Jan. 2012. <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6>

STEVESON, M.; SAGOE-CRENTSIL, K. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. **Journal of Materials Science**. v. 40, n. 8, p. 2023-2036, Abr. 2005. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1226-2>

SUBAER; VAN RIESEN, A. Thermo-mechanical and microstructural characterisation of sodium-poly (sialate-siloxo)(Na-PSS) geopolymers. **Journal of Materials Science**. v. 42, n. 9, p. 3117-3123, Mai. 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0522-9>

SU, M.; ZHONG, Q.; PENG, H. Regularized multivariate polynomial regression analysis of the compressive strength of slag-metakaolin geopolymer pastes based on experimental data. **Construction and Building Materials**. v. 303, p. 124529, Out. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124529>

SWANEPOEL, J. C.; STRYDOM, C. A. Utilisation of fly ash in a geopolymeric material. **Applied Geochemistry**. v. 17, n. 8, p. 1143-1148, Ago. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00005-7)

TASHIMA, M. M.; SORIANO, L.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. Effect of curing time on microstructure and mechanical strength development of alkali activated

binders based on vitreous calcium aluminosilicate (VCAS). **Bulletin of Materials Science**. v. 36, n. 2, p. 245-249, Abr. 2013. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0466-z>

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

THOMAS, R. J.; LEZAMA, D.; PEETHAMPARAN, S. On drying shrinkage in alkali-activated concrete: Improving dimensional stability by aging or heat-curing. **Cement and Concrete Research**. v. 91, p. 13-23, Jan. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.10.003>

UNIVERSITY of Queensland Global Change Institute / HASSELL. **ArchDaily**, 2013. Disponível em: <<https://www.archdaily.com/461298/university-of-queensland-global-change-institute-hassell>>. Acesso em: 29 de ago. de 2021.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; BRICE D. G. Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. **Waste Biomass Valorization**. v. 1, n. 1, p.145-155, Mar. 2010. <https://doi.org/10.1007/s12649-010-9015-9>

VILLARREAL, M. S.; MANZANO-RAMÍREZ, A.; SAMPIERI-BULBARELA, S.; GASCA-TIRADO, J. R.; REYES-ARAIZA, J. L.; RUBIO-ÁVALOS, J. C.; PÉREZ-BUENO, J. J.; APATIGA, L. M.; ZALDIVAR-CADENA, A.; AMIGÓ-BORRÁS, V. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. **Materials Letters**. v. 65, n. 6, p. 995-998, Mar. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.12.049>

VELTEN, R. Z.; SANT'ANA, A. P.; LIMA, D. C. D.; SILVA, C. H. D. C.; CARVALHO, C. A. B. D.; COUTO, L. G.; MACHADO, C. C. Caracterização mecânica de misturas solo-escória de alto-forno granulada moída para aplicações em estradas florestais. **Revista Árvore**. v. 30, n. 2, p. 235-240, Abr. 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622006000200010>

WANG, Y. S.; ALREFAEI, Y.; DAI, J. G. Silico-aluminophosphate and alkali-aluminosilicate geopolymers: a comparative review. **Frontiers in Materials**. v. 6, p. 106, Mai. 2019. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00106>

WANG, H.; LI, H.; YAN, F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 268, n. 1-3, p. 1-6, Out. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.01.016>

WANG, S. D.; SCRIVENER, K. L.; PRATT, P. L. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. **Cement and Concrete Research**. v. 24, n. 6, p. 1033-1043, Jan. 1994. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90026-4)

WATKINS, G.; MAKELA, M.; DAHL, O. Innovative use potential of industrial residues from the steel, paper and pulp industries—a preliminary study. **Progress in Industrial Ecology, an International Journal**. v. 7, n. 3, p. 185-204, Jan. 2010. <https://doi.org/10.1504/PIE.2010.037775>

WILLIAMS, R. P. **Optimising Geopolymer Formation**. 275 p. Tese (Doutorado) – School of Science, Department of Physics and Astronomy, Curtin University, Curtin, 2015.

YANG, Y.; CHEN, Z.; FENG, W.; NONG, Y.; YAO, M.; TANG, Y. Shrinkage compensation design and mechanism of geopolymer pastes. **Construction and Building Materials**. v. 299, p. 123916, Set. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123916>

YANG, X.; ZHU, W.; YANG, Q. The viscosity properties of sodium silicate solutions. **Journal of Solution Chemistry**. v. 37, n. 1, p. 73-83, Jan. 2008. <https://doi.org/10.1007/s10953-007-9214-6>

YANG, T.; ZHU, H.; ZHANG, Z. Influence of fly ash on the pore structure and shrinkage characteristics of metakaolin-based geopolymer pastes and mortars. **Construction and Building Materials**. v. 153, p. 284-293, Out. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.067>

YAO, X.; ZHANG, Z.; ZHU, H.; CHEN, Y. Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. **Thermochimica Acta**. v. 493, n. 1-2, p. 49-54, Set. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.002>

YIP, C. K.; VAN DEVENTER, J. S. J. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. **Journal of Materials Science**. v. 38, n. 18, p. 3851-3860, Set. 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1025904905176>

YUN-MING, L. Y.; CHENG-YONG, H.; AL BAKRI M. M.; HUSSIN, K. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: a review. **Progress in Materials Science**. v. 83, p. 595-629, Out. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.002>

ZHAN, J.; LI, H.; PAN, Q.; CHENG, Z.; LI, H.; FU, B. Effect of slag on the strength and shrinkage properties of metakaolin-based geopolymers. **Materials**. v. 15, n. 8, p. 2944, Abr. 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15082944>

ZHANG, Q.; KHAN, M. U.; LIN, X.; YI, W.; LEI, H. Green-composites produced from waste residue in pulp and paper industry: A sustainable way to manage industrial wastes. **Journal of Cleaner Production**. v. 262, p. 121251, Jul. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121251>