

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

LUIS FELIPE MOREIRA CESAR

**ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE RESÍDUO DA
INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE E SEU POTENCIAL USO NA
CONSTRUÇÃO CIVIL**

Ilha Solteira
2023

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

LUIS FELIPE MOREIRA CESAR

**ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA
DE PAPEL E CELULOSE E SEU POTENCIAL USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Unesp como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Professor Doutor João Carlos Silos Moraes

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

C421e Cesar, Luis Felipe Moreira.
Estudo de propriedades físico-químicas de resíduo da indústria de papel e celulose e seu potencial uso na construção civil / Luis Felipe Moreira Cesar.
-- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
49 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia dos Materiais, 2023

Orientador: João Carlos Silos Moraes

Inclui bibliografia

1. Dregs. 2. Argamassa. 3. Material cimentício substituinte.

IMPACTO DA PESQUISA NA SOCIEDADE

O presente trabalho versa sobre o reprocessamento do resíduo *Dregs* e seu potencial uso como matéria-prima na construção civil, visando mitigar descarte em aterros sanitários (~315 mil toneladas de resíduo a cada ano) com a sua utilização como constituinte de adição e/ou substituição do cimento Portland na fabricação de argamassas.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The present work concerns the reprocessing of *Dregs* waste and its potential use as a raw material in civil construction, aiming to mitigate landfill disposal (~315 thousand tons of waste each year) with its use as an addition constituent and/or substitute for Portland cement in the manufacture of mortars.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE E SEU POTENCIAL USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

AUTOR: LUIS FELIPE MOREIRA CESAR

ORIENTADOR: JOAO CARLOS SILOS MORAES

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais, área: Ciência e Engenharia dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOAO CARLOS SILOS MORAES (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP



Prof. Dr. JORGE LUIS AKASAKI (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP



Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS (Participação Presencial)
Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP



Ilha Solteira, 15 de maio de 2023

AGRADECIMENTOS

A FEIS – UNESP, ao PPGCM e ao DFQ, pela oportunidade e condições necessárias para a realização do trabalho de pesquisa.

Ao DEC pela parceria e auxílio necessários para o andamento de aspectos práticos de engenharia deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes, pelo direcionamento, compreensão e dedicação durante a realização deste trabalho.

A Profa. Dra. Marcia Regina de Moura Aouada, pela oportunidade de realizar sob sua orientação o Programa de Atividades e Aperfeiçoamento em Docência no Ensino Superior (PAADES), na disciplina Química Tecnológica para Engenharia Civil.

A Maria Tereza Borges Rocha e a Suzano Papel e Celulose S.A., pela doação do resíduo *Dregs* utilizado nessa pesquisa.

Ao Gilberto, pela confecção dos moldes utilizados na moldagem dos corpos de prova utilizados durante toda a pesquisa.

Ao Gilson Campos, pelos ensaios de resistência mecânica à compressão, além de constante aconselhamento técnico.

A todos os demais que direta ou indiretamente auxiliaram para que esse trabalho pudesse ser concretizado.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001”

“O segredo da mudança é concentrar toda a sua energia, não na luta contra o velho, mas na construção do novo”. Sócrates.

RESUMO

Atualmente são geradas no Brasil cerca de 315 mil toneladas de resíduo *Dregs* por ano, proveniente da indústria de celulose. Este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade de uso deste resíduo na composição de argamassa utilizada na construção civil, através do reprocessamento e reutilização deste material. Para tanto, as propriedades estrutural, térmica, mecânica e absorção de água foram estudadas. As propriedades estruturais foram investigadas por meio de DRX, MEV, FTIR e EDS; as térmicas por meio de TG/DSC; as propriedades mecânicas por meio de ensaios mecânicos de compressão (ABNT NBR 7215) e de absorção de água seguindo a norma ABNT NBR 9778. O resíduo foi processado para eliminar a umidade presente e reduzir o tamanho de grãos do pó. Argamassas, com diferentes composições em adição e em substituição ao cimento, foram preparadas e corpos de prova foram confeccionados para testes mecânicos e estudo de absorção de água. Considerando-se os resultados da análise térmica, foi observado uma perda de massa de 39,5% entre 50 e 1.000 °C e dois picos endotérmicos com máximos em 365 e 720 °C. Do pó de *Dregs* tratado a diferentes temperaturas (100, 300, 500, 750 e 800° C), durante 1 hora, foi possível, por meio de DRX, identificar três fases distintas: carbonato de cálcio (CaCO_3) foi observada nos pós tratados até 500 °C e as fases óxido de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO), nos pós tratados acima de 750 °C. As medidas obtidas por EDS reforçam a mudança de fase do CaCO_3 . Estatisticamente, não há diferença entre os valores da resistência à compressão para os corpos de prova com 5 e 10% de adição e substituição de pó de *Dregs*. Os corpos de prova com 10% de adição de pó de *Dregs* apresentaram menor absorção de água em relação aos com 5% de adição e aos de referência. Apesar da necessidade de continuidade, este estudo mostra a potencialidade de reuso do *Dregs* em substituição, em parte, do cimento Portland na preparação de argamassas utilizadas na construção civil.

Palavras-chave: *Dregs*; Argamassa; Material Cimentício Substituinte.

ABSTRACT

Currently, Brazil generates, yearly, about 315 thousand tons of Dregs waste from the pulp industry. In this research, I aim to study the feasibility of using this waste in the composition of the mortar used in construction through the reprocessing and reusing of this material. For this purpose, I analyzed the structural, thermal, mechanical, and water absorption properties of this material. The structural properties were investigated through XRD, SEM, FTIR, and EDS; the thermal properties via TG/DSC; the mechanical properties using compression mechanical tests (ABNT NBR 7215) and water absorption following ABNT NBR 9778. The residue was processed to eliminate the moisture present and reduce the grain size of the powder. Mortars with different compositions in addition to and in replacement of cement were prepared, and specimens were made for mechanical tests and water absorption analysis. Considering the results of the DTA test, a mass loss of 39.5% was observed between 50 and 1000 °C and two endothermic peaks with maxima at 365 and 720 °C. From the Dregs powder treated at different temperatures (100, 300, 500, 750 e 800° C), for 1 hour, it was possible, by means of XRD, to identify three distinct phases: I observed calcium carbonate (CaCO₃) in powders treated up to 500 °C and calcium oxide (CaO) and magnesium (MgO) phases, in powders treated above 750°C. Network parameters of these crystallographic phases were determined using the Rietveld method of analysis. The measurements obtained by EDS reinforce the phase change of CaCO₃. Statistically, there was no difference between the values of compressive strength for specimens with 5 and 10% addition and replacement of Dregs powder. The specimens with a 10% addition of Dregs powder showed less water absorption than those with a 5% addition and the reference specimens. Despite the need for continuity, this study shows the potential for the reuse of Dregs to replace, in part, Portland cement in the preparation of mortars used in construction.

Keywords: Dregs; Mortar; Cementitious Material Substitute.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo Kraft de Produção de Celulose. Fonte: FIGUEIRÊDO, 2009. ...	17
Figura 2: Resíduos Dregs após secagem, com variada gama granulométrica. Fonte: Próprio autor	19
Figura 3: Dregs após secagem, acondicionado em recipiente de plástico rígido. Fonte: Próprio autor	23
Figura 4: Dregs sendo triturado em almofariz. Fonte: Próprio autor	24
Figura 5: Peneira utilizada para o controle de tamanhos de grãos do Dregs. Fonte: Próprio autor	24
Figura 6: Pó fino resultante após peneiramento. Fonte: Próprio autor	25
Figura 7: Forno resistivo utilizado nos tratamentos térmicos. Fonte: Próprio autor ..	25
Figura 8: Corpos de prova cilíndricos após desmoldagem. Fonte: Próprio autor	26
Figura 9: Argamassa obtida por meio de mistura manual dos constituintes. Fonte: Próprio autor	27
Figura 10: Corpos de prova prontos para serem desmoldados (a) e imediatamente após a desmoldagem (b). Fonte: Próprio autor	28
Figura 11: Corpos de prova devidamente organizados e identificados para o processo de cura. Fonte: Próprio autor	29
Figura 12: Corpos de prova devidamente identificados, durante (esquerda) e após (direita) processo de rompimento para ensaio a compressão. Fonte: Próprio autor ..	29
Figura 13: Difratorômetro Shimadzu, modelo Ultima IV. Fonte: Próprio autor	30
Figura 14: Estufa utilizada na secagem dos corpos de prova. Fonte: Próprio autor ..	32
Figura 15: Curvas térmicas do fluxo de calor, em mW, e perda de massa, em porcentagem. Fonte: Próprio autor	33
Figura 16: Imagem de MEV com magnificação de 10K vezes, do pó de Dregs seco. A região destacada em vermelho refere-se aos dados EDS da Região 2. Fonte: Próprio autor	34
Figura 17: Espectros EDS de amostra de Dregs seco relativos às regiões 1 (a) e 2 (b) selecionadas. Fonte: Próprio autor	35
Figura 18: Difratogramas de DRX de pós de Dregs tratados a 100, 300, 500, 750 e 800 °C. Fonte: Próprio autor	37
Figura 19: Refinamento Rietveld dos difratogramas de Dregs tratados a 100 e 750 °C. A linha azul corresponde à diferença entre o difratograma calculado e experimental. Fonte: Próprio autor	37
Figura 20: Espectros de FTIR de pó de cimento Portland, pasta de cimento e pasta de cimento com adição de Dregs. Fonte: Próprio autor	39
Figura 21: Comportamento da resistência a compressão dos corpos de prova com adição e substituição parcial de cimento Portland por Dregs. A tabela indica os resultados estatísticos. Fonte: Próprio autor	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classes de uso e classes de resistência à compressão de argamassas de assentamento. Fonte: NBR 13281, 2023	13
Tabela 2: Principais produtores mundiais de celulose em 2021. Fonte: IBÁ, 2022. .	15
Tabela 3: Principais estados produtores nacionais de eucalipto e pinus em 2020. Fonte: IBÁ, 2022.	16
Tabela 4: Geração de resíduos do processo de recuperação química em indústrias de celulose, em kg por tonelada de polpa seca ao ar livre. Fonte: Próprio autor	18
Tabela 5: Comparação da análise química do Dregs, entre diferentes autores. Fonte: Próprio autor	20
Tabela 6: Proporções de areia, cimento, água e resíduo para cada conjunto de amostras. Fonte: Próprio autor.....	26
Tabela 7: Análise de EDS de espectro selecionado de amostra de Dregs seco e tratado à 750° C, comparados com literatura. Fonte: Próprio autor	35
Tabela 8: Parâmetros de rede das fases observadas no pó de Dregs. Fonte: Próprio autor	38
Tabela 9: Absorção de água pelos corpos de prova testados, sendo m_i e m_s , respectivamente, a massa do CP seco e saturado de água, e $A_{\text{água}}$ o valor do parâmetro absorção de água. Fonte: Próprio autor	43

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

S.A.	Sociedade Anônima.
ASTM	American Society for Testing and Materials.
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
NBR	Norma Brasileira.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1 Argamassas cimentícias	12
2.2 Processo de reprodução de polpa celulósica Kraft branqueada	14
2.3 Resíduos sólidos gerados no processo Kraft	18
2.4 Caracterização de destinação do resíduo Dregs	18
2.5 Destinações alternativas do resíduo Dregs	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Dregs	23
3.2 Padronização do Dregs	23
3.3 Tratamentos térmicos em pó de Dregs	25
3.4 Preparação de corpos de prova para ensaios mecânicos	26
3.5 Propriedades térmicas	29
3.6 Propriedades estruturais	30
3.7 Propriedade mecânica	31
3.8 Propriedade de absorção de água	31
3.9 Análise estatística	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1 Propriedades térmicas do Dregs	33
4.2 Propriedades Estruturais do Dregs	34
4.3 Propriedades mecânicas	40
4.4 Propriedade de absorção de água	42
5. CONCLUSÕES	44
TRABALHOS FUTUROS	45
REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

Com a “ESG - Environmental, Social, Governance”, ou Governança ambiental, social e corporativa, em alta no mundo empresarial, as empresas estão mais preocupadas do que nunca com a gestão de resíduo, pois essas ações impactam diretamente sua imagem, fazendo com que o seu valor de mercado aumente ou diminua de acordo com as ações tomadas.

O Brasil também acompanha essa tendência de mercado, fazendo com que não somente profissionais ligados à área ambiental, como também investidores acompanhem as medidas implementadas por cada empresa. Instituída em 2 de agosto de 2010, através da lei nº 12.305, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)¹ estabeleceu metas e objetivos para pessoas físicas e pessoas jurídicas (empresas), quanto ao gerenciamento de resíduos. A PNRS tem como objetivos a preservação ambiental com a redução de aterros, a logística reversa de resíduos após seu consumo e a adequação às legislações e normas já existentes. Apesar de ser considerada um marco na legislação brasileira, a PNRS tem falhado em alcançar metas como, por exemplo, a de acabar com a disposição de resíduos em lixões até o ano de 2014 (meta essa que acabou sendo prorrogada para 2023). Entende-se por lixão, a disposição de resíduos em áreas abertas sem cobertura ou tratamentos adequados, atraindo vetores como mosquitos, ratos e baratas, além da liberação de gases tóxicos na atmosfera. Além disso, lixões a céu aberto não possuem controle sobre a separação dos resíduos, o que torna mais difícil a reciclagem e/ou reaproveitamento dos materiais.

A PNRS se apoia em 5 pilares, conforme descrito abaixo:

O primeiro pilar é a Proteção da Saúde Pública, ou seja, o entendimento que ao se gerenciar corretamente os resíduos, a saúde pública é impactada positivamente visto que os resíduos podem causar diversas doenças. Os lixões são grandes exemplos do potencial de contaminação de solo e água, podendo causar sérios problemas de saúde à população exposta. A PNRS determina que tanto o setor público quanto o setor privado são responsáveis pela gestão de resíduos, devendo evitar que os materiais sejam descartados diretamente em lixões. Com o apoio de setores de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) de empresas especializadas em gerenciamento de resíduos, a capacidade energética desses materiais pode ser

calculada e a viabilidade de destinações mais nobres pode ser avaliada, evitando assim a disposição em aterros e promovendo a chamada economia circular.

O segundo pilar é a possibilidade de Reduzir, Reutilizar e Reciclar, conhecido como os "3 R's" da sustentabilidade. Diminuir a quantidade de resíduos gerados por cada fonte geradora, é uma meta do PNRS. A reutilização interna de resíduos já é uma realidade em algumas indústrias como, por exemplo, em indústrias produtoras de aço e produtoras de vidro. O material residual ao invés de ser descartado, é retornado para o início do ciclo de processamento e completamente reutilizado dentro do sistema de produção, diminuindo assim a demanda energética de processamento, a demanda por matéria-prima e o descarte de resíduos. Quanto aos materiais que não possam retornar para a própria cadeia produtiva, as empresas são responsáveis pela correta destinação final dos resíduos.

O terceiro pilar trata sobre o estímulo à adoção de padrões sustentáveis de produção e de consumo, de forma que os desperdícios dentro da própria linha de produção devem ser analisados, mitigados e, se possível, eliminados.

O quarto pilar é o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias limpas, com o incentivo a centros de pesquisas especializados no desenvolvimento e inovação, visando estudar os resíduos, suas características e a possibilidade de desenvolvimento de materiais mais ecologicamente corretos.

O quinto e último pilar é sobre o incentivo à indústria de reciclagem, visando fomentar o uso de matérias-primas e insumos que sejam de materiais que já foram reciclados, de forma que a empresa passe a gastar menos com a compra de matéria-prima virgem. Em muitos casos o uso de materiais que já foram reciclados, além de diminuir a demanda por matéria prima virgem, também diminui o gasto energético que seria necessário para se produzir o material a partir do início do ciclo comum.

De acordo com a NBR 10004:2004,² resíduos sólidos são resíduos nos estados sólidos e semissólidos resultantes de atividades industriais, domésticas, hospitalares, comerciais, agrícolas, de serviços e de varrição, inclusive lodos de sistema de tratamento de água. Essa norma classifica os resíduos em perigosos (classe I) e não perigosos (classe II). A classe I apresenta em suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, riscos à saúde e ao meio ambiente. Por sua vez, resíduos da classe II, são divididos em não inertes (classe II A) e inertes (classe II B). Os resíduos classe II A são chamados assim por conterem substâncias que são solubilizadas, atingindo níveis acima do máximo permitido³. Esses resíduos podem apresentar

biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Os resíduos classe II B, não podem ser lixiviados ou solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade das águas, com exceção de cor, turbidez, dureza e sabor.

No cenário nacional, um dos grandes geradores de resíduos é a indústria de papel e celulose, visto que o Brasil ocupa o segundo lugar entre os maiores produtores de celulose do mundo. Apesar da pandemia de Covid-19 (SARS-CoV-2) e o consequente isolamento social resultante, a produção de polpa de celulose manteve um ritmo acelerado de crescimento, se adaptando e reinventando para atender as novas necessidades de consumo das famílias, empresas e indústrias. Em 2020, ano dos dados compilados mais recentes no momento, o Brasil continua figurando como segundo colocado entre os maiores produtores mundiais de celulose, atingindo o volume de 21 milhões de toneladas fabricadas, ultrapassado apenas pelos Estados Unidos da América com 50,9 milhões de toneladas fabricadas (IBÁ, 2021).⁴

Em paralelo ao crescimento de qualquer produção industrial, existe evidentemente o respectivo crescimento na geração de resíduos, em especial o crescimento na geração de resíduos sólidos na indústria de papel e celulose.

Durante o processo de caustificação e calcinação são gerados resíduos como *Dregs*, *Grits* e Lama de Cal em grandes volumes. Fábricas modernas atualmente possuem sistemas de recuperação da Lama de Cal, sendo então o *Dregs* e *Grits* os maiores resíduos gerados durante a fabricação de polpa de celulose e seus derivados (papéis, fibras de tecidos, adesivos, explosivos e agentes espessantes para alimentos são alguns dos exemplos de derivados). Os *Dregs* podem ser descritos resumidamente como sendo resíduos sólidos ricos em carbonatos, em especial carbonato de cálcio e tendo como destinação final mais comum a disposição em aterros sanitários. Sua geração é expressiva, e pode chegar em algumas plantas industriais até aproximadamente 15 kg de resíduo por tonelada de polpa produzida.^{3,5}

Tendo em conta que a produção de 21 milhões de toneladas de polpa produzidas em 2020 e a geração de *Dregs* para cada tonelada de polpa, podemos estimar em aproximadamente 315 mil toneladas de *Dregs* geradas em apenas um ano. A maior parte desse volume ainda hoje é descartada em aterros sanitários, evidenciando a necessidade de ações, na esfera política e científica, com objetivo de encontrar alternativas viáveis economicamente que possam reduzir e/ou reutilizar e/ou transformar esses resíduos.

Estudos têm sido conduzidos visando novas utilizações desse resíduo, como exemplo, onde foram caracterizados resíduos sólidos da indústria de celulose e sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos. Os autores, após o processamento do material através de secagem, destorroagem e submissão a técnicas de caracterização como espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise térmica diferencial/termogravimétrica (DTA/TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), concluíram que existe um potencial para aplicação dos resíduos como matéria-prima secundária de produtos de cerâmica vermelha e materiais cimentantes dentro da indústria de materiais cerâmicos.⁶

Também já existem estudos sobre a utilização do *Dregs* na agricultura, como corretivo de acidez do solo, visando a correção do pH, associada a um baixo custo envolvido. Após testes de solubilização e espectrofotometria de UV/Vis, foi possível concluir que a aplicação do *Dregs* aumentou o pH do solo, o teor de cálcio e diminuiu o teor de alumínio e acidez potencial.⁷

Diante do exposto, o objetivo principal do presente estudo foi caracterizar as propriedades físico-químicas e mecânicas do resíduo *Dregs*, o efeito da temperatura nestas propriedades e investigar a sua viabilidade de incorporação na composição de argamassas de cimento. Para tanto, foram investigadas as seguintes propriedades:

- a) térmicas, por meio da Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC);
- b) estruturais, por meio da Espectroscopia por Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de raios-X (DRX);
- c) mecânicas, por meio de análise da resistência à compressão de acordo com a norma NBR 7215:1991³⁹ e;
- d) de absorção de água seguindo a norma ABNT NBR 9778:1987.⁸

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Argamassas cimentícias

De acordo com a NBR 13529:1995,⁹ argamassa é um material de construção com propriedades de aderência e endurecimento, obtido por meio de uma mistura homogênea de agregado(s) miúdo(s), aglomerante(s) inorgânicos e água, contendo ou não aditivos ou adições, com propriedades de aderência e endurecimento.

Em termos práticos, o agregado miúdo geralmente utilizado é a areia, por não reagir quimicamente com a água e o cimento, sendo assim um material inerte, aliado ao seu baixo custo quando se comparado ao alto volume geralmente utilizado em obras de construção civil. Os aglomerantes geralmente são cimento, cal ou gesso, sendo atualmente o cimento o mais utilizado para argamassas de revestimento ou de funções estruturais como o assentamento de blocos cerâmicos ou de concreto. Ele tem, entre outras funções, além de provocar endurecimento (presa) da mistura, devido processos de hidratação e carbonatação. Além disso, podem ser utilizados como aditivos visando modificar as propriedades da argamassa, como a plasticidade, a impermeabilidade, a aderência entre superfícies. Como exemplo, tem-se a adição de material pozolânico, pó de calcário, além de aditivos químicos encontrados no mercado sob os mais diversos nomes, composições, formulações e usos.

De acordo com a NBR 13281:2005,¹⁰ existem diferentes tipos de argamassas, como, por exemplo, argamassa para assentamento, para revestimento de paredes e tetos, para uso geral, para reboco, para decoração em camada fina e em monocamada.

A argamassa pode ser classificada de várias maneiras, como por exemplo:³³

- Quanto à natureza do aglomerante: argamassa aérea e argamassa hidráulica;
- Quanto ao tipo de aglomerante: argamassa de cal, argamassa de cimento, argamassa de cimento e cal, argamassa de gesso, e argamassa de cal e gesso;
- Quanto ao número de aglomerantes: argamassa simples e argamassa mista;
- Quanto a consistência da argamassa: argamassa seca, argamassa plástica e argamassa fluida;
- E até mesmo quanto à forma de preparo e fornecimento: argamassa preparada em obra, mistura semipronta para argamassa, argamassa industrializada e argamassa dosada em central.

No que diz respeito à resistência mecânica à compressão de argamassas utilizadas para assentamento, a norma NBR 15812 determina que deve ser atendido um valor mínimo de 1,5 MPa.¹¹

Segundo a norma NBR 13281, em sua nova versão de 2023¹², em sua segunda parte denominada “argamassas para assentamento e fixação de alvenaria”, traz a padronização de três tipos de argamassas:

- AAV – argamassa para assentamento de alvenaria de vedação, ou seja, estruturas onde as paredes possuem apenas a fundação de vedação e não a função de estrutura em si;
- AAE – argamassa própria para prédios de alvenaria estrutural, ou seja, estruturas onde as paredes possuem de fato a fundação de estrutura;
- AAF – argamassa para fixação horizontal de alvenaria, também conhecida no mercado como argamassa para encunhamento.

Tendo como principal foco as argamassas para alvenaria estrutural (AAE), a norma ainda traz classes de uso e classes de resistência, conforme detalhado na Tabela 1.

Tabela 1: Classes de uso e classes de resistência à compressão de argamassas de assentamento.
Fonte: NBR 13281, 2023

Classes de uso	Classe de resistência à compressão da argamassa (f_a) MPa
AAE5	$5,0 \leq f_a < 8,0$
AAE8	$8,0 \leq f_a < 12,0$
AAE12	$12,0 \leq f_a < 16,0$
AAE16	$16,0 \leq f_a < 20,0$
AAE20	$20,0 \leq f_a < 24,0$

Atualmente existem diversas argamassas modernas já disponíveis no mercado, cada uma com suas próprias características e propriedades únicas.

Podemos citar, por exemplo, as argamassas autonivelantes, que nada mais são do que argamassas autoadensáveis que preenchem espaços vazios, sendo projetadas e produzidas para se espalharem de forma uniforme e nivelada, sem a necessidade de intervenção manual, espalhando-se pelo chão através da sua própria capacidade de fluxo e também pela força da gravidade. Esse tipo de argamassa flui e

se adensa, no entanto, sem separar os aglomerantes da água. São características fundamentais a fluidez, a mobilidade, a viscosidade e a coesão entre partículas. Vem sendo amplamente utilizada em aplicações de pisos e revestimentos.¹³

Já por sua vez, a argamassa flexível é formulada com aditivos que conferem flexibilidade e resistência às fissuras, sendo idealmente utilizada em paredes e superfícies sujeitas a movimentação e/ou dilatação.¹⁴

A reutilização de resíduos em argamassas é algo que vem sendo amplamente estudado, como por exemplo o uso de resíduos da construção civil e do pó de serragem de granito. Para dimensionar a durabilidade dessas argamassas foram realizados ensaios de envelhecimento natural e envelhecimento acelerado visando a avaliação de sua degradação. Foi possível observar que as argamassas submetidas a envelhecimento acelerado apresentavam comportamentos mecânicos superiores ao envelhecimento natural. Isso é atribuído principalmente pela reação pozolânica, visto que esse método inibiu que o comportamento mecânico fosse influenciado pela carbonatação das argamassas. Foi observado também, que nos corpos de prova ensaiados com 50% de resíduos de construção apresentaram resistência à compressão superior aos corpos de prova tradicionais.¹⁵

Outra argamassa relevante de se citar, é a argamassa álcali-ativada produzida com material reciclado a partir de rejeitos de barragens de minério de ferro. Nesse estudo foram produzidos dois compósitos diferentes: um com rejeito de barragem de minério de ferro e ativador alcalino e outro com o mesmo aglomerante e areia como agregado miúdo. Foi possível observar nos corpos de prova produzidos, resistência mecânica à compressão de até 110 MPa, valores compatíveis com concretos de alto desempenho (CAD), e cimentos álcali-ativados.¹⁶

Estudos visando buscar alternativas para o processamento e reaproveitamento do resíduo são recentes. Conseqüentemente, faz-se necessário aprofundamento da pesquisa na temática para transformação ou reaproveitamento deste resíduo em produtos viáveis economicamente.

2.2 Processo de reprodução de polpa celulósica *Kraft* branqueada

Devido a sua ampla extensão territorial, grande disponibilidade de terras cultiváveis e condições climáticas favoráveis ao plantio de eucalipto, o Brasil se tornou um dos mais importantes *players* do mercado de polpa de celulose do mundo. Os

dados compilados mais recentes apontam que o país aumentou o ritmo de produção frente a 2020, e manteve, em 2021, o posto de segundo maior produtor mundial, como demonstrado na Tabela 2. Foram produzidas 22,5 milhões de toneladas, sendo quase 70% destinadas à exportação. Apesar da queda da produção de papel para imprimir e escrever, imposta pelos trabalhos e ensinos remotos causados pela pandemia de Covid-19, o setor soube se reinventar e aumentar a produção de papeis para embalagens de alimentos para *delivery*, papéis para embalagens de encomendas de *e-commerce* e principalmente papéis para usos sanitários.⁴

Tabela 2: Principais produtores mundiais de celulose em 2021. Fonte: IBÁ, 2022.

País	Produção de Celulose em 2021 (milhões de tonelada)
Estados Unidos da América	50,9
Brasil	22,5
Canadá	15,4
China	14,9
Suécia	12,0
Finlândia	10,5
Rússia	8,8
Indonésia	8,4
Japão	7,2
Chile	5,2

A celulose é obtida a partir do processamento da madeira, principalmente das espécies de eucalipto e pinus. As florestas decorrentes do plantio de árvores visando a obtenção de matéria-prima para a indústria de papel e celulose, correspondem a cerca de 91% de toda madeira produzida visando lucro no país. Em 2020, foram 9,55 milhões de hectares cultivados para esse fim, sendo 78% referente ao eucalipto e 18% de pinus. Além dessas espécies cultivadas majoritariamente, também existe o plantio de espécies como seringueira, acácia, teca e paricá. Os estados de Minas Gerais, São Paulo, Mato Grosso do Sul, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul figuram entre os maiores produtores de eucalipto e pinus, como demonstrado na Tabela 3.⁴

Tabela 3: Principais estados produtores nacionais de eucalipto e pinus em 2020. Fonte: IBÁ, 2022.

Estado	Produção de eucalipto (%)	Produção de pinus (%)
Minas Gerais	27,6	4
São Paulo	18,1	10
Mato Grosso do Sul	15,1	Não expressivo
Paraná	3,6	43
Bahia	7,8	Não expressivo
Santa Catarina	Não expressivo	24
Rio Grande do Sul	6,6	18

O processo de produção em si se inicia com o preparo da matéria-prima recebida pela indústria, com os processos de descascamento e picagem, para a obtenção de pequenos fragmentos de madeira que geralmente são denominados de cavacos. As cascas quase não possuem fibra utilizáveis, consumindo mais compostos químicos, além de escurecerem a celulose e trazerem contaminantes como cálcio, sílica e alumínio. No entanto as cascas podem ser utilizadas como fonte de energia para o sistema, através de sua queima.¹⁷

A madeira então é desintegrada em polpa por processos mecânicos, semi-químicos ou químicos.¹⁸

No processo mecânico os fragmentos de madeira são moídos ou triturados. Já nos processos químicos, que são os predominantemente utilizados pela indústria de polpa de celulose no Brasil, em especial o processo denominado *Kraft*, tem como objetivo a separação das fibras de hemicelulose e celulose dos demais componentes constituintes da madeira bruta, em especial a remoção da lignina.¹⁹ Por sua vez, o processo semi-químico consiste da junção dos processos mecânicos e químicos.

Durante o processo *kraft* é utilizado hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) para a polpação da madeira, para separar a lignina das cadeias de carboidrato, tendo em vista que a celulose é um carboidrato formado por unidades de glicose.²⁰

A representação do processo *Kraft* é demonstrada na Figura 1.

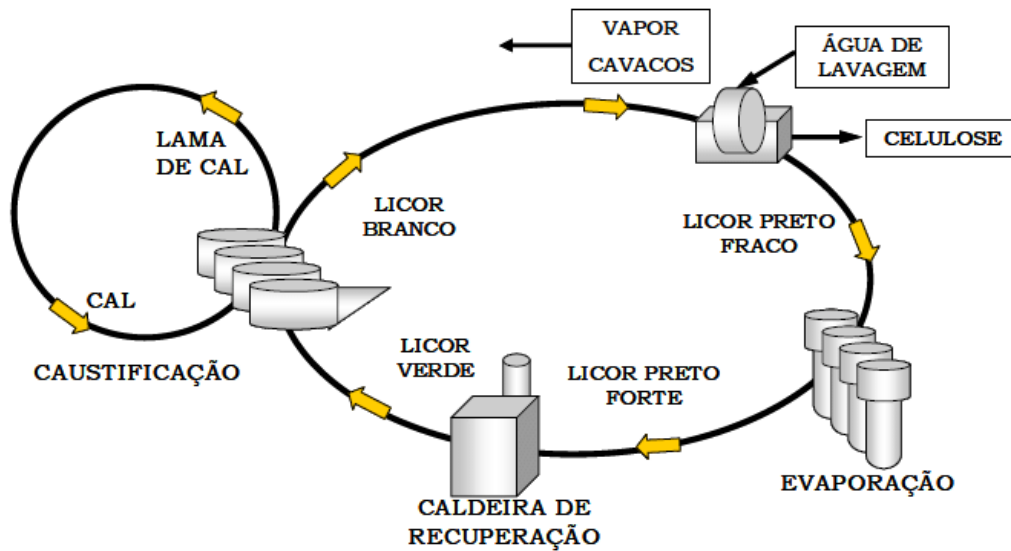
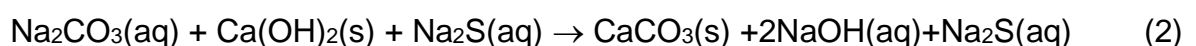


Figura 1: Processo *Kraft* de Produção de Celulose. Fonte: FIGUEIRÊDO, 2009.

Durante o processo *kraft*, anteriormente descrito, o licor preto é gerado como um subproduto do processo, sendo caracterizado como um fluido rico em lignina (que foi separada da polpa da madeira anteriormente). Esse licor preto é concentrado em evaporadores e então queimado na caldeira de recuperação. Esta caldeira tem como função, além da queima de compostos orgânicos, promover a redução do Na_2SO_4 em Na_2S .²¹

O resultante dessa queima, é chamado de *smelt*, e é então dissolvido, formando o licor verde, produto rico em Na_2CO_3 .¹² O licor verde é constituído basicamente de água, carbonato de sódio e sulfeto de sódio.²² O licor verde bruto possui grande quantidade de material suspenso inerte, na faixa de 600 a 2.000 mg/L, que precisa ser separado e removido antes do licor verde seguir na linha de produção. Esse material inerte é conhecido como *Dregs*, que deve ser separado do licor verde por processos de decantação ou por processos de filtração.²³

A caustificação, que tem como objetivo a conversão de licor verde em licor de cozimento (licor branco), para ser empregado novamente no ciclo de cozimento dos cavacos, pode ser representado pelas equações 1 (reação de extinção) e 2, ocorrendo pela adição de cal ao licor verde, com o objetivo de recuperar o NaOH a partir do Na_2CO_3 .²⁴



A principal vantagem do processo *Kraft* quando comparado com os demais processos químicos, é a possibilidade da recuperação dos produtos químicos envolvidos, que retornam ao processo com uma perda de cerca apenas 5%.¹⁰

Por sua vez, nos processos semi-químicos são utilizados métodos mecânicos e químicos combinados.

2.3 Resíduos sólidos gerados no processo *Kraft*

A produção de resíduos sólidos em indústrias de celulose é um tanto quanto relativa, dependendo da tecnologia empregada, da idade da planta industrial e melhorias realizadas ao longo de seu ciclo de vida, e outros fatores particulares a cada planta industrial.

A Tabela 3 mostra os dados encontrados na literatura, de diferentes autores, sobre o que foi analisado e apurado da geração de resíduos em kg por tonelada de polpa seca produzida.

Tabela 4: Geração de resíduos do processo de recuperação química em indústrias de celulose, em kg por tonelada de polpa seca ao ar livre. Fonte: Próprio autor

Resíduo	Kinnarinen et al. (2016) ²⁵	Golmaei et al. (2018) ²⁶	Torres et al. (2020) ²⁷	Quina e Pinheiro (2020) ²⁸
Dregs	12,80	3,00 a 9,00	15,00	12,00
Grits	-	-	5,00	10,00
Lama de Cal	-	-	-	25,00

Como demonstrado na Tabela 3, é gerado uma expressiva quantidade de resíduos sólidos durante o processo de produção de polpa de celulose. A produção anual de *Dregs* está na faixa de 0,5 a 1,3 milhões de toneladas no mundo.¹⁹

2.4 Caracterização de destinação do resíduo *Dregs*

O *Dregs* é um resíduo formado durante a clarificação do licor verde. O resíduo é sedimentado ou filtrado a partir do licor verde, sendo separado e nomeado como *Dregs*. Este material não é reaproveitado no processo, pois apresenta altas concentrações de calcita dentro do precipitado cristalino, além de baixa condutividade

hidráulica, o que o torna prejudicial à recuperação química em que se baseia o processo *Kraft*.¹⁴

A remoção do *Dregs* se inicia quando ele é enviado para um lavador, onde são retirados do sistema através de um filtro rotativo. Essa operação demanda uma pré-camada de lama de cal (Carbonato de Cálcio), onde é depositado o material não queimado do licor negro na caldeira de recuperação.^{5,14} Ao longo desses processos de filtração, vão sendo formadas camadas de *Dregs* em cima da camada de carbonato de cálcio.²⁹ Após a limpeza dos filtros rotativos, o *Dregs* é encaminhado para silos onde é armazenado até finalmente ser encaminhado para a disposição final em aterros sanitários.⁵

O *Dregs* é formado por pequenas partículas sólidas de cor escura, conforme pode ser observado na Figura 2. Sua composição geralmente inclui cal de reposição, sulfato de cálcio, silicatos, aluminatos, corrosão dos digestores, evaporadores e tubulações, além de partículas de combustão incompletas.¹³

Existe a concentração de nutrientes facilmente solúveis como fósforo, cálcio, sódio, potássio, magnésio, enxofre, cobre e zinco. A maior concentração, no entanto, geralmente é de cálcio seguido de sódio e magnésio. Isso é explicado pela queima do licor negro na caldeira e pelas adições de sódio durante o processo *Kraft*.^{30,18}



Figura 2: Resíduos *Dregs* após secagem, com variada gama granulométrica. Fonte: Próprio autor

Assim como os *Grits* e a lama de cal, os *Dregs* são classificados como resíduos de classe II A (ou não inertes), de acordo com a NBR 10004.^{2,31}

São fortemente alcalinos, com pH na faixa de 10 a 12,8, constituídos basicamente de carbonatos, hidróxidos e sulfetos, sobretudo de sódio e de cálcio.^{21, 32,5,16}

Da mesma maneira que já discutido anteriormente, a composição química do *Dregs* apesar de poder ser observado um padrão, varia de acordo com a análise de cada autor, pois é relativa à tecnologia empregada e outros fatores particulares de cada planta industrial. Na Tabela 5 é possível observar a análise química de quatro autores distintos disponíveis na literatura. De maneira relativamente padrão, é possível observar uma maior presença de óxido de cálcio (CaO), acompanhado de demais óxidos em menores proporções.

Tabela 5: Comparação da análise química do *Dregs*, entre diferentes autores. Fonte: Próprio autor

Óxidos	<i>Dregs</i> (%)			
CaO	46,20	33,00	32,60	68,85
MgO	3,30	4,65	5,85	3,14
SiO ₂	1,30	2,35	3,01	6,67
Al ₂ O ₃	0,43	0,69	0,71	0,74
Fe ₂ O ₃	0,80	0,65	0,45	3,27
Na ₂ O	3,40	11,70	8,34	3,64
K ₂ O	0,28	1,03	0,21	0,91
P ₂ O ₅	3,30	0,33	0,51	-
TiO ₂	< 0,03	< 0,10	< 0,05	0,18
MnO	0,41	0,37	< 0,05	-
SO ₃	1,40	2,82	-	6,44
Perda ao Fogo	38,50	42,10	42,80	-
Autor	Martínez-Lage <i>et al.</i> (2016) ³³	SANTOS <i>et al.</i> (2019) ³⁴	RODRIGUES <i>et al.</i> (2016) ³⁵	TORRES <i>et al.</i> (2020) ¹⁸

Para cada tonelada de celulose processada, são gerados cerca de 15 kg de *Dregs*,¹⁵ conforme mostra a Tabela 4. Levando em conta os dados compilados da produção de 2021, foram produzidas 22,5 milhões de toneladas de celulose no Brasil,³ gerando cerca de 337 mil toneladas de resíduo por ano. Como esse resíduo geralmente tem como destinação final aterros sanitários país afora, se faz necessário uma gestão adequada, para evitar impactos ambientais, sobretudo através do

desenvolvimento de técnicas que possam reduzir sua geração ou idealmente realizar o processamento e reutilização desse enorme volume de resíduo gerado.

2.5 Destinações alternativas do resíduo *Dregs*

Como já mencionada anteriormente, após a remoção do resíduo, o *Dregs* é encaminhado para silos de armazenamento e, por fim, disposto em aterros sanitários.³⁶ No entanto, já existem estudos sendo realizados visando o processamento e reaproveitamento desse resíduo como matéria-prima para outras indústrias, diminuindo e, conseqüentemente, eliminando a disposição em aterros.

A incorporação dos *Dregs* e *Grits* no solo tem se tornado uma das principais destinações alternativas para esses resíduos, por causa do seu potencial como corretivo de pH do solo. Só que essa capacidade é variável de acordo com o tipo de solo a ser corrigido, e também as condições climáticas da localização em específico. Também é necessário todo um estudo cuidadoso e específico para cada localização, a fim de se evitar riscos de poluição ambiental e desequilibrar as propriedades físico-químicas do solo. Por isso, a utilização deve ser controlada e mesclada com fertilizantes tradicionais, para não alterar a qualidade do solo tratado.³⁷

Foram também pesquisadas a durabilidade de argamassas de revestimento de paredes com substituições de 10 a 20 % do agregado da argamassa por resíduos de *Dregs* e *Grits*. Foi concluído que na temperatura de 500° C, as argamassas apresentaram condições muito próximas de perdas de umidade em todas as dosagens que foram estudadas.³⁸

Foi também avaliado a incorporação de resíduos como lodo proveniente do tratamento de água, *Dregs*, *Grits* e Lama de Cal, na fabricação de cerâmica vermelha com fins estruturais. Nesse estudo os materiais foram processados através de peneiramento e moagem, limitando o tamanho das partículas em 1,2 mm.³⁹ A incorporação do lodo requereu diversos procedimentos que alteraram as propriedades químicas e plásticas da massa cerâmica. Os autores afirmam que a substituição de argila por lodo é viável e tem como vantagem a facilitação da formação das fases cerâmicas anortita e gelenita, resultando em uma otimização do processo.³⁰ Ainda de acordo com os autores, nenhuma mistura foi efetiva para a fabricação de tijolos cerâmicos maciços ou vazados. Contudo, em relação ao material de referência, a retração por secagem e ruptura à flexão (analisadas com a perda ao fogo), nas temperaturas de 860 e 950 °C, as misturas B (50% de lodo, 30% de lama de cal e

20% de pó de brita), C (50% de lodo, 8% de *Dregs*, 30% de lama de cal e 12% de pó de brita), D (70% de lodo, 30% de *Dregs*), F (65% de lodo, 20% de *Dregs* e 15% de pó de brita), possuem potencial de uso na indústria cerâmica para a fabricação de tijolos acústicos ou de revestimentos para uso interno.³⁰

Foram estudadas também o uso de *Dregs* como *filler*, na confecção de argamassas geopoliméricas com cinza volante de biomassa. Esse estudo relatou que a adição em níveis crescentes de *Dregs* na mistura, apresentou queda no espalhamento da argamassa através do ensaio *flow-table*, devido ao aumento da relação sólidos/líquidos e na absorção de líquidos pelas partículas finas do *Dregs*.⁴⁰

Por conta disso, foi estabelecido que o limite máximo recomendado de adição de *Dregs* na argamassa geopolimérica deve ser de 25% em relação a massa. Foi feita a comparação por DRX para a amostra de referência e com adição de 25% de *Dregs*, o que relevou um elevado teor de quartzo proveniente da areia utilizada na mistura.³¹ Apesar da presença de Na_2O no *Dregs*, nenhuma das argamassas apresentou eflorescência. O ensaio com espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS) evidenciou um aumento na concentração de sódio com o aumento da adição de *Dregs*. No entanto, não houve formação de sais de sódio. Os autores concluíram que o uso de adição de *Dregs* em argamassas geopoliméricas é vantajoso, tanto ambientalmente como economicamente, sobretudo em comparação com a disposição do resíduo em aterros sanitários.³¹

Por fim, foi estudado a viabilidade técnica da incorporação de *Dregs* e *Grits* em clínquer de cimento Portland. Para isso foram realizadas as caracterizações física, química, mineralógica e microscópica dos materiais, demonstrando que esses materiais possuem grande quantidade de óxido de cálcio (64,6% no clínquer, 68,9% no *Dregs* e 83,4% no *Grits*). Os *Dregs* apresentam ainda, maior teor de trióxido de enxofre e óxido de magnésio, podendo ocasionar expansão no cimento, o que é tido como algo indesejável.¹⁸ Foi observado que os materiais *Dregs* e *Grits* não são pozolânicos, fato que não atrapalhou a reatividade do cimento. A massa específica de ambos, acima de 3 g/cm^3 , permitiu uma mistura eficiente com o clínquer.¹⁸ Os autores concluíram que ambos possuem um grande potencial de uso em substituição ao clínquer na produção de cimento Portland, nas proporções de substituição variando de 2,5 até 10%. A substituição não influenciou nos valores mínimos esperados para a resistência à compressão e do módulo de elasticidade prescritos em norma.¹⁸

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 *Dregs*

Em parceria com a planta industrial de Três Lagoas – MS, a empresa Suzano Papel e Celulose S.A. contribuiu com a doação de cerca de 5 kg do resíduo industrial *Dregs*, cuja coleta foi realizada em outubro de 2021.

O material foi estocado nos próprios sacos plásticos recebidos, e posteriormente acondicionados em recipientes de plásticos rígido, e armazenados em local coberto, seco e protegido de intempéries, visando manter as características originais do material recebido.

3.2 Padronização do *Dregs*

O resíduo recebido em estado bruto possuía um alto teor de umidade, além de uma granulometria não uniforme.

Inicialmente as amostras foram secas em estufa a uma temperatura de 100°C durante 24 horas, sendo posteriormente homogeneizadas. Na Figura 3 é possível ver o material acondicionado em recipiente de plástico rígido após secagem.



Figura 3: *Dregs* após secagem, acondicionado em recipiente de plástico rígido. Fonte: Próprio autor

Já era esperado um grande teor de umidade do material, que pode ser explicada pelo processo de retirada do *Dregs* da cadeia de produção da celulose,

onde ele é lavado e retirado. Segundo a literatura, são observados graus de umidade entre 32,5% até 57% nesse tipo de resíduo.^{19,26}

Após o processo inicial de secagem, que foi promovido visando inicialmente apenas a retirada da água presente no resíduo, foi realizada a maceração e trituração do material, manualmente, utilizando pistilo e almofariz. O produto resultante foi um pó fino de cor cinza (Figura 4).



Figura 4: Dregs sendo triturado em almofariz. Fonte: Próprio autor

O material triturado foi peneirado usando uma peneira com malha ASTM 270, abertura de 0,053 mm (Figura 5), que dá ao Dregs uma finura menor do que a do cimento Portland (0,075 mm).



Figura 5: Peneira utilizada para o controle de tamanhos de grãos do Dregs. Fonte: Próprio autor

Esse processo foi realizado para garantir uma normalização da distribuição granulométrica das partículas, como observado na Figura 6.



Figura 6: Pó fino resultante após peneiramento. Fonte: Próprio autor

3.3 Tratamentos térmicos em pó de *Dregs*

Visando estudar as transformações de fases que podem ocorrer no material com a temperatura, o pó de *Dregs* foi submetido a diferentes temperaturas, as quais foram definidas a partir da análise térmica do material. A partir do pó seco (durante 24 horas a 100° C), foram preparados pós tratados termicamente a 300, 500, 750 e 800 °C.

O tratamento térmico foi realizado em forno resistivo (Figura 7) da EDG Equipamentos, usando uma rampa de 5° C/min, até atingir a temperatura desejada e mantendo o material nesta temperatura por 1 hora para as temperaturas de 300 e 500 °C e por 2 horas para as temperaturas de 750 e 800° C. Em seguida, o material foi retirado do forno e mantido na temperatura ambiente.

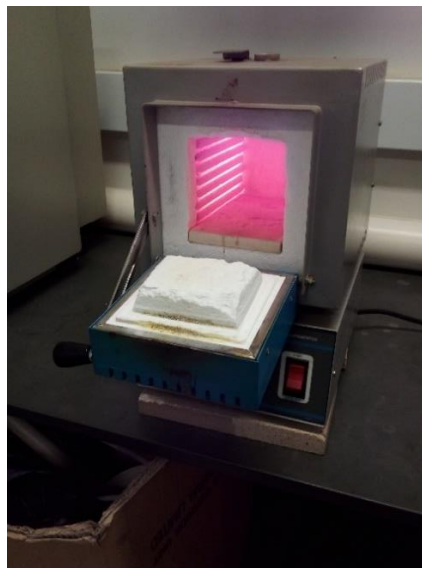


Figura 7: Forno resistivo utilizado nos tratamentos térmicos. Fonte: Próprio autor

3.4 Preparação de corpos de prova para ensaios mecânicos

Foram confeccionados corpos de prova cilíndricos, de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura (Figura 9), de argamassas compostas de areia média, granulometria de 1,2 a 0,42 mm, cimento CP II-F-32 da marca CSN, produzidos a partir de silicatos de cálcio, alumínio e ferro, sulfato de cálcio, *filler* carbonático⁴¹, água e resíduo *Dregs*. Para os ensaios com adição de resíduo à argamassa, a quantidade de areia e cimento foi fixada e a de resíduo variada. Para os ensaios com substituição de cimento pelo resíduo, a quantidade de areia foi fixada e a de cimento e resíduo variada.



Figura 8: Corpos de prova cilíndricos após desmoldagem. Fonte: Próprio autor

A proporção de água em função do cimento (fator água cimento), foi estabelecida e fixada em 0,7 para todas as amostras, ou seja, para cada grama de cimento adicionado, foram adicionadas 0,7 grama de água.

Foram realizados testes com a substituição parcial de cimento por resíduo *Dregs* seco a 100° C por 24 horas, identificados pela letra S, e testes com a adição de resíduo, identificados pela letra A.

As proporções dos componentes da mistura são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Proporções de areia, cimento, água e resíduo para cada conjunto de amostras. Fonte: Próprio autor

Amostra	Areia (g)	Cimento (g)	Água (g)	Resíduos (g)
Referência	1.500	375,00	262,50	0
S1 (5%)	1.500	356,25	249,37	18,75
S2 (10%)	1.500	337,50	236,25	37,50
S3 (20%)	1.500	300,00	210,00	75,00
S4 (40%)	1.500	225,00	157,50	150,00
A1 (5%)	1.500	375,00	262,50	18,75
A2 (10%)	1.500	375,00	262,50	37,50
A3 (20%)	1.500	375,00	262,50	75,00
A4 (40)	1.500	375,00	262,50	150,00

A preparação da argamassa (Figura 9) foi realizada de maneira manual, após a pesagem de todos os materiais a serem misturados em uma balança com precisão de 0,1 grama.



Figura 9: Argamassa obtida por meio de mistura manual dos constituintes. Fonte: Próprio autor

Os corpos de prova foram moldados imediatamente após a argamassa ser preparada, desmoldados após 24 horas e imediatamente iniciado o processo de cura. A cura é o procedimento adotado para impedir que a água presente na mistura evapore rapidamente, visto que a água é essencial para evitar fissuras e proporcionar as reações necessárias para a aquisição da resistência final prevista.

Foi aplicado vaselina industrial como desmoldante na parede interna do molde de PVC e aguardado o intervalo de cinco minutos para que pudesse escorrer qualquer excesso de vaselina. Após esse período, foram distribuídas três camadas de argamassa, sendo aplicados 30 golpes com soquete manual após o lançamento de cada uma das camadas. Após a adição e compactação da terceira e última camada foi realizado o arrasamento do topo, a fim de nivelar o topo de todos os corpos de prova de maneira uniforme e padronizada.

De acordo com a já citada NBR 5738,⁴² após a moldagem, os corpos de prova foram cobertos com material não reativo e não absorvente, com a finalidade de evitar a perda de água do concreto. Nesse estudo, os corpos de prova foram cobertos por uma lona plástica e, após o período de 24 horas, foram desenformados (Figura 11),

de acordo com o previsto para corpos de prova cilíndricos e submergidos em recipientes de água saturada com cal. Os corpos de prova receberam marcações para identificar de qual conjunto de amostra pertenciam.

De acordo com a NBR 5738:1994⁴², existem três opções de processo de cura previstos, tendo todas a mesma função de preservação da umidade necessária:

- 1) Os corpos-de-prova devem ser conservados imersos em água saturada de cal; ou
- 2) Os corpos-de-prova devem permanecer em câmara úmida que apresente, no mínimo, 95% de umidade relativa do ar, atingindo toda a sua superfície livre; ou
- 3) Os corpos-de-prova devem permanecer enterrados em areia completamente saturada de água.

Em qualquer dos casos, a temperatura deve ser de 23 ± 2 °C até o momento do ensaio.⁴²

Quanto a cura, tanto os corpos de prova que foram submetidos a testes de absorção de água quanto aos que foram submetidos a teste de resistência mecânica à compressão, foi realizada a cura com o método 2: cura em câmara úmida.



(a)



(b)

Figura 10: Corpos de prova prontos para serem desmoldados (a) e imediatamente após a desmoldagem (b). Fonte: Próprio autor

Os corpos de prova foram curados em uma câmara de cura (Figura 11) com umidade e temperatura controladas, até completarem a idade de 28 dias, seguindo então para o rompimento em prensa hidráulica, conforme Figura 12.



Figura 11: Corpos de prova devidamente organizados e identificados para o processo de cura. Fonte: Próprio autor



Figura 12: Corpos de prova devidamente identificados, durante (esquerda) e após (direita) processo de rompimento para ensaio a compressão. Fonte: Próprio autor

3.5 Propriedades térmicas

Amostra de pó de *Dregs* foi analisada pelas técnicas TG/DSC. Para tanto, foi utilizado um Analisador térmico TG/DSC da TA Instruments, modelo Q600 SDT, para análise entre as temperaturas ambiente e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e em atmosfera de nitrogênio.

3.6 Propriedades estruturais

Para identificar os elementos químicos existentes no *Dregs*, utilizou-se a técnica EDS. A técnica é acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) que permitiu também obter imagens com amplificação de até 10 mil vezes. A análise foi realizada em equipamento da Carl Zeiss, modelo EVO-LS15, por meio de detector de feixe secundário,

A técnica de DRX foi utilizada para identificar as principais fases cristalinas presentes nas amostras de *Dregs* em diferentes tratamentos térmicos. Os difratogramas foram coletados em um difratômetro Shimadzu, modelo Ultima IV (Figura 13), utilizando radiação Cu-K α , em temperatura ambiente, em um intervalo entre os ângulos de Bragg (2θ) de 20 a 80°, em varredura contínua (2°/min), na configuração Bragg-Bretano, com fenda de 10 mm e DS de 1°. Esse intervalo foi escolhido pois não foram identificados picos antes de 20° e nem após 80°.



Figura 13: Difratômetro Shimadzu, modelo Ultima IV. Fonte: Próprio autor

Os difratogramas foram analisados por meio do método de refinamento de Rietveld. O refinamento envolve ajuste de um difratograma experimental com um calculado, que é gerado de parâmetros estruturais, usando o pacote de programas computacionais GSAS (*General Structure Analysis System*). Os parâmetros estruturais usados neste trabalho, para cada fase observada, foram obtidos na base de dados ICSD (*Crystal Structure Database*), disponibilizada pelo CNPq.

Para análise de absorção na região do infravermelho, foram preparadas pastas de cimento Portland e pasta de cimento Portland com 5% de *Dregs*. Para tanto, utilizou-se o fator água/cimento de 0,7, ou seja, para cada grama de cimento

adicionado, foram adicionadas 0,7 grama de água. As pastas obtidas foram colocadas em moldes metálicos, de 10 mm de diâmetro interno e 2 mm de espessura, e o conjunto foi mantido em uma cabine com temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ \text{C}$) e umidade próxima a 100% durante 28 dias. Após este período, as amostras foram trituradas para se obter um pó fino que possibilitasse a confecção de pastilhas KBr necessárias para a realização da análise. Foram preparadas pastilhas de KBr contendo pó de cimento Portland puro e pós das duas pastas curadas (uma com e outra sem adição de 5% de pós de *Dregs*), usando uma proporção de 2 mg de pó de amostra para 140 mg de KBr.

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro FTIR da Nicolet, modelo NEXUS 670, na região entre 400 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

3.7 Propriedade mecânica

Os testes mecânicos foram realizados em uma máquina universal de ensaios, marca EMIC, modelo DL30000M, com célula de força de 300kN, seguindo a norma NBR 7215:1991.⁴³

3.8 Propriedade de absorção de água

Para este estudo foram utilizadas argamassas com composição de 5 e 10% para adição e substituição de cimento Portland. A definição de se estudar somente estas composições com 5 e 10% foi em função dos ensaios mecânicos realizados, as quais apresentaram valores de resistência à compressão igual estatisticamente a amostra controle. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma NBR 9778:1987.⁴⁴

A preparação da argamassa, dos corpos de prova e a sua conseqüente cura seguiu a mesma metodologia utilizada na preparação de corpos de prova para os testes mecânicos informado no item anterior deste capítulo.

Para cada amostra, foram preparados 3 corpos de prova cilíndricos de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura. Os corpos foram mantidos por 28 dias em uma cabine com umidade e temperatura controlada para tomarem cura. Após este período, os corpos foram pesados e, em seguida, foram colocados em estufa, figura 14, (105 ± 5) °C por 24 horas para secagem. Posteriormente, os corpos foram novamente pesados após atingirem a temperatura ambiente e, em seguida, imergidos em água em temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ \text{C}$), por um período de 24 horas, visando a sua completa

saturação de água. Após esse período os corpos de prova tiveram sua superfície enxugadas com papel absorvente e foram imediatamente pesados.



Figura 14: Estufa utilizada na secagem dos corpos de prova. Fonte: Próprio autor

A absorção de água foi calculada subtraindo a massa inicial dos corpos prova após serem secos em estufa e resfriados a temperatura ambiente (m_i), da massa total aferida após o processo de saturação em água (m_s). Em percentagem, a absorção de água foi determinada segundo a equação abaixo,

$$A_{\text{água}} = \left(\frac{m_s - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

3.9 Análise estatística

Os dados obtidos nos ensaios de resistência à compressão e de absorção de água, foram submetidos a análise estatística usando o programa SigmaPlot (Systac.Inc, San Jose, CA-USA), versão 12.0. Estes dados mostraram uma distribuição normal (teste de normalidade Shapiro-Wilk) e homogênea, os quais foram submetidos a One Way ANOVA, seguido pelo teste de Fisher para comparar diferentes grupos. O nível de significância foi definido em $p < 0,05$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos serão apresentados de acordo com os ensaios realizados.

4.1 Propriedades térmicas do *Dregs*

A Figura 15 apresenta as curvas de fluxo de Calor e perda de Massa em percentagem (vermelha), para o pó *Dregs* sem qualquer tratamento térmico, na região entre 50 e 1.000°C.

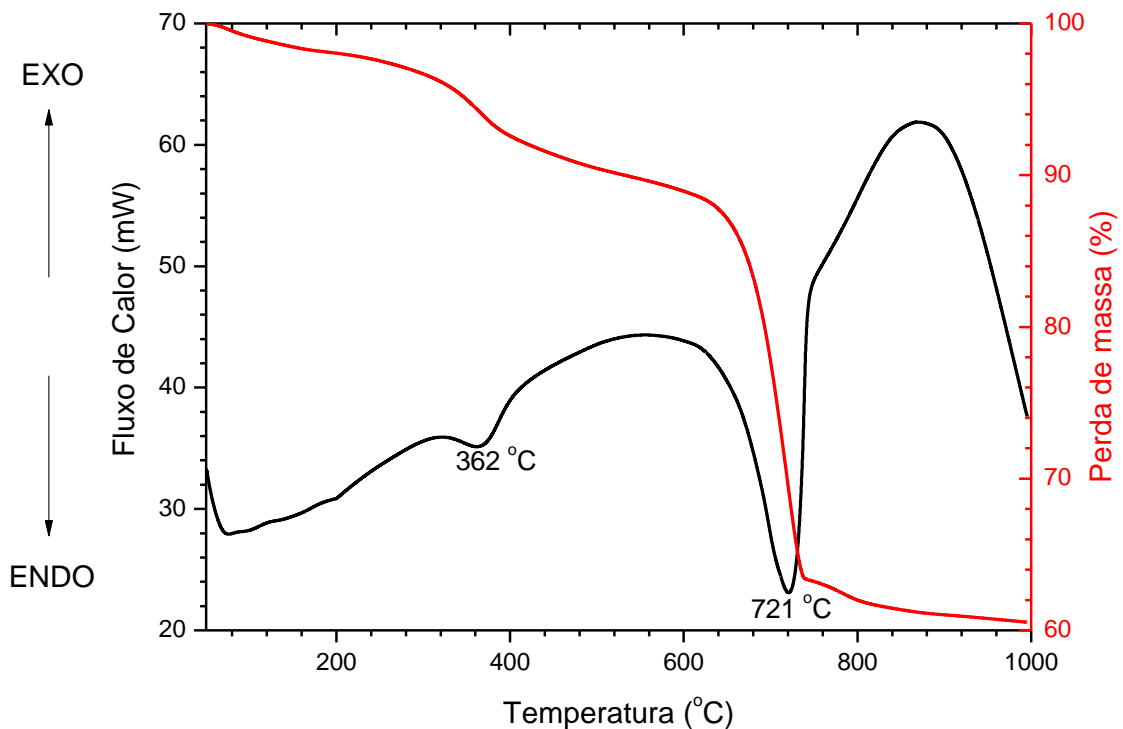


Figura 15: Curvas térmicas do fluxo de calor, em mW, e perda de massa, em porcentagem. Fonte: Próprio autor

Na curva fluxo de calor observa-se dois eventos endotérmicos principais ocorrendo, um em 362 e outro em 721 °C. A curva perda de massa pode ser dividida em três regiões, 50-200 °C, 200-600 °C e 600-1000 °C. A perda de massa na primeira região é de aproximadamente 2% que é devido a evaporação de água presente na amostra *Dregs*.

Na segunda região, a perda de massa observada é da ordem de 10% e corresponde ao processo endotérmico observado na curva do fluxo de calor, que por sua vez pode estar associado a degradação de algum solvente utilizado no processo de fabricação da celulose. Esta afirmação foi baseada em medidas realizadas em um analisador térmico DSC da TA Instruments, modelo DSC-25, usando método que

permite verificar se o processo endotérmico observado se trata ou não de degradação de algum composto existente no pó de *Dregs*. O método em questão é realizado com a análise da subida-descida-subida, de forma que eventos térmicos relacionados a degradação não seriam observados na descida e na segunda subida. O processo endotérmico em 362 °C não foi observado na descida e na segunda subida, indicando que se trata mesmo de uma degradação de algum composto existente na amostra. Na terceira região, observa-se uma perda de massa de 24% que corresponde ao processo endotérmico observado em 721 °C. Este processo deve estar relacionado a decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), liberando CO_2 e formando CaO .¹⁸ Como veremos mais adiante, os dados de DRX permitiram confirmar esta suposição.

4.2 Propriedades Estruturais do *Dregs*

A Figura 16 ilustra uma imagem obtida por MEV, usando uma magnificação de 10.000x. Nesta imagem é possível observar a presença de grãos cúbicos, de variadas dimensões. A amostra utilizada nesta análise foi antes triturada, mas o pó não foi passado na peneira com abertura de 53 μm , tendo sido apenas seca durante 24 horas em estufa.

Duas regiões foram selecionadas desta imagem para a análise de EDS: região total da imagem (Região 1) e uma pequena região centrada no maior grão cúbico observado (Região 2). Os espectros obtidos desta análise estão apresentados na Figura 17.

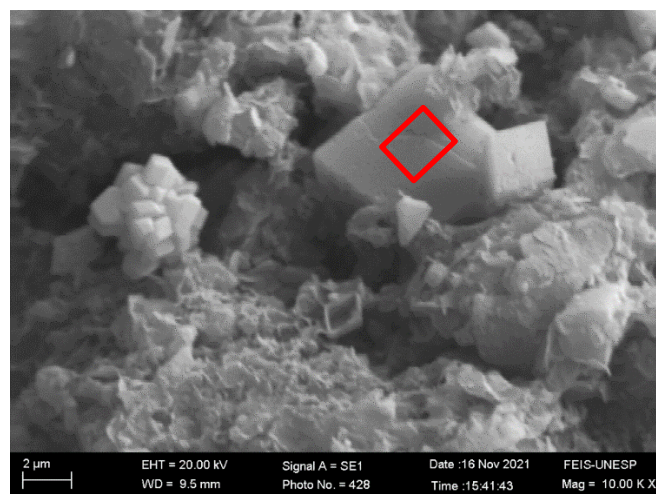


Figura 16: Imagem de MEV com magnificação de 10K vezes, do pó de *Dregs* seco. A região destacada em vermelho refere-se aos dados EDS da Região 2. Fonte: Próprio autor

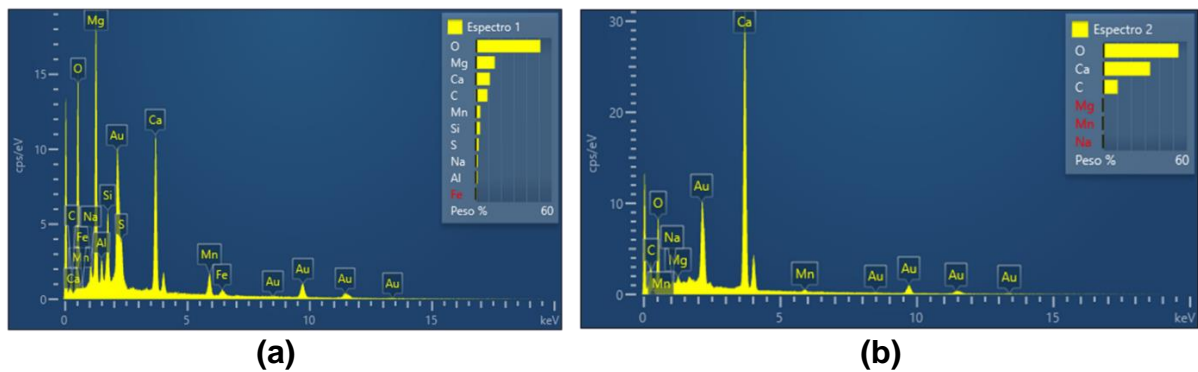


Figura 17: Espectros EDS de amostra de Dregs seco relativos às regiões 1 (a) e 2 (b) selecionadas.
Fonte: Próprio autor

A Tabela 7 apresenta os elementos identificados em cada uma das duas regiões mencionadas anteriormente associadas à amostra sem tratamento térmico e aquela tratada a 750° C. Além disso são apresentados dados obtidos da literatura. Observe que no grão cúbico, concentra-se os elementos carbono, oxigênio e cálcio, indicando que o cálcio provavelmente encontra-se na forma de carbonato de cálcio, o que corrobora com a suposição anterior da análise dos dados térmicos discutidos anteriormente, mais especificamente no evento térmico observado em 721 °C.

Tabela 7: Análise de EDS de espectro selecionado de amostra de *Dregs* seco e tratado à 750° C, comparados com literatura. Fonte: Próprio autor

Elemento	Percentagem em peso			
	Região 1	Região 2	Tratado a 750° C	TORRES ¹⁸
Carbono (C)	9,27	10,48	-	-
Oxigênio (O)	51,13	53,96	49,00	-
Sódio (Na)	1,72	0,56	1,21	3,64
Magnésio (Mg)	15,15	0,67	6,47	3,14
Alumínio (Al)	1,40	-	0,52	0,74
Silício (Si)	3,39	-	1,27	6,67
Enxofre (S)	2,33	-	1,22	6,44
Cálcio (Ca)	11,15	33,68	37,64	68,85
Manganês (Mn)	3,62	0,65	2,03	-
Ferro (Fe)	0,85	-	0,64	3,27
Potássio (KO)	-	-	-	0,91
Titânio (Ti)	-	-	-	0,18
Cloro (Cl)	-	-	-	0,39
Outros	-	-	-	5,78
TOTAL	100	100	100	100

Esta suposição inicial foi posteriormente confirmada com análise de DRX, como será apresentado mais adiante neste capítulo. Os elementos sódio e enxofre são provenientes do hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) que são usados no processo de fabricação da celulose.

O pó tratado a 750 °C também foi analisado por EDS e não foi detectada nesta amostra o elemento carbono (Tabela 7), tendo como principais elementos o oxigênio, cálcio e magnésio. A maioria dos elementos observados no resíduo *Dregs* foi também observado por outros autores, em diferentes quantidades percentuais em peso.¹⁸ A diferença observada é esperada visto que na avaliação da percentagem em peso não foi considerado os elementos oxigênio e carbono. Além disso, a procedência da madeira e diferenças no processo industrial utilizado na produção da celulose interferem nesta avaliação.

A Figura 18 mostra os difratogramas obtidos por DRX das amostras em pó tratadas a 100, 300, 500, 750 e 800 °C. Estes difratogramas foram comparados com padrões de difração de carbonatos e óxidos dos principais elementos observados no EDS, que são Mg, Ca, Mn e Si (ver Tabela 7).

Como resultado, nos difratogramas das amostras tratadas até 500 °C foram observados somente picos de difração do carbonato de cálcio (CaCO₃) de estrutura cristalina trigonal. Por outro lado, nos difratogramas das amostras tratadas a 750 e 800 °C foram observados picos do CaO e do MgO ambos cúbicos. Assim, o evento endotérmico observado a 721 °C do DSC (Figura 15) corresponde de fato à calcinação do carbonato de cálcio.

A literatura permite traçar um paralelo, onde de fato é possível confirmar a presença do Carbonato de Cálcio nos picos mencionados, além de outros elementos químicos que não foram identificados em nossa análise. Este mesmo resultado foi observado por Torres, et al.¹⁸ ao analisar difratogramas obtidos com *Dregs* secos a 100 °C por 24 h.

Os difratogramas das amostras de *Dregs* tratadas a 100 e 750 °C foram submetidos a um refinamento por Rietveld que permitiu além de confirmar as fases existentes no *Dregs*, determinar os parâmetros de rede destas fases citadas anteriormente. Na Figura 18 são apresentados os difratogramas de DRX utilizando os padrões ICSD no. 73446 do CaCO₃, no. 19755 do MgO e no. 51409 do CaO. Na Figura 19 são apresentados os resultados do refinamento utilizando os mesmos padrões anteriormente citados.

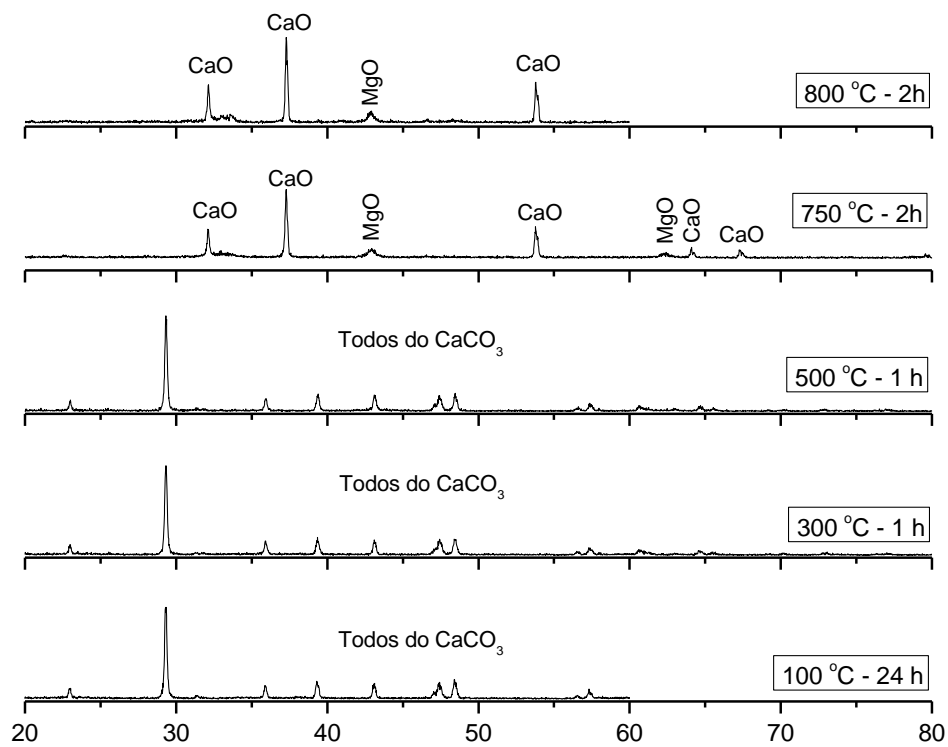


Figura 18: Difratomogramas de DRX de pós de Dregs tratados a 100, 300, 500, 750 e 800 °C. Fonte: Próprio autor

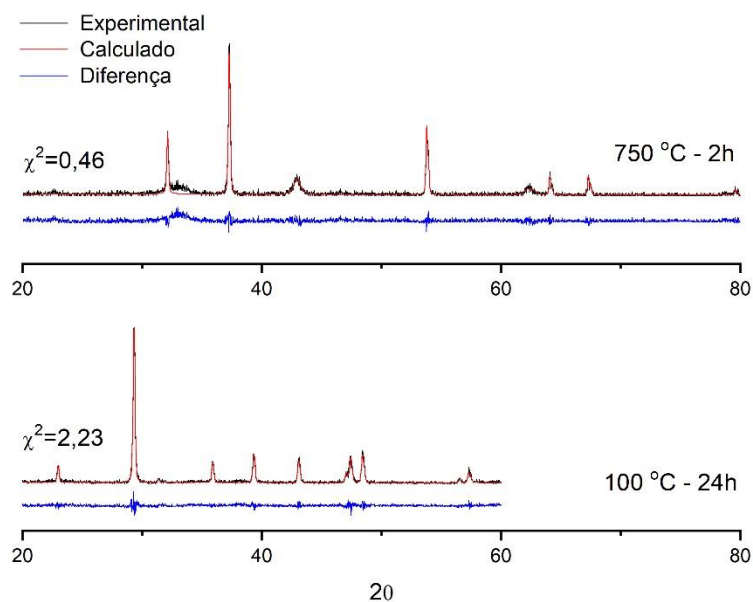


Figura 19: Refinamento Rietveld dos difratogramas de Dregs tratados a 100 e 750 °C. A linha azul corresponde à diferença entre o difratograma calculado e experimental. Fonte: Próprio autor

Os parâmetros de rede das fases cristalinas do CaCO_3 , MgO e CaO observadas estão apresentados na Tabela 8. Observe que a fração em percentual em

peso da fase cristalina do óxido de cálcio é predominante no pó *Dregs* tratado a 750 °C.

Como nos dados obtidos com análise de EDS para a região 1 do *Dregs* seco mostra uma percentagem em peso maior de Mg do que de Ca, é um indicativo que na temperatura de 100 °C, o óxido de magnésio provavelmente deve estar na fase amorfa, visto que nenhum pico de difração do óxido ou carbonato de magnésio foi observado nos dados de DRX. Este fato é esperado, visto que a cristalização do óxido de magnésio ocorre aproximadamente em 500 °C.

Estes resultados estão em consonância com o que foi observado na análise por EDS. Além disso, explica o processo endotérmico observado em 721 °C na curva fluxo de calor discutido anteriormente.

Tabela 8: Parâmetros de rede das fases observadas no pó de *Dregs*. Fonte: Próprio autor

T (°C)	Tempo (h)	Parâmetro de rede Å	Volume da célula Å ³	Fração em peso (%)		
				CaCO ₃	CaO	MgO
100	24	a=b=4,9918 e c=17,077 $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$	368,5	100		
750	2	a=b=c=4,8108 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	111,34		82	
		a=b=c=4,213 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	74,78			18

A figura 20 mostra os espectros de absorção no infravermelho do pó de cimento Portland (CP), pasta de CP e da pasta de CP com *Dregs*.

Os principais produtos de hidratação do CP são: silicato de cálcio hidratado (CSH), fase amorfa responsável pela propriedade mecânica do cimento; o hidróxido de cálcio (CH) que dá a alcalinidade do cimento; carbonato de cálcio (CaCO₃), que vem da reação com CO₂ da atmosfera ambiente.

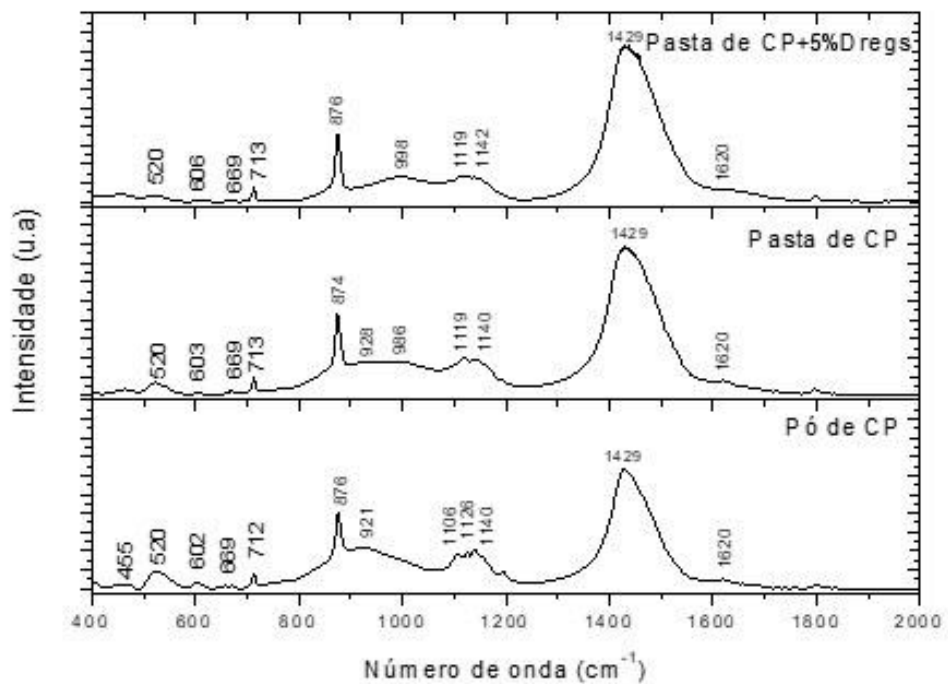


Figura 20: Espectros de FTIR de pó de cimento Portland, pasta de cimento e pasta de cimento com adição de Dregs. Fonte: Próprio autor

O carbonato de cálcio, tem quatro bandas características⁴⁵:

- 700 cm^{-1} da vibração *in-plane bending* (ν_4);
- 870 cm^{-1} associada à vibração *out-of-plane bending* (ν_2);
- 1080 cm^{-1} associada à vibração *symmetric stretch* do íon carbonato CO_3^{2-} (ν_1);
- 1400 cm^{-1} associada à vibração *asymmetric stretch* do íon carbonato CO_3^{2-} (ν_1).

Nos espectros acima, as bandas de absorção associadas à calcita aparecem em 713, 876 e 1429 cm^{-1} . A banda em 1080 cm^{-1} não é observada visto que se sobrepõem as bandas dos sulfatos que aparecem entre 1050 e 1250 cm^{-1} . A calcita é formada devido a reação com CO_2 da atmosfera. Nenhuma alteração destas bandas (alargamento ou intensidade) é observada quando se compara os três espectros.

As bandas dos sulfatos estão localizadas em 1118, 670 e 602 cm^{-1} .⁴⁶ A primeira banda é atribuída à vibração *S-O stretching* no SO_4^{2-} , que no pó de CP aparece entre 1105-1145 cm^{-1} . No espectro do pó de cimento observamos, quatro bandas estreitas na região entre de 1050 e 1250 cm^{-1} e que, nos espectros dos cimentos hidratados, estas bandas foram reduzidas em duas bandas localizadas a 1110 e 1140 cm^{-1} .⁴² O desaparecimento de duas bandas indica que, no processo de hidratação do CP, o gesso reagiu para gerar as fases etringita e monossulfatos. Por outro lado, as bandas em 602 e 669 cm^{-1} diminuem de intensidade, mas não desaparecem. A banda em 669

cm^{-1} é atribuída à vibração Si–O–Si/ Si–O–Al no CSH e a banda em 602 cm^{-1} à vibração S–O bending do SO_4^{2-} .⁴⁷ Desta forma, provavelmente nem todo sulfato do gesso reagiu durante a hidratação devido à presença ainda da banda em 602 cm^{-1} e a formação do produto CSH no processo de hidratação que mantém ainda a banda em 669 cm^{-1} .

As bandas associadas aos silicatos estão na região entre 800 e 1200 cm^{-1} , com centro em 960 cm^{-1} , atribuída à vibração Si–O *asym stretching* (ν_3) das espécies Q1 e Q2 do CSH (Silicato de cálcio hidratado).⁴⁸ Esta banda se alarga com a hidratação.⁴² Este comportamento pode ser observado nos espectros acima das amostras hidratadas. É possível afirmar que no pó de cimento Portland esta banda é devido ao C3S e C2S e é observada em 917 cm^{-1} .⁴⁹ Na pasta, se observa um deslocamento do centro desta banda para maior frequência, entre 954 - 965 cm^{-1} . Este deslocamento indica a polimerização das unidades SiO_4^{2-} , com a formação da fase CSH devido a hidratação. Aqui, esta banda é observada em 921 cm^{-1} e o seu deslocamento faz com que a mesma fique sobreposta à banda centrada em 998 cm^{-1} na pasta com *Dregs*. Além disso, as bandas localizadas em 453 e 522 cm^{-1} são atribuídas às vibrações Si–O *in-plane bending* (ν_2) e *out-of-plane bending* (ν_2).⁴² Observe nos espectros das pastas que com a hidratação estas duas bandas diminuem de intensidade e se alargam.

Por fim, bandas de absorção localizadas em 3640 e 1640 cm^{-1} são atribuídas à vibração O–H *stretching* do CH (Portlandite) e à vibração *bending* da água em sulfatos, respectivamente.⁴⁴ Embora os espectros acima não mostram a região acima de 2000 cm^{-1} , não observamos a banda localizada em 3640 cm^{-1} . Por outro lado, embora com baixa intensidade, a outra banda é observada nos espectros acima, localizada em 1620 cm^{-1} .

4.3 Propriedades mecânicas

Os resultados da análise da resistência à compressão estão apresentados nas Figuras 21, das quais é possível observar o comportamento da resistência à compressão nas condições de adição de pó de *Dregs* na composição da argamassa e na substituição parcial do CP por pó de *Dregs*, respectivamente.

Estatisticamente não há diferença entre os valores da resistência à compressão para os corpos de prova com 5 a 20% nos grupos adição e de 5 e 10% nos grupos substituição, quando comparados com o grupo controle (referência).

De acordo com o encontrado na literatura, a substituição em até 10% de cimento por *Dregs* não causa significativa redução nos valores de resistência mecânica à compressão.^{18,24} A diferença nos valores das resistências à compressão observada neste trabalho (7,98 MPa) com aqueles valores obtidos por Martínez-Lage, et al.¹⁸ (47,30 MPa) na argamassa com substituição de 10%, é devido ao tipo de cimento utilizado pelo autor citado (CEM-I 52.5 N/SR), cimento constituído de mais de 95% de clínquer, além das dimensões físicas dos corpos de prova ensaiados (5x10cm e 15x30cm respectivamente). O cimento CEM-I 52.5 N/SR é usualmente conhecido por sua elevada resistência, tanto inicial, com resistências superiores a 30 MPa em apenas 2 dias, quanto final, chegando a mais de 50 MPa ao final de 28 dias.

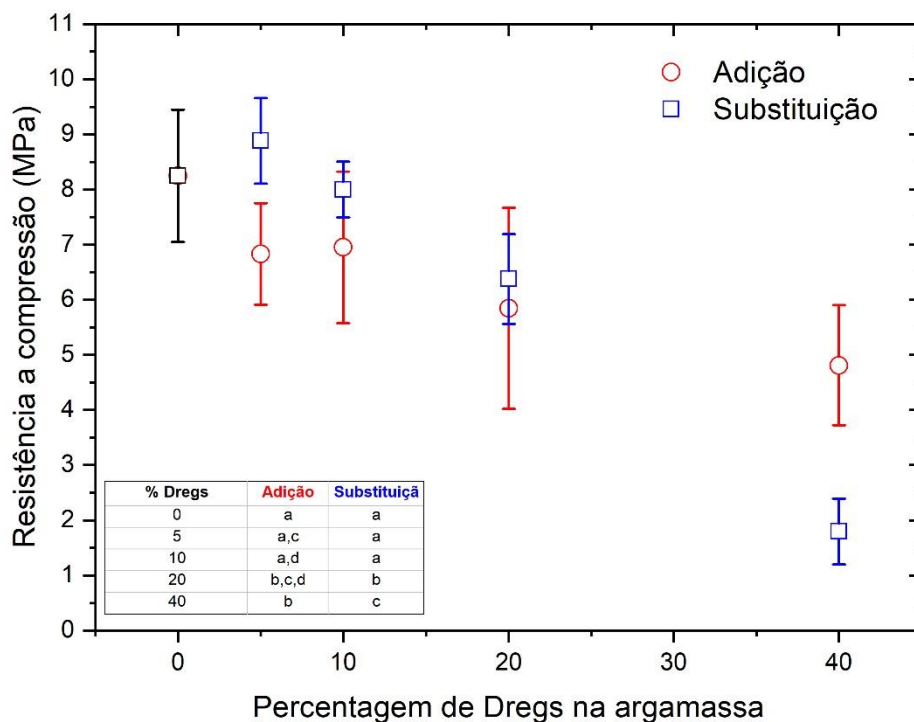


Figura 21: Comportamento da resistência a compressão dos corpos de prova com adição e substituição parcial de cimento Portland por *Dregs*. A tabela indica os resultados estatísticos. Fonte: Próprio autor

Em adições e/ou substituições superiores a 10%, é possível observar uma diminuição contínua da resistência mecânica à compressão. Esse efeito é mais

evidenciado nas substituições do que nas adições. Isso pode ser explicado, pelo fato de o *Dregs* não ser um material pozolânico, e, portanto, mesmo após o resíduo ser finamente processado, ele não possui capacidade de após hidratado, reagir com a água e formar materiais cimentícios. Portanto, ao se adicionar resíduo, a quantidade de cimento é mantida e a queda da resistência mecânica à compressão é diminuída, mesmo em adições de 40%. Porém ao se realizar substituição parcial, a quantidade de cimento retirada da argamassa e substituída por *Dregs*, faz com que essa capacidade de reação e formação de material cimentício seja enormemente afetada, principalmente em substituições maiores, como as de 40%.

4.4 Propriedade de absorção de água

Os resultados obtidos no estudo de absorção de água estão resumidos na Tabela 9. Os corpos de prova identificados como P1 são os de referência, ou seja, sem nenhuma adição de resíduo *Dregs*. Os identificados como P2, são os corpos de prova que tiveram 5% de adição de *Dregs* em relação a massa de cimento Portland e, os identificados com P3, são os corpos de prova que tiveram 10% de adição de *Dregs* em relação a massa de cimento. Os corpos de prova identificados como P4 tiveram 5% de substituição em massa de cimento por *Dregs*, e os P5 tiveram 10% da mesma substituição.

É possível observar que os grupos correspondentes à substituição (P4 e P5) e adição (P3), apresentaram menores valores de absorção de água quando comparados ao grupo de controle (P1). Além disso, os grupos correspondentes à substituição (P4 e P5), apresentaram a menor absorção entre todos os grupos ensaiados nesse trabalho. É provável que, nestes três grupos, o *Dregs* atuou com *filler*, diminuindo os espaços vazios (poros) no corpo de prova. Além disso, não melhoram a resistência na mesma proporção que melhoram a absorção pois não tem atividade pozolânica.

De acordo com a literatura, trabalhos que utilizaram *Dregs* e cinza volante de biomassa na confecção de argamassas geopoliméricas,²⁴ foi possível observar que a substituição de 10% de *Dregs* de fato torna corpos de prova de concreto mais impermeáveis do que corpos de prova de concreto tradicionais. Isso provavelmente acontece pela selagem dos poros do concreto, de tal forma que a rede de capilaridade fique menos interligada. No entanto, foi observado na literatura que com 20% de

substituição, os corpos de prova foram menos impermeáveis que o tradicional. Esse ensaio com 20% de substituição não chegou a ser realizado em nosso estudo.²⁴

Tabela 9: Absorção de água pelos corpos de prova testados, sendo m_i e m_s , respectivamente, a massa do CP seco e saturado de água, e $A_{\text{água}}$ o valor do parâmetro absorção de água. Fonte: Próprio autor

% Dregs	Código	m_i (g)	M_s (g)	$A_{\text{água}}$ (%)	Média (%)
0%	P1-1	489,0	536,1	9,63	9,59 ± 0,21 ^a
	P1-2	491,2	539,2	9,77	
	P1-3	494,5	540,8	9,36	
5% adição	P2-1	496,5	547,8	10,33	10,27 ± 0,07 ^b
	P2-2	502,3	553,9	10,27	
	P2-3	490,6	540,6	10,19	
10% adição	P3-1	505,0	550,2	8,95	9,04 ± 0,08 ^c
	P3-2	504,3	550,0	9,06	
	P3-3	500,6	546,2	9,11	
5% substituição	P4-1	518,8	563,1	8,54	7,87 ± 0,59 ^{d,f}
	P4-2	532,9	573,4	7,60	
	P4-3	525,3	564,5	7,46	
10% substituição	P5-1	530,4	570,5	7,56	7,51 ± 0,07 ^{d,f}
	P5-2	528,5	568,4	7,55	
	P5-3	527,5	566,7	7,43	

Letras minúsculas iguais, informadas após as médias, indicam que não há diferença estatisticamente significativa.

5. CONCLUSÕES

O propósito inicial deste trabalho foi analisar física e quimicamente o *Dregs*, resíduo proveniente do processamento da indústria de celulose.

A caracterização química e física do *Dregs* demonstrou que o resíduo é composto majoritariamente de Carbonato de Cálcio (CaCO_3), quando em sua forma natural, ou seja, recebido pela indústria e apenas seco para remoção da água superficial presente.

Em tratamentos térmicos realizados até a faixa de 500 °C, não há alteração da composição do resíduo. É possível observar que após tratamentos realizados nessa faixa de temperatura, a fase cristalina do carbonato de cálcio continua presente e o elemento Ca sendo majoritário em relação a percentagem em peso.

Em tratamentos térmicos realizados a partir de 750 °C, fazem com que ocorra a descarbonatação do *Dregs*, transformando o carbonato de cálcio (CaCO_3) em óxido de cálcio (CaO) e liberando dióxido de carbono (CO_2), além de favorecer a cristalização do óxido de magnésio.

Há um grande potencial para a utilização desse material tanto na adição como na substituição parcial do cimento em argamassas cimentícias. Em adições, ou substituições, de até 10% de resíduo em argamassas cimentícias, não altera a resistência mecânica à compressão dos corpos de prova. Além disso, observa-se uma diminuição na absorção de água para o caso de adição de 10% de *Dregs* e de 5 e 10% para o caso de substituição.

De acordo com a NBR 13281, substituições de até 20% e adições de até 40% de *Dregs* satisfazem a classe de uso AAE5 em relação a classe de resistência à compressão da argamassa, para assentamento de alvenaria com função estrutural.

Por sua vez a substituição de 40% satisfaz o requisito de pelo menos 1,5 MPa de resistência à compressão, permitindo seu uso em alvenarias de vedação, ou seja, sem função estrutural.

Desse modo, no que diz respeito a resistência mecânica à compressão, todas as argamassas estudadas nesse trabalho podem ser de fato aplicadas de acordo com as normas regulatórias vigentes, inclusive aquelas com índices de adição ou substituição de 40%.

TRABALHOS FUTUROS

Em continuidade a este trabalho, com argamassa contendo *Dregs*, propõe-se inicialmente investigar:

- o processo de hidratação de diferentes argamassas contendo *Dregs*;
- a influência do fator água/cimento na resistência à compressão;
- a influência do tempo de cura nas propriedades da argamassa, principalmente na resistência à compressão e absorção de água;
- a aderência da argamassa com diferentes composições;
- o comportamento da argamassa em condições de incêndio;
- a influência do *Dregs* em ensaios de envelhecimento e degradação de argamassas.

REFERÊNCIAS

1. Lei 12.305/2010 – Política Nacional dos Resíduos Sólidos, Brasília, 2010.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro. 2004.
3. Ribeiro, A. P. (2010) Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), São Paulo – SP, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, 142p.
4. IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. Relatório anual 2022. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2022-compactado.pdf>>. Acesso em: 02/06/2022.
5. Haile, A., Gelebo, G.G., Tesfaye, T., Mengie, W., Mebrate, M.A., Abuhay, A., Limeneh, 103 D.Y. (2021) Pulp and paper mill wastes: utilizations and prospects for high value-added biomaterials. *Bioresources and Bioprocessing*, Vol. 8: p. 1-22.
6. Rodrigues, L.R., Junkes, J.A., Savazzini-Reis A., Louzada, D.M., Sagrillo, V.P.D. (2021) Potential use of Kraft pulp mill and flat glass cutting wastes in red ceramic products. *Ceramics International*, Vol. 47: p. 17971-17979.
7. Branco, S. B., Influência da adição de resíduo sólido alcalino da indústria de papel e celulose (dregs) nos atributos químicos do solo e na lixiviação de compostos fenólicos. 2011. 57 f. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo), Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC, 2011.
8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por imersão - Índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro. 1987.
9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13529: Revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas. Rio de Janeiro. 1995.
10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13281: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Requisitos. Rio de Janeiro. 2005.
11. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15812: Alvenaria estrutural - Blocos cerâmicos. Parte 1: Projetos. Rio de Janeiro. 2010.
12. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13281: Argamassas inorgânicas – requisitos e métodos de ensaios. Rio de Janeiro. 2023.
13. Mackay, J., Basham, K. (2004) Automatic Self-Leveling Floor Underlayments. *Concrete International*.

-
14. Li, V. C., Chui, C. H. (2000) Flexible Mortars for Internal and External Walls. Cement and Concrete Research.
15. Farias Filho, J., Menzes, R., Ferreira, H., Santana, L., Neves, G. (2011) Durability study of alternative mortars containing wastes. *Cerâmica*.
16. Silva, K., Elói, F., Carvalho, J., Peixoto, R., Silva, G. (2023) Development of alkali-activated mortar from iron ore tailings. *IBRACON Structures and Materials Journal*.
17. Bajpai, P. (2018). Biermann's handbook of pulp and paper: paper and board making. 3ª Edição. Nova York: Elsevier, 576p.
18. Haile, A., Gelebo, G.G., Tesfaye, T., Mengie, W., Mebrate, M.A., Abuhay, A., Limeneh, D.Y. (2021) *Pulp and paper mill wastes: utilizations and prospects for high value-added biomaterials. Bioresources and Bioprocessing*, Vol. 8: p. 1-22
19. Colodette, J.L., Gomes, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Viçosa: Editora UFV, 2015. 816p.
20. D'Almeida, M. L. O. et al. Composição química dos materiais lignocelulósicos. Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica, v. 2, p. 45-106, 1988.
21. Figueirêdo, L. S., 2009, Modelagem Matemática do Estado Estacionário de um Real Sistema de Caustificação em uma Fábrica de Celulose, Dissertação de Mestrado, Mestrado em Engenharia Industrial do UnilesteMG, Coronel Fabriciano, MG, Brasil.
22. Matias, D.V.S. (2012) Análise do potencial de valorização dos resíduos de licor verde da indústria de pasta de papel. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente), Portugal, Universidade de Coimbra, 69p.
23. Sukai, Y.S., David, A.N., Kana E.B.G. (2020) Recent developments in the application of kraft pulping alkaline chemicals for lignocellulosic pretreatment: Potential beneficiation of green liquor dregs waste. *Bioresource Technology*, Vol. 306: 12p.
24. Miner, R. e Upton, B. (2002) Methods for estimating greenhouse gas missions from lime kilns at Kraft pulp mills. *Energy*, Vol. 27: p. 729-738.
25. Kinnarinen, T., Golmaei, M., Jernstrom, E., Häkkinen, A. (2016) *Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills*. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 133: p. 953–964.
26. Golmaei, M., Kinnarinen, T., Jernstrom, E., Hakkinen, A. (2018) *Efficient separation of hazardous trace metals and improvement of the filtration properties of green liquor dregs by a hydrocyclone*. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 183: p. 162-171.
27. Torres, C.M.M.E., Silva, C.M., Pedroti, L.G., Fernandes, W.E.H., Ballotin, F.C., Zanuncio, A.J.V. (2020) Dregs and grits from kraft pulp mills incorporated to Portland cement clinker. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, Vol. 22: p. 851-861.

-
28. Quina, M.J.; Pinheiro, C.T. (2020) *Inorganic Waste Generated in Kraft Pulp Mills: The Transition from Landfill to Industrial Applications*. *Applied Sciences*, Vol. 10: p. 1-20.
29. Wolff, E. (2008) *O uso do lodo de estação de tratamento de água e resíduos da indústria de celulose (dregs, grits e lama de cal) na produção de cerâmica vermelha*. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Belo Horizonte - MG, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 188p.
30. Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Perämäki, P., Kuokkanen, T. (2005) *The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill*. *Chemosphere*, Vol. 61: p. 1475-1484.
31. Pedroso, C.L. (2020) *Compósitos à base de rejeito do minério de ferro, resíduo de concreto, resíduos da produção de celulose e resíduo da produção da cal*. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Curitiba - PR, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, 142p.
32. Almeida, H.C., Silveira, C.B., Ernani, P.R., Campos, M.L., Almeida, D. (2007) *Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (DREGS)*. *Química Nova*, São Paulo - SP, Vol. 30: p. 1669-1672.
33. Martínez-Lage, I., Velay-Lizancos, M., Vázquez-Burgo, P., Rivas-Fernández, M., Vázquez-Herrero, C., Ramírez-Rodríguez, A., Martín-Cano, M. (2016). *Concretes and mortars with waste paper industry: Biomass ash and dregs*. *Journal of Environmental Management*, Vol. 181: p. 863-873.
34. Santos, V.R., Cabrelon, M.D., Trichês, E.S., Quinteiro, E. (2019) *Green liquor dregs and slaker grits residues characterization of a pulp and paper mill for future application on ceramic products*. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 240: p. 118220.
35. Rodrigues, L.R., Francisco, A.C.O., Sagrillo, V.P.D., Louzada, D.M., Entringer J.M.S. (2016) *Caracterização de resíduos sólidos da indústria de celulose tipo kraft visando sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos*. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 22, Natal - RN, p. 750-760.
36. Rodrigues, L.R., Junkes, J.A., Savazzini-Reis A., Louzada, D.M., Sagrillo, V.P.D. (2021) *Potential use of Kraft pulp mill and flat glass cutting wastes in red ceramic products*. *Ceramics International*, Vol. 47: p. 17971-17979.
37. TEIXEIRA, J. R. *Utilização de resíduos sólidos alcalinos de indústrias de celulose na correção da acidez do solo*. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS, 2003.
38. Zanella, B.P., Sá, E.B., Acorinti, N.O., Trannin, I.C.B., Simões, S.J.C. (2014). *Durability of mixed mortar lining containing dregs-grits*. *American Journal of Environmental Sciences*, Vol. 10: p. 44-47.

-
39. Wolff, E., Schwabe, W.K., Conceição, S.V. (2015) *Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics*, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 96: p. 282-289.
40. Novais, R.M., Carvalheiras, J., Senff, L., Labrincha, J.A. (2018) *Upcycling unexplored dregs and biomass fly ash from the paper and pulp industry in the production of ecofriendly geopolymer mortars: A preliminary assessment*. *Construction & Building Materials*, Vol. 184: p. 464-472.
41. Descrição Geral de Cimentos Companhia Siderúrgica Nacional - CSN. Disponível em: < <https://www.csn.com.br/homepage/cimentos/>>. Acesso em: 06/03/2023.
42. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5738: Moldagem e cura de corpos de prova cilíndricos ou prismáticos de concreto. Rio de Janeiro. 1994.
43. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro. 1991.
44. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por imersão - Índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro. 1987.
45. Cai GB, Chen SF, Liu L, Jiang J, Yao HB, Xu AW, Yu SH. 1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N,N,N-tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: nucleation, transformation and crystal growth. *CrystEngComm*, 2010, 12, 234–241;
46. Nochaiya T, Sekine Y, Choopun S, Chaipanich A. Microstructure, characterizations, functionality and compressive strength of cement-based materials using zinc oxide nanoparticles as an additive. *Journal of Alloys and Compounds* 630 (2015) 1–10;
47. Lodeiro-Garcia I, Goracci G, Dolado JS, Blanco-Varela MT. Mineralogical and microstructural alterations in a portland cement paste after an accelerated decalcification process. *Cement and Concrete Research* 140 (2021) 106312.
48. Santos VHJM, Pontin D, Ponzi GGD, et al. Application of Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) coupled with multivariate regression for calcium carbonate (CaCO₃) quantification in cement. *Construction and Building Materials* 313 (2021) 125413;
49. Guo A, Sun Z, Asce M, Qi C, Sathitsuksanoh N. Hydration of Portland Cement Pastes Containing Untreated and Treated Hemp Powders. *J. Mater. Civ. Eng.*, 2020, 32(6): 04020148.